

Голуб О. Хімічна термінологія та номенклатура координаційної хімії	6
Стандритчук О., Максін В. Закономірності розподілу за температурами плавлення і кипіння простих речовин та хімічних сполук і їх зв'язок з іншими фізико-хімічними параметрами	9
Васильєва О., Бувайло О., Скелтон Б. Прямий синтез та кристалічна будова диметилформамідного сольвату біс(бромідо-біс(1,10-фенантроліно)-купруму(II)) нітроприсиду	15
Перепелиця О., Максін В. Система подвійних вольфраматів і молібдатів $MR(EO_4)_2$, $M - NH_4, Ag, Cu, Ti$, $R -$ тривалентний метал, $E - Mo, W$	19
Дзязько О., Неділько С., Фесич І., Войтенко Т., Зеленько М., Бондар О. Синтез та електричні властивості (Li, Ca)-заміщених кобальтатів лантану	25
Зозуля В., Шатрава Ю., Слива Т., Овчинніков В., Амірханов В. Координаційні сполуки кобальту та купруму з КАФ лігандом N,N' -добензил- N'' -трихлорацетилфосфотриамідом	27
Аблятіпова А., Бєруашвілі Т., Губіна К. ІЧ-спектрометричні та термогравіметричні дослідження комплексів кобальту, купруму та цинку на основі гліфосату	31
Стругацька М., Олишевець І., Овчинніков В., Амірханов В. Синтез та спектральні властивості комплексів лантанодів з новим триподальним трисхелатуючим КАФ лігандом	35
Ковалик А., Тананайко О. Електроди на основі оксидів індію та стануму, що модифіковані MnO_2 , для визначення гідроген пероксиду	39
Кловак В., Лелюшок С., Куліченко С., Запорожець О. Вплив поверхнево-активних речовин на флюоресцентні властивості флюоресцеїну	42
Котова Н., Головата Н., Усенко Н. Моделювання термохімічних властивостей та схильності до аморфізації розплавів потрійної системи $Mn-Al-Gd$	46
Івон Є., Ле В., Войтенко З. Синтез фенілацетил MIDA боронатів шляхом окиснювального розщеплення віцинальних діолів	50
Шокол Т., Горбуленко Н., Хиля В. Синтез 7-гідрокси-2,8-диметил-4-оксо-3-фенокси-4H-6-хроменкарбальдегіду	54
Крикун С., Левков І., Єгорова Т., Войтенко З. Синтез окисненої форми дитієно-ТТФ методом електрокристалізації	57
Куницька Л., Желтоножська Т. Закономірності кислотного гідролізу блок-кополімерів, що містять поліакриламід та поліетиленоксид	60
Юхименко Н., Харченко О., Смокал В., Колендо О. Синтез та дослідження термостабілізуючої дії на полістирол метакрилових мономерів на основі аурону	64
Вишневський Д., Овденко В., Павлов В., Мокринська О., Давиденко М. Синтез та оптичні властивості нового симетричного піразолвмісного гетероциклу і перспектива створення голографічних середовищ на його основі	67
Юрченко Д., Олексенко Л., Максимович Н., Федоренко Г., Матушко І. Адсорбційно-напівпровідниковий сенсор монооксиду вуглецю, створений на основі нанорозмірного матеріалу Pt/SnO_2	70
Мищенко Л., Криницька К., Павленко В., Дуніч А. Вплив макроциклічних координаційних сполук міді (III) на продуктивність вірусінфікованих рослин пшениці ярої	72
Кир'якулов В., Макеєв А., Кеда Т., Запорожець О. Спектрофотометричні та протолітичні властивості конденсованих ціанопіридинів	76

Голуб А. Химическая терминология и номенклатура координационной химии	6
Стандритчук О., Максин В. Закономерности распределения простых веществ и химических соединений по температурам плавления и кипения и их взаимосвязь с другими физико-химическими параметрами	9
Васильева О., Бувайло Е., Скелтон Б. Прямой синтез и кристаллическое строение диметилформаимидного сольвата бис(бромидо-бис(1,10-фенантролино)-меди(II)) нитропруссиды	15
Перепелица А., Максин В. Система двойных вольфраматов и молибдатов $MR(EO_4)_2$, $M - NH_4, Ag, Cu, Ti$, $R -$ трехвалентный металл, $E - Mo, W$	19
Дзязько А., Недилько С., Фесич И., Войтенко Т., Зеленько Н., Бондар Е. Синтез и электрические свойства (Li, Ca)-замещенных кобальтатов лантана	25
Зозуля В., Шатрава Ю., Слива Т., Овчинников В., Амирханов В. Координационные соединения кобальта и купрума с КАФ лигандом N,N' -добензил- N'' -трихлорацетилфосфортриамидом	27
Аблятипова А., Бериашвили Т., Губина Е. ИК-спектрометрические и термогравиметрические исследования комплексов кобальта (II), меди (II) и цинка (II) на основе глифосата	31
Стругацкая М., Олишевец И., Овчинников В., Амирханов В. Синтез и спектральные свойства комплексов лантаноидов с новым триподальным трисхелатирующим КАФ лигандом	35
Ковалик А., Тананайко О. Электроды на основе оксидов индия и олова, модифицированные MnO_2 , для определения перекиси водорода	39
Кловак В., Лелюшок С., Куличенко С., Запорожец О. Влияние поверхностно-активных веществ на флуоресцентные свойства флуоресцеина	42
Котова Н., Головатая Н., Усенко Н. Моделирование термодинамических свойств и склонности к аморфизации расплавов тройной системы $Mn-Al-Gd$	46
Ивон Е., Ле В., Войтенко З. Синтез фенилацетил MIDA боронатов путём окислительного расщепления вицинальных диолов	50
Шокол Т., Горбуленко Н., Хиля В. Синтез 7-гидрокси-2,8-диметил-4-оксо-3-фенокси-4 <i>H</i> -6-хроменкарбальдегида	54
Крикун С., Левков И., Егорова Т., Войтенко З. Синтез окисленной формы дитиено-ТТФ методом электрокристаллизации	57
Куницкая Л., Желтоножская Т. Закономерности кислотного гидролиза блок-сополимеров, содержащих полиакриламид и полиэтиленоксид	60
Юхименко Н., Харченко О., Смокал В., Колендо А. Синтез и исследование термостабилизирующего действия на полистирол новых метакриловых мономеров на основе аурина	64
Вишневский Д., Овденко В., Павлов В., Мокринская А., Давыденко Н. Синтез и оптические свойства нового симметричного пиразолсодержащего гетероцикла и перспективы создания голографических сред на его основе	67
Юрченко Д., Олексенко Л., Максимович Н., Федоренко Г., Матушко И. Адсорбционно-полупроводниковый сенсор монооксида углерода, созданный на основе наноразмерного материала Pt/SnO_2	70
Мищенко Л., Криницкая К., Павленко В., Дунич А. Влияние макроциклических координационных соединений меди (III) на продуктивность вирусифицированных растений яровой пшеницы	72
Кирьякулов В., Макеев А., Кеда Т., Запорожец О. Спектрофотометрические и протолитические свойства конденсированных цианопиридинов	76

CONTENTS

Golub A. Chemical terminology and nomenclature of coordination chemistry	6
Standrytchuk O., Maksin V. Regularities of distribution by melting and boiling point of simple substances and chemical compounds and their relationship with other physical and chemical parameters.....	9
Vassilyeva O., Buvaylo E., Skelton B. Direct synthesis and crystal structure of bis(bromido-bis(1,10-phenanthroline)-copper(II)) nitroprusside dimethylformamide solvate.....	15
Perepelitsa A., Maksin V. Double molybdates-tungstates system $MR(EO_4)$, where M – NH_4 , Ag, Cu, Tl, R – trivalent metals, E– Mo, W	19
Dziazko A., Nedilko S., Fesych I., Voitenko T., Zelenko M., Bondar O. Synthesis and electrical properties of (Li, Ca)-substituted lanthanum cobaltates	25
Zozulia V., Shatrava J., Sliva T., Ovchynnikov V., Amirkhanov V. Coordination compounds of cobalt and copper based on CAPH ligand N,N'-dibenzyl-N"-trichloroacetylphosphoric triamide	27
Ablyatipova A., Beruashvili T., Gubina K. IR-spectroscopic and thermogravimetric studies of the cobalt, copper and zinc complexes based on glyphosate.....	31
Strugatska M., Olyshevets I., Ovchynnikov V., Amirkhanov V. Synthesis and spectral properties of lanthanide complexes with a new tripodal tris-chelating CAPH ligand.....	35
Kovalyk A., Tananaiko O. ITO electrodes modified with MnO_2/SiO_2 for the determination of hydrogen peroxide.....	39
Klovak V., Lelyushok S., Kulichenko S., Zaporozhets O. Influence of surfactants on the fluorescein fluorescence properties	42
Kotova N., Golovata N., Usenko N. Modeling of thermochemical properties and glassforming tendency of the melts of ternary Mn–Al–Gd system.....	46
Ivon Ye., Le V., Voitenko Z. Synthesis of phenylacetyl MIDA boronates by oxidative cleavage of vicinal diols	50
Shokol T., Gorbulenko N., Khilya V. Synthesis of 7-hydroxy-2,8-dimethyl-4-oxo-3-phenoxy-4 <i>H</i> -6-chromenecarbaldehyde	54
Krykun S., Levkov I., Yegorova T., Voitenko Z. Synthesis of the oxidized form of dithieno-TTF by electrocrystallization	57
Kunitskaya L., Zheltonozhskaya T. Behavior of acid hydrolysis in block copolymers comprising polyacrylamide and poly(ethylene oxide).....	60
Iukhymenko N., Kharchenko O., Smokal V., Kolendo O. Synthesis and investigation of thermostabilitive action on polystyrene of new methacrylic monomers based on aurone	64
Vyshnevskiy D., Ovdenko V., Pavlov V., Mokrynskaia O., Davidenko M. Synthesis and optical properties of new symmetric pyrazol-contained heterocycles and the perspective of development of holographic medium based on it	67
Yurchenko D., Oleksenko L., Maksymovych N., Fedorenko G., Matushko I. Carbon monoxide adsorption semiconductor sensor created on the base of the nanosized material Pt/SnO ₂	70
Mishchenko L., Krinitska K., Pavlenko V., Dunich A. Influence of macrocyclic coordination compounds of copper (III) on the productivity of virusindicated spring wheat plants	72
Kyr'iakulov V., Makeev A., Keda T., Zaporozhets O. Spectrophotometric and protolytic properties of fused cyanopyridines	76

ХІМІЧНА ТЕРМІНОЛОГІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА КООРДИНАЦІЙНОЇ ХІМІЇ

Обговорено найважливіші принципи української хімічної термінології та номенклатури координаційної хімії, на прикладах продемонстровано можливості адаптації міжнародних правил номенклатури IUPAC у сучасній українській мові.

Ключові слова: хімічна термінологія, номенклатура, координаційна хімія.

Українська хімічна термінологія є однією з найсучасніших у світі, завдяки тому, що після постання незалежності набула бурхливого розвитку і базується на найсучасніших доробках світових терміносистем і особливо на розробках Міжнародної спілки чистої та прикладної хімії (IUPAC) [1–4]. Але насамперед маємо завдячувати засадничим принципам, розробленим нашими попередниками, які у складні часи радянської влади, долаючи непробивні стіни імперського спротиву, усе ж намагалися просувати розвиток хімічної термінології в ногу з часом, а іноді, випереджаючи передові міжнародні та національні терміносистеми інших, високорозвинених країн [5].

Засади сучасної української хімічної термінології вперше постали в роботах Івана Горбачевського ще на початках ХХ ст., який за основу поклав міжнародну термінологію і слушно вважав, народні терміни слід залишати для побутового спілкування, а наукова термінологія має бути міжнародною. Вдало мотивував Горбачевський свої погляди прикладом про термінологію органічної хімії, в якій ні в кого навіть не виникає бажання використовувати народні назви внаслідок величезного обсягу матеріалу, який вона описує [6].

Саме такий підхід було обрано для побудови нової української термінології і номенклатури на кафедрі неорганічної хімії Шевченкового університету у 50-х – 70-х роках ХХ ст. У періоди заборони всього українського, коли тільки за саме користування українською мовою можна було одержати звинувачення в українському націоналізмі і, відповідно, переслідування державною машиною аж до тюремного ув'язнення, коли в наукових і навчальних національних термінологіях було примусове спрямування на зближення з російською, часто архаїчною, місцями недолугою термінологією, саме тоді закладались основи сучасної української хімічної термінології та номенклатури в неорганічній хімії [5]. Були сформульовані основні вимоги до термінології і номенклатури неорганічної хімії [5, 7], які сміливо можна використовувати нині як дороговказ для розвитку хімічних терміносистем і номенклатур:

1. Хімічні терміни повинні відповідати сучасному змістові позначуванню ними понять.
2. Номенклатура неорганічних сполук та елементів має узгоджуватися з теоретичними основами неорганічної хімії.
3. Номенклатура має розроблятися в тісному зв'язку з систематикою хімічних елементів та хімічних сполук.
4. Нова українська номенклатура в неорганічній хімії повинна наближатися до номенклатури міжнародної.
5. При створенні нової номенклатури необхідно врахувати специфіку української мови.
6. Номенклатура повинна бути раціональною і давати однозначні назви хімічних сполук.

До цього переліку вимог належало б додати ще одну, яка враховувала б фонетичність української мови при транслітерації чи перенесенні термінів, власних назв, імен і прізвищ з інших мов, а саме:

7. Перенесення термінів з інших мов здійснювати відповідно до вимови у відповідній мові (згідно фонетичного принципу – транскрипційно з мови оригіналу).

Із застосуванням цього дороговказу створено багато підручників і наукових видань, наприклад [8–18]. На основі цих самих підходів були закладені основи номенклатури неорганічних та координаційних сполук і не тільки українською мовою, а також створювались основи осучаснених номенклатур неорганічної хімії для російської [19, 20], молдавської [21], таджицької [22], латиської та ряду інших мов колишнього союзу.

Номенклатурні правила ще тоді будувались згідно з міжнародною (точніше англійською) номенклатурою IUPAC, яка останнім часом набула стрункої форми за рахунок новітніх уточнень і підходів. Зокрема це можна сказати і про номенклатуру координаційної хімії, якій раніше також приділено достатньо уваги [5, 7, 8, 12, 23–26], однак розвиток сучасної науки вимагає і оновлення деяких номенклатурних правил.

Номенклатура координаційної хімії найбільш струнка і однозначна та базується на адитивних принципах, що пояснюється величезною кількістю відомих координаційних та металоорганічних сполук, які повинні мати однозначні назви для успішних комунікацій в хімічних дисциплінах або комп'ютерного пошуку у базах даних та для регуляторних обмежень, асоційованих з безпекою і охороною здоров'я або торгівлею. Адитивна номенклатура була розроблена для опису структури координаційних сполук або комплексів, однак цей метод може бути поширений і на інші сполуки і, зокрема, металоорганічні сполуки, а також більш прості утворення, молекулярні, малодисоційовані сполуки та деякі адукти. Цікаво зазначити, що такий підхід рекомендується як альтернативний метод для утворення назв оксигеновмісних і деяких гетероатомних кислот і їх похідних [2, 4].

Одноядерні комплекси, як відомо, складаються з центрального атома, зазвичай йона металу, який зв'язаний з розташованими навколо нього молекулами та/або іонами, які називаються лігандами. Формула комплексу складається з позначень, скорочених назв або формул лігандів, записаних після символу центрального атома. Назви ж комплексів будуються з назв лігандів, які передують назві центрального атома з використанням відповідних примножуючих префіксів (ди- або ді-, три-, тетра- тощо та в складених назвах – біс-, трис-, тетракис- тощо) та з певними закінченнями (див. нижче).

Кожний ліганд називають як окрему частинку з використанням правил номенклатури, зазвичай використовують замісну номенклатуру для органічних лігандів [3, 11, 14] та адитивну – для неорганічних. Традиційні назви збережено для деяких розповсюджених малих молекул-лігандів: вода = **аква**, амоніак = **амін**, карбон монооксид = **карбоніл**, нітроген монооксид = **нітрозил**. Назви аніонних лігандів утворюються додаванням до назв аніонів закінчення **-о**. Якщо назва аніона закінчується на **-ід**, **-ид**, **-ат**, **-іт**, **-ит**, то після додавання закінчення **-о** утворюється відповідно **-ідо**, **-идо**, **-ато**, **-іто**, **-ито** (табл. 1).

Слід зауважити, що закінчення **-ідо** та **-идо** рекомендується застосовувати до галогенідних, псевдогалогенідних, халькогенідних і оксидних лігандів і уникати скорочених назв, які використовувались традиційно [2, 4, 15, 16] (табл. 2).

Таблиця 1

Назви деяких аніонних лігандів

Формула	Аніон	Ліганд
PO_3S^{3-}	тіофосфат	тіофосфато-
SO_4^{2-}	сульфат	сульфато-
NO_3^-	нітрат	ніtrato-
NO_2^-	нітрит	нітрито-
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксалат	оксалато-
CH_3COO^-	ацетат	ацетато-
CO_3^{2-}	карбонат	карбонато-
SCN^-	тіоціанат	тіоціанато-
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	тіосульфат	тіосульфато-
SO_3^{2-}	сульфіт	сульфіто-
N^{3-}	нітрид	нітридо-
N_3^-	азид	азидо-

Таблиця 2

Назви галогенідних, псевдогалогенідних, халькогенідних і оксидних лігандів

Формула	Аніон	Ліганд
F^-	флуорид	флуоридо-
Cl^-	хлорид	хлоридо-
Br^-	бромід	бромидо-
I^-	йодид	йодидо-
O^{2-}	оксид	оксидо-
O_2^{2-}	пероксид	пероксидо-
OH^-	гідроксид	гідроксидо-
H^-	гідрид	гідрид-
S^{2-}	сульфід	сульфидо-, тіо-
CN^-	ціанід	ціанід-
$\text{C}(\text{CN})_3^-$	триціанометанід	триціанометанід-
$\text{N}(\text{CN})_2^-$	диціаноамід	диціаноамід-

За домовленістю, монокоординований гідроген вважається аніоном, якому відповідає термін "гідридо-", хоча координовану молекулу водню (дигідроген) прийнято розглядати як двоелектронний донор [2].

Після визначення назв лігандів, вони перераховуються за абеткою незалежно від їхнього заряду перед назвою центрального атома з відповідними числовими префіксами у випадку більше ніж одного однакового. Причому префікс не впливає на абетковий порядок. Назва центрального атома слідує за назвами лігандів і не має спеціального закінчення, якщо комплекс катіонний або нейтральний і має закінчення **-ат**, **-ит** (**-іт**) або **-ид** (**-ід**) для негативно поляризованого комплексоутворювача. Зв'язки метал-метал в кластерних комплексах відзначаються закінченням у дужки символів центральних атомів (курсивом, з'єднаними довгим тире) після назви комплексу (без пробілу). Заряд комплексу (арабська цифра та знак заряду) або ступінь окиснення центрального атома (римська цифра) ставиться одразу після назви без пробілу. Тут слід підкреслити, що часто навіть у наукових статтях і навчальних посібниках та підручниках можна зустріти пробіл між назвою і ступенем окиснення центрального атома, однак такий запис назв є помилковим, оскільки може призводити до різночитань при редагуванні (зокрема комп'ютерному) текстів і не відповідає правилам IUPAC. Нижче наведено приклади координативних сполук та їх систематичних назв:

$[\text{FeEn}(\text{NO})(\text{SCN})_3]$ – (етан-1,2-діамін)нітрозилтриціанатоферум(III); $[\text{Zn}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ – дипіридиндихлоридоцинк; $[\text{CrOH}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3\text{SO}_4]$ – діакватриамінгідроксидохром(III) сульфат або діакватриамінгідроксидохром(2+) сульфат; $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2]$ – пентаамінхлоридокобальт(III) хлорид або пентаамінхлоридокобальт(2+) хлорид; $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$ – калійтетрабромідопаладат(IV); $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Br}_8]$ – калій біс(тетрабромідоренат)(*Re-Re*)(2-); $\text{Li}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ – літійтетракарбонілкобальт(1-).

Іноді для назв нейтральних та катіонних комплексів використовують традиційні назви елементів центральних атомів, наприклад, триакватритіоціанатозалізо(III) або мідь(I)ціанід, які при надлишку відповідних лігандів перетворюються на гексатіоціанатоферат(III) та діціанідокупрат(I). Такі

перетворення для непосвячених можуть виглядати як реакції ядерних перетворень. Тому для утворення назв комплексів як і інших неорганічних сполук, задля збереження генетичного зв'язку між похідними одного і того самого елемента, бажано використовувати стандартизовані назви елементів, зокрема, триакватритіоціанатоферум(III) та купрум(I)ціанід, відповідно. Особливо ця вимога актуальна для навчальної літератури.

Полідентатні ліганди можуть координуватись до центрального атома різними донорними центрами. Для позначення донорного атома, через який зв'язується ліганд, використовують грецьку літеру **κ** (капа) приєднану до символу (курсивом) координованого атома, наприклад, тіоціанат-*κN* або тіоціанат-*κS* для координованого через нітроген та сульфур тіоціанат-йона, відповідно. У випадку, коли координовані атоми ліганду напряду пов'язані між собою використовують грецьку літеру **η** (ета), наприклад, $[\text{CoEn}_2\text{O}_2]\text{NO}_3$ – біс(етан-1,2-діамін-*κ^2N*)(*η^2*-пероксидо)кобальт(III) нітрат, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ – біс(*η^5*-циклопентадієнідо)ферум або, традиційно, фероцен. Місткові ліганди в поліядерних комплексах позначаються грецькою літерою **μ** (мю), наприклад, $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$ – ди-*μ*-хлоридо-біс(дихлоридо)аурум(III).

Більш детальний розгляд правил номенклатури координаційних та металорганічних сполук, які мають багато спільного, виходять за межі цієї статті і можуть бути знайдені у першоджерелах IUPAC [1–4]. Тут лише продемонстровано можливості і приклади адаптації цих міжнародних правил на ґрунт українського хімічного назовництва з урахуванням особливостей української мови.

Термінологія сучасної координаційної хімії переважно міжнародна. Хоча, зустрічаються тривіальні назви сполук: сіль Рейнеке, сіль Пейроне, або цисплатин, турнбулева синь чи жовта кров'яна сіль, або поняття: константа нестійкості, збочений октаедр тощо, які мають лише історичне значення і переважно не часто вживаються в науковій літературі, де перевага надається міжнародним термінам та систематичним назвам за вище наведеними правилами номенклатури.

Іноді зустрічаються терміни які вносять неоднозначність у означувані поняття і з застосуванням яких велась боротьба ще у минулому сторіччі [5]. Зокрема термін "лантаніди" (з грец. – сини або похідні лантана), який за побудовою викликає аналогію з аніонами із закінченнями на **-ід** або **-ид**, як то: хлорид, борид, кобальтід, плумбід. Ясно, що термін "лантаніди" (з грец. – схожі на лантан), значно кращий, оскільки не викликає подібних асоціацій і більше відповідає реальному стану речей [26, 27], хоч і не враховує деяких відмінностей у природі елементів та відповідних металів. Також слід згадати терміни "кластери", "кластерні комплекси", які іноді помилково використовуються для узагальненого позначення поліядерних координаційних сполук. Але тут слід нагадати, що кластерними сполуками, або кластерами називають комплекси, що містять зв'язки метал-метал і саме так слід називати лише такі утворення для запобігання різночитань, що і вимагає IUPAC [10, 27]. Тому краще деформований, а не збочений поліедр, краун-етери, а не корона-ефіри, каліксаренові, а не чашоаренові ліганди тощо. Тобто перевагу надаємо українському терміну тоді, коли він чітко окреслює означуване поняття і є зручним у використанні, у всіх інших випадках краще користуватись міжнародними термінами. Особливо це стосується термінів найсучасніших досягнень, винаходів і відкриттів сучасної хімії і суміжних наук.

На завершення можна навести слова одного з фундаторів сучасної української хімічної термінології та номенклатури неорганічної і координаційної хімії [5]: "Хімічна наука постійно розвивається; так само буде удосконалюватись, доповнюватись і уточнюватись її систематика і номенклатура".

Але для виконання цього передбачення для української хімічної номенклатури, необхідно створювати україномовні індексовані хімічні журнали, а двомовні українські журнали окрім англійської повинні обов'язково мати україномовну версію.

Список використаних джерел

1. Principles of Chemical Nomenclature – a Guide to IUPAC Recommendations. Ed. G.J. Leigh. Cambridge, U.K.: Royal Society of Chemistry, 2011.
2. Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations. Eds. N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn, A.T. Hutton. Cambridge, U.K.: Royal Society of Chemistry, 2005.
3. Nomenclature of Organic Chemistry – IUPAC Recommendations and Preferred Names. Eds. H.A. Favre, W.H. Powell. Cambridge, U.K.: Royal Society of Chemistry, 2013.
4. Hartshorn R.M., Hellwich K.-H., Yerin A., Damhus T., Hutton A.T. Brief Guide to the Nomenclature of Inorganic Chemistry. Version 1.3, November 2017. URL: <https://www.iupac.org/cms/wp-content/uploads/2016/07/Inorganic-Brief-Guide-V1-1.pdf>.
5. Голуб А.М. Систематика і термінологія в неорганічній хімії / А.М. Голуб. – К.: Вид-во Київ. ун-ту, 1959. – 148 с.
6. Голуб А.М. Systematics and terminology in inorganic chemistry. Kyiv: Kyiv university Publ., 1959, 148 p. (In Ukrainian).
7. Горбачевський І. Збірник математично-природописно-лікарської секції НТШ / І. Горбачевський. – Львів, 1905. – Вип. 10. – С. 2–7.
8. Horbachevskyi I. Zbirnyk matematychno-pryrodopysno-likars'koi sektsyi NTSh. Lviv, 1905, 10, 2–7. (In Ukrainian).
9. Голуб А. М. // Вісник Київського університету. Сер.: Фізика та хімія, 1966. – Вип. 6. – С. 125–139.
10. Golub A.M. Visnyk Kyivs'koho universytetu. Seriya Fizyka ta khimiia. 1966, 6, 125–139. (In Ukrainian).
11. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія / А.М. Голуб. – К.: Вид-во Київ. ун-ту, 1968. – Ч. 1. – 443 с.
12. Golub A.M. General and Inorganic Chemistry. Chapter 1. Kyiv: Kyiv university Publ., 1968, 443 p. (In Ukrainian).
13. Голуб А.М. Загальна та неорганічна хімія / А.М. Голуб. – К.: Вища шк., 1971. – Ч. 2. – 416 с.
14. Golub A.M. General and Inorganic Chemistry. Chapter 2. Kyiv: Vyscha shkola, 1971, 416 p. (In Ukrainian).
15. Опейда Й. Глосарій термінів з хімії / Й. Опейда, О. Швайка. – Донецьк: Вебер, 2008. – 758 с.
16. Orejda J., Shvajka O. Glossary of Chemical Terms. Donetsk: Veber, 2008, 758 p. (In Ukrainian).
17. Органічна хімія / В. Я. Чирва, С. М. Ярмолюк, Н. В. Толкачова, О. С. Земляков. – Львів: БаК, 2009. – 996 с.
18. Chyryva V. Ya., Yarmoliuk S. M., Tolkachova N. V., Zemliakov O. S. Organic Chemistry. Lviv: BaK, 2009, 996 p. (In Ukrainian).
19. Голуб О. А. Українська номенклатура в неорганічній хімії / О. А. Голуб. – К.: ВПЦ "Київський університет", 1992. – 52 с.
20. Golub A.A. Ukrainian Nomenclature in Inorganic Chemistry. Kyiv: Kyivs'kyj universytet, 1992, 52 p. (In Ukrainian).
21. Скопенко В. В., Голуб О. А. // Укр. хім. журнал, 1993. – Вип. 59 (1). – С. 100–109.
22. Skopenko V. V., Golub A. A. Ukr. khim. zhurnal, 1993, 59(1), 100–109. (In Ukrainian).
23. Корнілов М. Ю. Термінологічний посібник з хімії / М. Ю. Корнілов, О. І. Білодід, О. А. Голуб. – К.: Віпол, 1996. – 256 с.
24. Kornilov M. Yu., Bilodid O. I., Golub A. A. Chemical Terminology Manual. Kyiv: Vipol, 1996, 256 p. (In Ukrainian).
25. Сегеда А. Неорганічна хімія. Використання сучасної української хімічної термінології та номенклатури / А. Сегеда, О. Голуб, А. Стоєцький. – Тернопіль: підручники і посібники, 2005. – 48 с.
26. Sehed A., Golub A., Stoets'kyj A. Inorganic Chemistry. The Use of Modern Ukrainian Chemical Terminology and nomenclature. Ternopil: Pidruchnyky i posibnyky, 2005, 48 p. (In Ukrainian).
27. Загальна хімія / В.В. Григор'єва, В.М. Самійленко, А.М. Сич, О.А. Голуб. – К.: Вища шк., 2009. – 471 с.
28. Hryhor'ieva V. V., Samijlenko V. M., Sych A. M., Golub A. A. General Chemistry. Kyiv: Vyscha shkola, 2009, 471 p. (In Ukrainian).
29. Хімія: підручник. Ч. І. Загальна хімія / А. В. Голубев, О. А. Голуб, В. І. Лисін, І. В. Коваленко, Г. В. Тарасенко. – К.: Кондор-Видавництво, 2016. – 264 с.
30. Holubiev A. V., Golub A. A., Lysin V. I., Kovalenko I. V., Tarasenko H. V. Chemistry. Textbook. Part I. General Chemistry. Kyiv: Kondor-Vydavnytstvo, 2016, 264 p. (In Ukrainian).
31. Голуб О. А., Гордієнко О. В., Ісаєв С. Д., Корнілов М. Ю. Збірник наукових праць 9-ї МНК "Проблеми української термінології СловоСвіт 2006". – Львів, 2006, 105–108.
32. Golub A. A., Hordienko O. V., Isaiev S. D., Kornilov M. Yu. Zbirnyk naukovykh prats' 9-i MNK "Problemy ukrains'koi terminolohii SlovoSvit 2006". Lviv, 2006, 105–108. (In Ukrainian).
33. Голуб А.М. // Изв. высш. учебн. завед. Химия и химическая технология, 1958. – Вып. 1(6). – С. 14–19.
34. Golub A.M. Yzv. vyssh. uchebn. zaved. Khymia i khimicheskaja tekhnolohia. 1958, 1(6), 14–19. (In Russian).
35. Лучинский Г.П. Проект правил номенклатуры неорганических соединений / Г.П. Лучинский. – М.: ВИНТИ, 1962. – 62 с.
36. Luchynskij H.P. Project of Rules of Inorganic Substance Nomenclature. Moscow: VINITI, 1962, 62 p. (In Russian).
37. Аблов А.В. Номенклатура химией неорганических / А.В. Аблов, Д. Г. Батыр. – Кишинэу, 1962. – 84 с.
38. Ablov A.V., Batyr D. G. Nomenclature of Inorganic Chemistry. Kishineu, 1962, 84 p.
39. Раджабов Л. Ш. Основные принципы химической терминологии на таджикском языке / Л. Ш. Раджабов. – Душанбе: Дониш, 1967. – 106 с.
40. Radzhabov L. Sh. The Main Principles of Chemical terminology in Tadjik Language. Dushanbe: Donish, 1967, 106 p. (In Russian).
41. Голуб А. М. Основы координационной химии / А. М. Голуб, В. В. Скопенко. – К.: Вища шк., 1977. – 304 с.
42. Golub A.M., Skopenko V.V. The Fundamentals of Coordination Chemistry. Kyiv: Vyscha shkola, 1977, 304 p. (In Ukrainian).
43. Голуб А.М. Рідкісноземельні елементи / А.М. Голуб. – К.: Вид-во Київ. ун-ту, 1965. – 224 с.
44. Golub A.M. Rare-Earth Elements. Kyiv: Vydavnytstvo Kyivs'koho universytetu, 1965, 224 p. (In Ukrainian).
45. Голуб А.М. // Укр. хім. журнал, 1974. – Вип. 40(6). – С. 658–659.
46. Golub A.M. Ukr. khim. zhurnal, 1974, 40 (6), 658–659. (In Russian).
47. Голуб А.М. Правила систематики та номенклатури в неорганічній хімії / А.М. Голуб. – К.: Наук. думка, 1968. – 24 с.
48. Golub A.M. The Rules of Systematics and Nomenclature in Inorganic Chemistry. Kyiv: Naukova dumka, 1968, 24 p. (In Ukrainian).
49. Compendium of Chemical Terminology. Gold Book. Version 2.3.3. 2014-02-24. URL: <http://goldbook.iupac.org/pdf/goldbook.pdf>.

Надійшла до редколегії 02.10.18

А. Голуб, д-р хим. наук, agolub@ukma.edu.ua
Национальный университет "Киево-Могилянская академия", Киев

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ И НОМЕНКЛАТУРА КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Обсуждены важнейшие принципы украинской химической терминологии и номенклатуры координационной химии, на отдельных примерах продемонстрированы возможности адаптации международных правил номенклатуры IUPAC на почве украинского языка.
Ключевые слова: химическая терминология, номенклатура, координационная химия.

A. Golub, Dr. Sci., agolub@ukma.edu.ua
National University of Kyiv-Mohyla Academy, Kyiv

CHEMICAL TERMINOLOGY AND NOMENCLATURE OF COORDINATION CHEMISTRY

Ukrainian chemical terminology is one of the most advanced in the world, due to the rapid development after the rise of independence and it basing on the latest developments of IUPAC terminology and nomenclature. First of all, it is owed to the fundamental principles developed by our predecessors, who, in the difficult times of Soviet power, overcoming the impenetrable walls of imperial resistance, nevertheless tried to promote the development of chemical terminology in the course of time, and sometimes ahead of the advanced international and national terminology of others, even free countries. The orientation on the international terminology standards was chosen to build a new Ukrainian terminology and nomenclature at the Department of Inorganic Chemistry of Shevchenko University of Kyiv in the 50's – 70's of the 20th century. The basic requirements for the terminology and nomenclature of inorganic chemistry were formulated, which can be used as a guide for the development of Ukrainian chemical terminology and nomenclature nowadays: 1. Chemical terms should correspond to the modern meaning. 2. The nomenclature of inorganic compounds and elements should be consistent with the foundations of inorganic chemistry. 3. The nomenclature should be developed in close connection with the systematics of chemical elements and compounds. 4. The new Ukrainian nomenclature in inorganic chemistry should be based on the international nomenclature. 5. When creating a new nomenclature it is necessary to take into account the specifics of the Ukrainian language. 6. The nomenclature should be rational and give unambiguous names of chemical compounds. 7. The transfer of terms and names from other languages should be created according to the phonetic principle and transcribed from the original language. The most important principles of Ukrainian chemical terminology and nomenclature of coordination chemistry have been discussed, examples of the possibilities of adaptation of the IUPAC nomenclature rules on the basis of the Ukrainian language have been demonstrated.

Keywords: chemical terminology, nomenclature IUPAC, coordination chemistry.

ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ ЗА ТЕМПЕРАТУРАМИ ПЛАВЛЕННЯ І КИПІННЯ ПРОСТИХ РЕЧОВИН ТА ХІМІЧНИХ СПОЛУК І ЇХ ЗВ'ЯЗОК З ІНШИМИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИМИ ПАРАМЕТРАМИ

Досліджено у великій вибірці (понад 2770 об'єктів) закономірності взаємозв'язку між температурами плавлення ($T_{\text{п}}$) та кипіння ($T_{\text{к}}$) простих речовин (хімічних елементів) і різних хімічних сполук неорганічної та органічної природи. Виявлено кореляції параметрів співвідношення температур з мольними об'ємами ($V_{\text{Е}}$) та питомою густиною ($d_{\text{Е}}$) для 118 відомих на сьогодні хімічних елементів. Виявлено строгі формульні зв'язки з іншими фізико-хімічними параметрами і константами. Вдалося спрогнозувати й уточнити $T_{\text{п}}$, $T_{\text{к}}$, $V_{\text{Е}}$ і $d_{\text{Е}}$ хімічних елементів усього трансуранового ряду.

Ключові слова: температури плавлення і кипіння, хімічні елементи, хімічні сполуки, мольний об'єм, густина, константа гравітації, константа тонкої структури, трансуранові елементи, гранична маса атома.

Вступ. Робота виконана на стику теорії і практики систематизації речовин за їхніми характеристиками. Сповідуючи глобальну пов'язаність усіх без винятку явищ природи, автори, як і у своїх попередніх працях [1–3], використовують узагальнюючий підхід до вивчення всіх фізичних, фізико-хімічних і біохімічних процесів як цілісного явища природи від виявлення феноменологічних кореляцій між характеристичними параметрами до пошуку строгих формульних зв'язків із фундаментальними фізичними, хімічними, біологічними, математичними і космологічними константами. Прикладом такого універсального взаємозв'язку є періодичний закон, основа якого закладалася 175 років, від перших спроб класифікації до його осмисленого оформлення в 1869 р. Д.І. Менделєєвим, і ось уже 150 років розвивається і стверджується його тріумф клопітливою працею цілої плеяди відомих вчених [4–6]. У цьому плані слід зазначити особливий глобально узагальнюючий підхід до систематизації В.І. Вернадського [5]. Тому на наш погляд, заслуговує уваги спроба його поширення на базі сучасних можливостей обробки інформації та великої кількості опублікованих довідникових [7–9] і нових уточнюючих експериментальних даних [10–13]. Зокрема, в цій роботі викладено результати пошуку взаємозв'язків між температурами плавлення та кипіння різних речовин, і цей вибір не випадковий, адже вони відображають більш фундаментальні характеристики – силу міжатомного зв'язку, ентропії та ентальпії, тобто несуть в собі зв'язок з усіма фундаментальними константами, що і зумовило нас провести такі дослідження.

Мета роботи – вивчення закономірностей розподілу за температурами плавлення ($T_{\text{п}}$) та кипіння ($T_{\text{к}}$) у великій вибірці (понад 2770 об'єктів) простих речовин (хімічних елементів) і хімічних сполук неорганічної та органічної природи для виявлення фундаментальних взаємозв'язків та зв'язків з іншими фізико-хімічними параметрами і константами з метою об'єднаного прогнозування важливих властивостей хімічних елементів, для яких експериментальне визначення досить складне.

Методи та об'єкти дослідження. Для дослідження був зібраний і систематизований великий обсяг даних про $T_{\text{п}}$ і $T_{\text{к}}$ для всіх 118 хімічних елементів та понад 2650 різноманітних хімічних сполук неорганічної й органічної природи, з опублікованих довідникових даних [7–9] та електронних інтернет каталогів [10–13].

Методика експерименту. Систематизовані дані $T_{\text{п}}$ і $T_{\text{к}}$ у формі електронних таблиць піддавали комп'ютерній графічній обробці у вигляді функцій: $T_{\text{п}} = f(T_{\text{к}})$, $T_{\text{к}} = f(\Delta T_{\text{кп}})$, $T_{\text{п}} = f(\Delta T_{\text{кп}})$, де $\Delta T_{\text{кп}} = (T_{\text{к}} - T_{\text{п}})$, та інших їх комбінацій. Проведено пошук та виявлення можливих проявів фундаментальних констант у закономірностях згаданих функцій розподілу, зокрема кореляцій з мольним об'ємом ($V_{\text{Е}}$) чи густиною ($d_{\text{Е}}$) хімічних елементів.

Результати та їх обговорення. Взаємозв'язок $T_{\text{п}}$ і $T_{\text{к}}$. На рис. 1 графічно показано характер розподілу речовин, (у великій вибірці – 2770 об'єктів) як у групі простих речовин (118 хімічних елементів), так і хімічних сполук різної природи та їх сукупності, де ординатою кожної точки є $T_{\text{п}}$ речовини, а її абсцисою – $T_{\text{к}}$.

Рівняння лінії усереднення такого розподілу є функціями прямолінійного виду $y = a \cdot x + b$, з достовірністю апроксимації R^2 від 0,83 до 0,89. Але при цьому виявилось, що чутливість таких усереднень дуже сильно залежить, як від кількості об'єктів (особливо з високим $T_{\text{п}}$ і $T_{\text{к}}$), так і від точності (достовірності) визначень $T_{\text{п}}$ і $T_{\text{к}}$ узятих із різних джерел. Для наочності на рис. 1 відображено всі три лінії усереднення в зазначених вище вибіркових групах з такими значеннями коефіцієнтів лінійних рівнянь і достовірністю апроксимації:

$$\begin{aligned} y_1 &= 0,5092784x - 23,9643865 \quad (R^2 = 0,854) - \text{лінія 1,} \\ y_2 &= 0,6079044x - 1,58248327 \quad (R^2 = 0,884) - \text{лінія 2,} \\ y_3 &= 0,5420880x + 29,4029146 \quad (R^2 = 0,889) - \text{лінія 3.} \end{aligned}$$

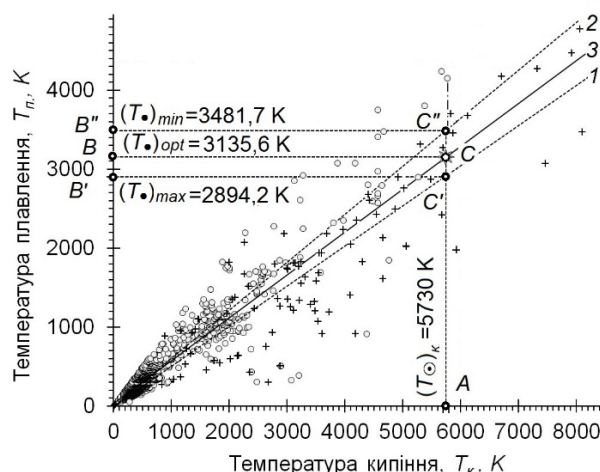


Рис. 1. Розподіл усіх 118 хімічних елементів (позначені – +) і понад 2650 хімічних сполук неорганічної й органічної природи (позначені – o) згідно з їх $T_{\text{п}}$ і $T_{\text{к}}$, та лінії їх усереднення (апроксимації) відповідно для:
1 – простих речовин, 2 – хімічних сполук,
і 3 – для всієї вибірки із 2770 об'єктів дослідження.
(Пояснення інших позначень в тексті)

Враховуючи те, що деякі опубліковані довідникові дані можуть нести в собі як експериментальні, так і механічні помилки, навіть з відсівом підозрілих $T_{\text{п}}$ і $T_{\text{к}}$ при пересічному уточненні з різних джерел, отримати точні незмінні результати з нестійких рівнянь ліній усереднення не вдається. Та все ж, як виявилось при аналізі рівняння лінії апроксимації, наприклад, для розподілу в групі простих речовин (рис. 1, лінія 1), яке за умови відсіву

вуглецю і арсену, T_K яких через сублимацію точно визначити не вдається, коефіцієнти цієї лінії апроксимації, корелюються з фундаментальними фізико-хімічними константами. Зокрема

$$Z_0 = (8b_1 / a_1) = 376,445...,$$

де $Z_0 = c\mu_0 = 376,73031346...$ – електричний імпеданс, $c = 299792458, \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ – швидкість поширення світла у вакуумі, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ – стала магнітної проникності вакууму [14].

Особливо помітний прояв фундаментальних констант, якщо додатково провести ось такий умовний теоретичний експеримент. Розглянемо три умовні евтектичні суміші речовин (підібраних відповідно до вихідних умов: одна з простих речовин, інша із сполук, а третя з їх комбінацій), T_K яких дорівнювали б температурі кипіння плазми на поверхні сонця $(T_\odot)_K = 5730 \text{ K}$ (рис. 1, точка А). Тоді на лініях усереднення 1–3 та їх перетинів із лінією перпендикуляра до точки А, одержимо точки C' , C і C'' , а з перетинами перпендикулярів, проведених із цих точок на вісь ординат – точки B' , B і B'' із умовними T_{Π} таких сумішей $(T_\bullet)_{\min}$, $(T_\bullet)_{\text{opt}}$ і $(T_\bullet)_{\max}$, відповідно. Значення цих температур легко вирахувати із наведених вище, відповідних рівнянь, їх цифрові значення нанесені на рис. 1 над лініями CB і AC . Дивним чином ці температури співпадають з нижньою та верхньою межею температур запалення міні зірок (бурих карликів), що формуються із воднево-гелієвих газових та пилових хмар, відповідно [15]. При цьому виходячи з наших розрахунків одержуємо такі фундаментальні співвідношення:

$$\alpha_0 = \frac{1}{4\pi} \mu_0 M_0 \Delta T_0 = 0,00729925627...,$$

де $\alpha_0 = 0,0072973524$ – стала тонкої структури [14], $\Delta T_0 = (T_\bullet)_{\max} - (T_\bullet)_{\text{opt}} - T_0 = 72,9925... \text{ K}$, $T_0 = 273,15 \text{ K}$ – нормальна температура, що визначає нуль температурної шкали Кельвіна [7–9], $M_0 = 10^3$ – міжсистемний коефіцієнт [14];

$$G = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{4\Delta T_*}{\rho_0^4} = 6,6707e^{-11},$$

де $G = 6,67428 \times 10^{-11}, \text{ м}^3(\text{с}\cdot\text{кг})^{-2}$ – гравітаційна стала [14, 16], $\Delta T_* = (T_\bullet)_{\max} + (T_\bullet)_{\min} - 2(T_\bullet)_{\text{opt}} = 104,7760... \text{ K}$;

$$r_\odot = \frac{c \cdot \Delta T_\bullet}{M_0^2} k_\bullet^{1/3} = 1467,767112...,$$

де, $r_\odot = 1467,584624, \text{ м}$ – радіус горизонту подій (гравітаційний радіус врівноваженого Сонця), вирахований нами із залежності розподілу орбітальних швидкостей усіх планет сонячної системи відповідно до закону Кеплера [15], $\Delta T_\bullet = (T_\bullet)_{\max} - (T_\bullet)_{\min} = 587,5091... \text{ K}$. $(1/k_\bullet)^{1/3} \approx 120$ і визначається таким чином: $k_\bullet = \mu_0 M_0^2 (\frac{1}{2} P_d)$, де $P_d = 2\pi \times (T_\odot / t_\odot) = 2\pi / 86398,15119$ – добовий період [17].

Із наведених розрахованих цифрових значень і даних, рекомендованих CODATA-2014 [14] очевидне достатньо високе співпадіння величин фундаментальних констант, одержаних в межах запропонованого авторами умовного теоретичного експерименту з використанням залежності, представлені на рис. 1.

Характер розподілу за температурами T_{Π} і T_K від їх різниці $T_K - T_{\Pi}$. При дослідженні такого розподілу речовин (рис. 2, а, б) виявлено науково цікавий факт взаємозв'язку T_K і T_{Π} . Зокрема, якщо на графіку залежності $T_{\Pi} = f(\Delta T_{K\Pi})$ видалити всі точки, що мають T_{Π} , які лежать між двома лініями, паралельними осі абсцис (рис. 2, а), з такими значення: для нижньої лінії 1 – $T_{\min} = 308,15 \text{ K}$, а для верхньої лінії 2 – $T_{\max} = 329,15 \text{ K}$, відповідно, отримаємо смугу, яка охоплює інтервал температур між нижньою межею життєво оптимальних температур $35 \div 42^\circ\text{C}$ (оптимум $t_{\text{opt}} = 36,52422^\circ\text{C}$) метаболізму теплокровних організмів, та межею області фатальної руйнування білкових структур, яка настає при $56 \div 57^\circ\text{C}$ [3]. Інтервал (ширина) такої зони становить $\Delta t_0 \approx 21^\circ\text{C}$. Така ж ширина Δt_0 характерна і для зони виживання теплокровних: з нижньою межею $T_A \approx 302,15 \text{ K}$ ($28 \div 29^\circ\text{C}$) – при якій настає тимчасовий анабіоз, тривале перебування у якому закінчується летально, та верхньою межею $T_T \approx 323,15 \text{ K}$ ($49 \div 50^\circ\text{C}$) – при якій настає миттєвий тепловий удар, тривале перебування у якому також закінчується летально. Величина цих температурних інтервалів визначається із співвідношення важливих фундаментальних констант:

$$\Delta t_0 = G \cdot \frac{\Delta G_0^*}{\mu_0} = 21,0036664262...$$

де $G = 6,67428 \times 10^{-11} - \text{м}^3(\text{с}\cdot\text{кг})^{-2}$ – гравітаційна стала [14, 16], $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ – стала магнітної проникності вакууму [14], $\Delta G_0^* = 395458,1716 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ – питома енергія, яка припадає на розрив одного зв'язку між атомами вуглецю.

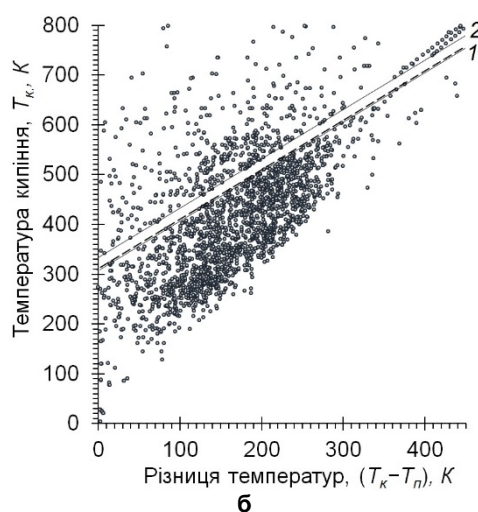
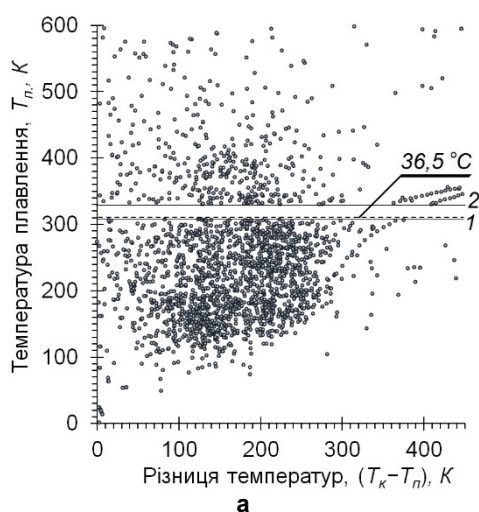


Рис. 2. Функції:

а) $T_{\Pi} = f(\Delta T_{K\Pi})$ і б) $T_K = f(\Delta T_{K\Pi})$ для простих речовин (хімічних елементів) і хімічних сполук неорганічної та органічної природи з порівняно невисокими T_{Π} ($0 \div 600 \text{ K}$) і T_K ($0 \div 800 \text{ K}$), відповідно.
(Пояснення інших позначень в тексті)

Хотілося би, при нагоді, відзначити, що величина ΔG_0 , тісно пов'язана і визначається з високою точністю через інші константи фундаментальної природи, а тому і сама має бути віднесена до фундаментальних констант. Детальніші пояснення і походження цієї величини автори вже наводили в своїх попередніх публікаціях, зокрема у роботі [3], де наведено кілька формул для її обчислення. Проте величина настільки важлива, що потребує додаткового дослідження і окремої публікації результатів.

Якщо залежність з вирізненими зонами представити у вигляді графічної залежності $T_K = f(\Delta T_{KL})$, то межі виділеної зони, лінії 1 і 2, зберігають паралельність, але з нахилом до осі абсцис під певним кутом (рис. 2, б). Тобто виявляється, що для будь якої речовини T_L і T_K пов'язані лінійним рівнянням $T_K = a(T_K - T_L) + b$. За наявності великої кількості точок (понад 120), що прилягають до меж звільненої зони, авторам вдалося точно визначити коефіцієнти рівняння лінії апроксимації $y_4 = 1,00092660467087x + 302,179177315001$, а також тангенс кута їх нахилу $(tg\alpha)_K = 1,001625958239436$, який пов'язаний з універсальною фізико-хімічною константою досить простим співвідношенням:

$$V_0 = \frac{1}{2} \rho_0^3 \sqrt{\rho_0} (tg\alpha)_K^3 2 \times 10^{-24},$$

де $V_0 = 0,0224139682 \text{ м}^3 \cdot \text{к-моль}^{-1}$ – мольний об'єм [14], однаковий для будь якої речовини, переведеної в газоподібний стан і приведений до нормальних умов (температура $T_0 = 273,15 \text{ К}$ і тиск $P = 101325 \text{ Па}$), $\rho_0 = 999,984 \text{ кг-м}^3$ – максимальна густина води [9], а також, як коефіцієнт перерахунку при переході від об'ємних одиниць до масових, і навпаки.

Встановлений лінійний характер взаємозв'язку T_L і T_K дозволив авторам з високою вірогідністю прогнозувати і уточнювати їх значення для простих речовин, експериментальне визначення T_L і T_K для яких досить проблематичне, наприклад, для трансуранових хімічних елементів з порядковими номерами від 103 до 118 періодичної таблиці Д.І. Менделєєва.

Кореляції температурних співвідношень з мольним об'ємом хімічних елементів та їх порядковим номером. На рис. 3а порівнюються графічні періодичні залежності термічного коефіцієнта $k_T = (T_K + T_L) / (T_K - T_L)$ та питомого мольного об'єму (V_E) усіх відомих на сьогодні 218 хімічних елементів від їхнього порядкового номера N_E в періодичній системі Д.І. Менделєєва. Дані для побудови функцій взяті із опублікованих джерел [7–9], а їх цифрові значення наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Узгоджені значення точних атомних мас, температур плавлення і кипіння та питомої густини всіх 118 хімічних елементів з уточненнями, внесеними в процесі їхнього дослідження

Номер п/п	Символ	Назва елементу	Атомна маса*	Температура (°C)		Густина (г/см³), при 20 °C
			а.о.м.	плавлення	кипіння	
1	2	3	4	5	6	7
1	H	Водень	1,00794	-259,16	-252,879	0,084 г/л
2	He	Гелій	4,002602	-272,2	-268,928	0,17 г/л
3	Li	Літій	6,941	180,5	1330	0,53
4	Be	Берилій	9,012182	1278	2970	1,85
5	B	Бор	10,811	2076	3927	2,46
6	C	Вуглець	12,0107	3641	сублімує	2.267 ^g (3,515) ^d
7	N	Азот	14,0067	-210	-195,795	1,17 г/л
8	O	Кисень	15,9994	-218,79	-182,962	1,33 г/л
9	F	Фтор	18,9984032	-219,67	-188,11	1,58 г/л
10	Ne	Неон	20,1797	-248,59	-246,046	0,84 г/л
11	Na	Натрій	22,98976928	97,794	882,94	0,97
12	Mg	Магній	24,305	650	1091	1,74
13	Al	Алюміній	26,9815386	660,32	2470	2,7
14	Si	Кремній	28,0855	1414	3265	2,33
15	P	Фосфор	30,973762	44,15	279,85	1,82
16	S	Сірка	32,065	115,21	444,6	2,06
17	Cl	Хлор	35,453	-101,5	-34,04	2,95 г/л
18	Ar	Аргон	39,948	-189,34	-185,848	1,66 г/л
19	K	Калій	39,0983	63,5	759	0,86
20	Ca	Кальцій	40,078	842	1484	1,54
21	Sc	Скандій	44,955912	1541	2836	2,99
22	Ti	Титан	47,867	1668	3287	4,51
23	V	Ванадій	50,9415	1910	3407	6,09
24	Cr	Хром	51,9961	1907	2671	7,14
25	Mn	Марганець	54,938045	1246	2061	7,44
26	Fe	Ферум	55,845	1538	2862	7,87
27	Co	Кобальт	58,933195	1495	2927	8,89
28	Ni	Нікель	58,6934	1455	2730	8,91
29	Cu	Мідь	63,546	1084,62	2562	8,92
30	Zn	Цинк	65,409	419,53	907	7,14
31	Ga	Галій	69,723	29,7646	2400	5,91
32	Ge	Германій	72,64	938,25	2833	5,32
33	As	Мишак	74,9216	615	сублімує	5,72
34	Se	Селен	78,96	221	685	4,82
35	Br	Бром	79,904	-7,2	58,8	3,14
36	Kr	Криптон	83,798	-157,37	-153,415	3,48 г/л
37	Rb	Рубідій	85,4678	39,3	688	1,53
38	Sr	Стронцій	87,62	777	1377	2,63
39	Y	Ітрій	88,90585	1526	2730	4,47
40	Zr	Цирконій	91,224	1855	4377	6,51
41	Nb	Ніобій	92,90638	2477	4744	8,58
42	Mo	Молібден	95,94	2623	4639	10,28

1	2	3	4	5	6	7
43	Tc	Технецій	98,9063	2157	4265	11,49
44	Ru	Рутеній	101,07	2334	4150	12,45
45	Rh	Родій	102,9055	1964	3695	12,41
46	Pd	Паладій	106,42	1554,9	2963	12,02
47	Ag	Срібло	107,8682	961,78	2162	10,49
48	Cd	Кадмій	112,411	321,07	767	8,64
49	In	Індій	114,818	156,5985	2072	7,31
50	Sn	Олово	118,71	231,93	2602	7,29
51	Sb	Сурма	121,76	630,63	1635	6,697
52	Te	Телур	127,6	449,51	988	6,25
53	I	Йод	126,90447	113,7	184,3	4,94
154	Xe	Ксенон	131,293	-111,75	-108,099	4,49 г/л
55	Cs	Цезій	132,9054519	28,4	690	1,9
56	Ba	Барій	137,327	725	1640	3,65
57	La	Лантан	138,90547	920	3454	6,16
58	Ce	Церій	140,116	798	3257	6,77
59	Pr	Празеодим	140,90765	931	3212	6,48
60	Nd	Неодим	144,242	1010	3127	7,0
61	Pm	Прометій	146,9151	1080	2730	7,22
62	Sm	Самарій	150,36	1072	1778	7,54
63	Eu	Європій	151,964	822	1597	5,25
64	Gd	Гадоліній	157,25	1311	3233	7,89
65	Tb	Тербій	158,92535	1360	3041	8,25
66	Dy	Диспрозій	162,5	1409	2335	8,56
67	Ho	Гольмій	164,93032	1470	2720	8,78
68	Er	Ербій	167,259	1522	2510	9,05
69	Tm	Тулій	168,93421	1545	1727	9,32
70	Yb	Ітербій	173,04	824	1193	6,97
71	Lu	Лютецій	174,967	1656	3315	9,84
72	Hf	Гафній	178,49	2150	5400	13,31
73	Ta	Тантал	180,9479	2996	5425	16,68
74	W	Вольфрам	183,84	3422	5555	19,26
75	Re	Реній	186,207	3186	5596	21,03
76	Os	Осмій	190,23	3045	5027	22,61
77	Ir	Іридій	192,217	2410	4130	22,65
78	Pt	Платина	195,084	1772	3827	21,45
79	Au	Золото	196,966569	1064,4	2940	19,32
80	Hg	Ртуть	200,59	-38,9	356,6	13,55
81	Tl	Талій	204,3833	303,6	1457	11,85
82	Pb	Свинець	207,2	327,5	1740	11,34
83	Bi	Бісмут	208,9804	271,4	1560	9,8
84	Po	Полоній	[209]**	254	962	9,2
85	At	Астат	[210]	302	337	6,4
86	Rn	Радон	[222]	-71	-61,8	9,23 г/л
87	Fr	Францій	[223]	27	677	1,87
88	Ra	Радій	[226]	700	1140	5,5
89	Ac	Актиній	[227]	1047	3197	10,07
90	Th	Торій	232,03806	1750	4787	11,72
91	Pa	Протактиній	231,03588	1554	4030	15,37
92	U	Уран	238,02891	1132,4	3818	18,97
93	Np	Нептуній	237,0482	640	3902	20,48
94	Pu	Плутоній	244,0642	641	3327	19,74
95	Am	Америцій	[243]	994	2607	13,67
96	Cm	Кюрій	[247]	1340	4384	13,51
97	Bk	Берклій	[247]	986	2785	13,25
98	Cf	Каліфорній	[251]	900	1682	15,1
99	Es	Ейнштейній	[252]	(860)***	(1993)	(13,4)
100	Fm	Фермій	[257]	(1100)	(1823)	(13,2)
101	Md	Менделевій	[258]	(1800)	(1988)	(11,3)
102	No	Нобелій	[259]	(1400)	(1990)	(15,4)
103	Lr	Лоуренсій	[262]	(2600)	(5212)	(23,0)
104	Rf	Резерфордій	[267]	(3200)	(7286)	(23,0)
105	Db	Дубній	[268]	(4000)	(7052)	(27,9)
106	Sg	Сіборгій	[271]	(4300)	(7454)	(30,5)
107	Bh	Борій	[270]	(4200)	(7641)	(33,4)
108	Hs	Гасій	[269]	(3900)	(6429)	(32,8)
109	Mt	Мейтнерій	[278]	(3400)	(5849)	(31,6)
110	Ds	Дармштадтій	[281]	(2800)	(7190)	(30,2)
111	Rg	Рентгеній	[281]	(1700)	(5646)	(25,6)
112	Cn	Коперницій	[285]	(-4)	(563)	(12,9)
113	Nh	Ніхоній	[284]	(365)	(1867)	(12,0)
114	Fl	Флеровій	[289]	(480)	(2363)	(10,7)
115	Mc	Московій	[289]	(370)	(1883)	(9,7)

1	2	3	4	5	6	7
116	Lv	Ліверморій	[292]	(390)	(1053)	(9,2)
117	Ts	Теннессін	[294]	(400)	(484)	(6,2)
118	Og	Оганесон	[297]	(-29,0)	(-21,5)	(6,4)

Примітки: * – високоточні значення з новітніми уточненнями [18] атомних мас; [..]** – масове число найбільш стабільного ізотопу за даними інтерактивного каталогу [13]; (...)*** – значення T_n , T_k і d_E прогнозовані авторами.

Аналіз рис. 3, а показує майже синхронний хід двох періодичних залежностей із зміщенням по абсцисі на один порядковий номер для функції $k_E = f(N_E)$ відносно $V_E = f(N_E)$ і $k_E = f(N_E)$. Така поведінка зазначених функцій відкриває нові можливості обґрунтованого прогнозування V_E , а також розрахованої на його основі питомої густини

(d_E) простої речовини для тих хімічних елементів (в основному трансуранидів), для яких експериментальне визначення утруднене. Розраховані нами відповідні цифрові значення згаданих величин у таблиці, для наочності, виділено круглими дужками, а на рис. 3, а і б вони позначені світлими незаштрихованими кружечками.

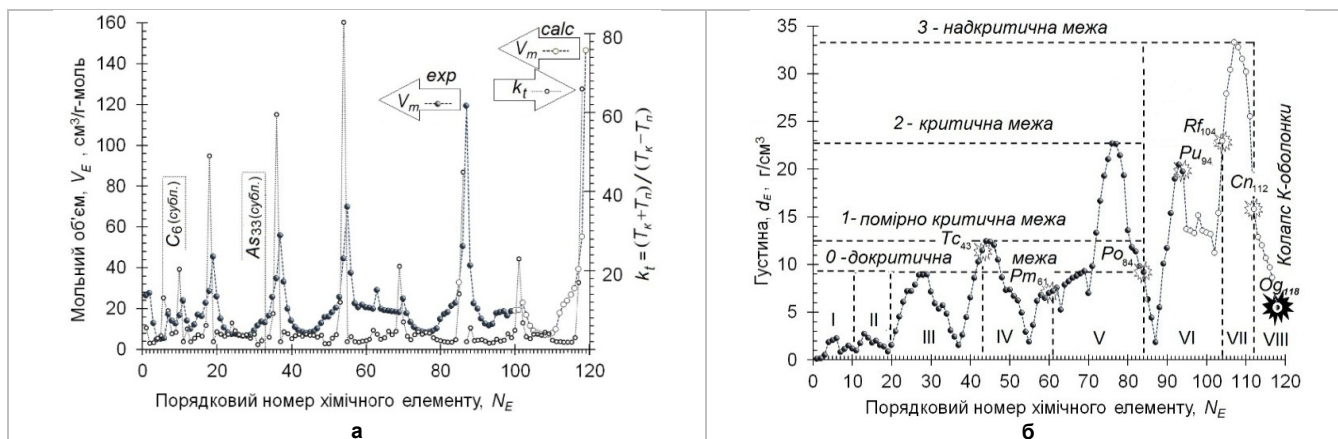


Рис. 3. Кореляція

а) періодичної залежності мольного об'єму V_E і температурного коефіцієнта $k_t = (T_k + T_n)/(T_k - T_n)$ хімічних елементів, а також б) питомої густини d_E для 118 елементів (включно з трансурановими) від порядкового номера N_E в періодичній таблиці хімічних елементів Д.І. Менделєєва (Додаткові пояснення в тексті)

Залежність питомої густини усіх 118 хімічних елементів від їх порядкового номера. На завершення прокоментуємо періодичну залежність $d_E = f(N_E)$ детальніше. Загальна картина такої залежності добре відома і в описовій, і у графічній формі [7–9], але в даній роботі показана повна закінчена картина для усіх 118 елементів практично закінченої 8-ми періодної періодичної системи хімічних елементів. Частково питання обґрунтування межі періодичної системи авторами уже розглядалося [1], де допускалося можливість існування надкороткоживучих ізотопів хімічних елементів з $N_E \gg 118 \div 120$. Аналізуючи сучасні дані і результати наших попередніх досліджень [1, 2], є всі підстави вважати, що фізичною межею атомних мас є масове число $(M_N)_{\max} = (308 \div 312) \times m_u$, де $m_u \div 1,66053904 \times 10^{-27}$ кг – загально прийнята атомна одиниця маси [14]. Такої межі можуть досягати ізотопи елементів з порядковим номером (тобто кількістю протонів у ядрі) $(N_E)_{\max} = 118 \div 126$.

Для граничної маси гіперзірки, на наш погляд, має бути характерною аналогічна кратність космологічних одиниць: $(M_*)_{\max} = (308 \div 312) \times M_\odot$, де $M_\odot = 1,9891 \times 10^{30}$ кг – маса зірки з параметрами ідеальної (температура киплячої поверхні $T_\odot = 5730$ К, радіус рівновеликої сфери $R_\odot = 6,95982278,8466 \times 10^8$ м), що майже збігається з параметрами Сонця [14, 20]. На це вказує характер простого обернено пропорційного зв'язку між космологічною і атомною одиницею:

$$M_\odot = \frac{1}{m_u} \times k_G = \frac{1}{m_u} \times \frac{c \cdot \mu_0^2 M_\odot^2}{2G \cdot N_0^3} = 1,98910 \times 10^{30} \text{ кг},$$

де $N_0 = 2^{10} = 1024$.

А це призводить до синхронної кореляції періодів напіврозпаду, питомої густини та атомних радіусів трансуранидів елементів, з відповідними характеристиками надмасивних зір з масами $(M_*) > 200 \times M_\odot$. Такі зорі

дуже рідкісні у Всесвіті, але вже зафіксовані астрономами [19], причому рідкісні із тих самих причин, що й трансуранидів елементи – зростання питомої густини до критичних меж, а з цим і високу нестабільність, аж до зхлопування зовнішніх плазмових оболонок у зірках і К-електронного шару в атомах.

Відповідно до періодичності змін питомої густини хімічних елементів, як і в попередніх дослідженнях [1, 2], на рис. 3 б автори виділяють чотири характеристичні межі: докритична, помірковано критична, критична і надкритична. Як відомо, хімічні елементи, за винятком технецію (Tc_{43}) і прометію (Pm_{61}), до свинцю і вісмуту стабільні. Але для зірок, це виділені нами 0-ва та 1-ша межа, картина складніша [15, 21]. Їхня стабільність і просторові характеристики змінюються синхронно з періодичною зміною питомої густини, тому вся область розбита на вісім періодів (рис. 3, б, римські цифри I–VIII), де властивості зір кантовано (стрибоподібно) змінюються з масами, кратними $M_\odot \times (M_E)$, де M_E – маса приграничних ізотопів, що знаходяться на межі виділених 8-ми періодів. Так, зорі з масами, кратними першому нестабільному елементу Tc_{43} , тобто $(M_*) > (M_{Tc}) \times M_\odot = (90 \div 100) \times M_\odot$ також стануть коротко живучими через зростаючу нестабільність. Наступний квантовий рівень нестабільності з магнітним збудженням починається з мас, кратних другому нестабільному елементу Pm_{61} , тобто $(M_*) > (M_{Pm}) \times M_\odot = (140 \div 150) \times M_\odot$.

При перевищенні помірно критичної межі наступний квантовий рівень високої нестабільності з розбуханням зоряних оболонок, тобто непропорційним збільшенням радіусів плазмового шару, який настає з мас, кратних третьому нестабільному елементу Po_{85} , тобто $(M_*) > (M_{Po}) \times M_\odot = (200 \div 210) \times M_\odot$. Четвертий квантовий стрибок нестабільності з інтенсивним роздуванням плазмової сфери настає з мас, кратних материнським нуклідам з виродженого нептуній-плутонієвого радіоактивного ряду тобто $(M_*) > (M_{Pu}) \times M_\odot = (240 \div 250) \times M_\odot$.

Детальніший виклад з ілюстрацією кореляції радіусів плазмових оболонок надмасивних зір з масами трансуранових елементів автори обговорять у наступній публікації. Тут хотілось би ще нагадати, що етап надмасивних зірок з миттєвим колапсом плазмової оболонки повинен наступати $(M_*)_{\max} = (308 \div 312) \times M_\odot$, що відповідає ізотопам хімічних елементів з порядковими номерами від 118 до 126.

Усе це також узгоджується з характером розподілу атомних мас хімічних елементів від їх порядкового номера. Зокрема, якщо побудувати за уточненими на сьогоднішній день даними усереднених точних атомних мас хімічних елементів, приведених в таблиці, графічну функцію $M_E = f(N_E)$, то найточнішою функцією апроксимації такого розподілу буде степенева функція виду $y = ax^b$, або $M_E = a \times (N_E)^b$. Причому коефіцієнти a і b , визначені математичною комп'ютерною програмою на основі вказаних в таблиці експериментальних M_E практично співпадають з відповідними величинами, розрахованими із фундаментальних констант за формулами:

$$a = \left(\frac{1}{4\pi} \mu_o \right)^4 \frac{2e_o V_o^2}{\rho_o^2} = 1,609873572...;$$

$$b = 3 \sqrt{\frac{M_o}{2Z_o}} = 3 \sqrt{\frac{10^3}{2c\mu_o}} = 1,098954755...$$

Далі, підставляючи відповідні значення у формулу визначення середньої атомної маси для Og (заключного 118 елементу 8-го періоду – оганесону) одержимо $M_{Og} = a \times 118^b = 304,5765$ а.о.м.

Слід також відзначити цікаве співвідношення, характерне для середньої атомної маси першого хімічного елементу – водню ($M_H = 1,00797$ а.о.м. [18]) та маси альфа-частинки ($M_\alpha = 2M_p + 2M_n = 4,0318879$ а.о.м. [14]), зокрема:

$$M_\alpha = \frac{2\mu_n^\circ + 2\mu_p^\circ}{\mu_u^\circ} = 4(M_H^\circ + \Delta M_\bullet) = 4 + \frac{1}{100} \left(\frac{4\pi}{3} - 1 \right) =$$

$$= 4,03188790205,$$

де $\mu_n = 1838,683660542$ – співвідношення маси нейтрону до маси електрону [14], $\mu_p = 1836,152672478$ – співвідношення маси протону до маси електрону [14], $\mu_u = 1822,888484958$ – співвідношення атомної одиниці маси до маси електрону [14], а

$$\Delta M_\bullet = \frac{1}{4\pi} \mu_o^2 \times \frac{M_o^3}{2\Delta\mu_{np}} = 1,9755131145481 \times 10^{-6},$$

де $\Delta\mu_{np} = \mu_n - \mu_p = 2,530988007$.

Висновки. Показано, що параметри рівнянь кореляційних ліній розподілу простих речовин (хімічних елементів), сполук органічної і неорганічної природи у вигляді функцій: $T_n = f(T_K)$, $T_K = f(\Delta T_{Kn})$, $T_n = f(\Delta T_{Kn})$, де $\Delta T_{Kn} = (T_K - T_n)$, та границь їх особливих зон, чітко взаємопов'язані на рівні простих математичних формул з фундаментальними константами: сталою тонкої структура – $\alpha_o = 0,0072973524$; константою гравітаційної взаємодії – $G = 6,67428 \times 10^{-11}$, м³(с·кг)⁻²; електричним імпедансом – $Z_o = c\mu_o = 376,73031346$; мольним об'ємом – $V_o = 0,0224139682$ м³·к·моль⁻¹; питомою енергією хімічного зв'язку $\Delta G_o = 395458,1716$ Дж·моль⁻¹; гравітаційним радіусом Сонця (врівноваженого згідно законів Кеплера) – $r_o = 1467,584624$ м, та інших.

Встановлено, що для області вибраних точок (T_i) на функції $T_n = f(\Delta T_{Kn})$, для яких $T_n = T_i$, лінії апроксимації до функції $T_K = f(\Delta T_{Kn})$, мають лінійний характер з характерними коефіцієнтами: $y = 1,00092660467x + 302,179177315$, але нахилені до осі абсцис з тангенсом кута нахилу $(\operatorname{tg} \alpha)_K = 1,001625958$, який пов'язаний простим спів-

відношенням з універсальною фізико-хімічною константою мольним об'ємом – $[(\operatorname{tg} \alpha)_K / (2 \cdot 10^3)]^{1/2} \approx V_o = 0,0224139682$ м³·к·моль⁻¹.

Виявлено практично синхронний хід двох періодичних залежностей мольного об'єму хімічних елементів V_E і їх температурного коефіцієнта $k_t = (T_K + T_n) / (T_K - T_n)$ від порядкового номера хімічних елементів. Виходячи з цього факту, був зроблений прогноз значень V_E , та розраховані на їх основі питомі густини (d_E) трансуранових елементів.

Проведено співставлення стабільності атомів і зірок на прикладі аналізу періодичної залежності питомої густини (d_E) усіх 118 відомих на сьогодні хімічних елементів від їх порядкового номера. Запропонована градація чотирьох граничних меж та восьми зон стабільності і стрибкоподібних переходів в стабільності зір відповідно до періодичних змін властивостей відповідних хімічних елементів з такою ж масовою кратністю для зір в космологічних масах як для атома в атомних масах $(M_*) = M_E \times M_\odot \leftrightarrow m_E = M_E \times m_u$. З'ясовано, що гранична межа як для атомів так і для зір наступатиме при досягненні кратності мас в $(308 \div 312)$ відповідних одиниць, тобто для зір $(M_*)_{\max} = (308 \div 312) \times M_\odot$, а для атомів $(m_E)_{\max} = (308 \div 312) \times m_u$, що відповідає ізотопам хімічних елементів з порядковими номерами від 118 до 126.

Список використаних джерел

- Максін В. І. / В.І. Максін, О.З. Стандритчук // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності, 2009. – Вип. 1(1–2). – С. 52–62.
Maksin V. I., Standritchuk O. Z. Ekologhiia dovkillia ta bezpeka zhyttiedial'nosti. 2009, 1(1–2), 52–62. (In Ukrainian).
- Максін В. І. / В.І. Максін, О.З. Стандритчук. // Біоресурси і природокористування, 2017. – Вип. 9(3–4). – С. 20–28.
Maksin V. I., Standritchuk O. Z. Bioresursy i pryrodokorystuvannia. 2017, 9(3–4), 20–28. (In Ukrainian).
- Максін В. І. / В.І. Максін, О.З. Стандритчук // Біоресурси і природокористування, 2013. – Вип. 5(5–6). – С. 24–37.
Maksin V. I., Standritchuk O. Z. Bioresursy i pryrodokorystuvannia. 2013, 5(5–6), 24–37. (In Ukrainian).
- Семишин В. І. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева / В.И. Семишин. – М.: Химия, 1972. – 188 с.
Semishin V.I. D.I. Mendeleev Periodic System of Chemical Elements. Moscow: Khimia, 1972, 188 p. (In Russian).
- Щеголев В. А. // Природа, 2009. – Вип. 1. – С. 32–43.
Schegolev V.A. Priroda. 2009, 1, 32–43. (In Russian).
- CRS Handbook of Chemistry and Physics. 70-th / Ed. R. C. Weast; Ed. Boca Raton, Florida: CRS Pres. Inc., 1984, 1990 p.
- Таблицы физических величин : справочник / Под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
Table of physical units. Handbook. Ed. by I.K. Kikoin. Moscow: Atomizdat, 1976, 1008 p. (In Russian).
- Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч; под общ. ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Наук. думка, 1987. – 830 с.
Goronovskiy I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E. F. A brief guide to chemistry. Ed. by A.T. Pilipenko. Kiev: Naukova dumka, 1987, 830 p. (In Russian).
- Температуры плавления и кипения чистых химических элементов при атмосферном давлении [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.himikatus.ru/art/melt_boil_el/melt_boil.php.
Melting and boiling points of pure chemical elements at atmospheric pressure. URL: http://www.himikatus.ru/art/melt_boil_el/melt_boil.php
- Температуры плавления и кипения веществ [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://chemister.ru/Database/Tables/mp.php?pageNum=1>.
Melting and boiling points of substances. URL: <http://chemister.ru/Database/Tables/mp.php?pageNum=1>
- Periodic table – chart of all chemical elements. URL: <https://www.lenntech.com/periodic/periodic-chart.htm>.
- Interactive Chart of Nuclides. URL: <http://www.nndc.bnl.gov/chart/>.
- Mohr P.J., Newell D.B., Taylor B.N. Rev. Mod. Phys., 88(3), 035009–1–035009–73.
- Шкловский И.С. Вселенная, разум, жизнь / И.С. Шкловский. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
Shklovskiy I.S. A Universe, a Mind, a Life. Moscow: Nauka, 1987, 320 p.
- Rosi G., Sorrentino F., Cacciapuoti L., Prevedelli M., Tino G. M. Nature, 2014, 510, 518–521.
- Tanabashi M. et al. Particle Data Group. Phys. Rev. D, 2018, 98(3), 030001.
- CIAAW. Atomic weights of the elements, 2017. Available online at: www.ciaaw.org.
- Millis J.P. The Top 10 Most Massive Stars. URL: <https://www.thoughtco.com/the-top-most-massive-stars-3073630>.

Надійшло до редколегії 18.10.18

О. Стандритчук, канд. хим. наук, ozrest@ukr.net,
В. Максін, д-р хим. наук
Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, Киев

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ И ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ТЕМПЕРАТУРАМ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ И ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ С ДРУГИМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ

Исследованы в большой выборке (более 2770 объектов) закономерности взаимосвязи между температурами плавления (T_m) и кипения (T_b) простых веществ (химических элементов) и различных химических соединений как неорганической, так и органической природы. Выявлены корреляции параметров соотношений температур с молярными объемами (V_E) и удельной плотностью (d_E) для 118 известных сегодня химических элементов. Выявлены строгие формульные связи с другими физико-химическими параметрами и константами. Удалось спрогнозировать и уточнить T_m , T_b , V_E и d_E химических элементов всего трансуранового ряда.

Ключевые слова: температуры плавления и кипения, химические элементы и соединения, молярный объем, плотность, константа гравитации, постоянная тонкой структуры, трансурановые элементы, предел массы атома.

O. Standrytchuk, PhD., ozrest@ukr.net,
V. Maksin, Dr. Sc.
National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv

REGULARITIES OF DISTRIBUTION BY MELTING AND BOILING POINT OF SIMPLE SUBSTANCES AND CHEMICAL COMPOUNDS AND THEIR RELATIONSHIP WITH OTHER PHYSICAL AND CHEMICAL PARAMETERS

Investigated in large sample (over 2770 objects) the patterns of relationship between melting points (T_m) and boiling point (T_b) of simple substances (chemical elements) and different chemical compounds, inorganic and organic nature. The detected temperature ratio parameter to correlation with amount of molar volume (V_E) and specific density (d_E) for the 118 today known elements. Found the strict formula mating with other physical-chemical parameters and constants. Able to predict and refine T_m , T_b , V_E and d_E of the chemical elements all Tran's uranium series.

It is show that the correlation equations of lines of distribution of simple substances (chemical) compounds of organic and inorganic nature in the form of functions: $T_m = f(\Delta T_{MB})$, $T_b = f(\Delta T_{MB})$, where $\Delta T_{MB} = (T_b - T_m)$, and the boundaries of their special zones clearly correlated to the level of simple mathematical formulas with the fundamental constants. In particular next constant: the fine structure ($\alpha_0 = 0.0072973524$; constant of gravitation ($G = 6.67428 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot (\text{c} \cdot \text{kg})^{-2}$); the electric impedance ($Z_0 = c\mu_0 = 376.73031$); a molar volume ($V_0 = 0.0224139682 \text{ m}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$); a specific energy chemical connection $\Delta G_0 = 395458,1716 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; and gravity radius (equally weighted according to Kepler's laws) $r_0 = 1467,584624 \text{ m}$, and others.

It is also shown that areas of selected points (T_i) on the function of the $T_m = f(\Delta T_{MB})$, for which $T_m = T_i$, the approximation lines on the function of $T_b = f(\Delta T_{MB})$, are linear in nature. This lines have characteristic coefficients: $y = 1,00092660467x + 302,179177315$, and tangent of an angle whose angle to the axis of the horizontal axis $\text{tg}(\alpha_K) = 1,0016259582$, the simple ratio of universal physical-chemical molar volume constant $[(\text{tg}(\alpha_K) / (2 \cdot 10^3))^{1/2}] \approx V_0 = 0,0224139682 \text{ m}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Found almost simultaneous move two periodicals dependencies molar volume V_E elements and their temperature coefficient $k_t = (T_b + T_m) / (T_b - T_m)$ from the sequence number of the chemical elements. Based on this fact, was made the forecast values of V_E , and calculated on the specific density (d_E) of the all elements Tran's uranium series items. Experimental determination

Conducted a comparison of the stability of atoms and stars on the example of the analysis of the periodic dependence of the specific density (d_E) all of the 118 known elements today from their serial number. Also was the proposed graduation of four a limited bounders, and eight zones of stability to the same a stars stability of the transitions in similar vision in accordance with the periodic changes in the properties of the respective chemical elements with same mass multiplicity sight for cosmological masses. Namely, for the stars $-M_* = M_E \times M_\odot$ same as for the atomic masses same $-m_E = m_u \times m_u$. In addition, show that limit for atoms and you allow vision grown to the multiplicity of the masses $(308 \div 312)$ of the respective units, i.e. sight $(M_*)_{\max} = (308 \div 312) \times M_\odot$, as for atoms $-(m_E)_{\max} = (308 \div 312) \times m_u$ corresponding isotope of the elements with sequential numbers from N_E with 118 to 126.

Keywords: melting and boiling point, chemical elements, chemical compounds, molar volume, density, fundamental constants, constant of gravitation, fine structure constant, trans uranium elements, the atom mass limit.

UDC 546.302; 548.73
DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).3](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).3)

O. Vassilyeva, PhD, vassilyeva@univ.kiev.ua,
E. Buvaylo, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
B. Skelton, PhD
School of Chemistry and Biochemistry, M310, University of Western Australia

DIRECT SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF BIS(BROMIDO-BIS(1,10-PHENANTHROLINE)-COPPER(II)) NITROPRUSSIDE DIMETHYLFORMAMIDE SOLVATE

The title compound, $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Br}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, was prepared by the self-assembly of nitroprusside anion and Cu cation containing a bidentate amine in the reaction of copper powder and sodium nitroprusside with NH_4Br and 1,10-phenanthroline (phen) in dimethylformamide (DMF). The complex is formed of discrete $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]^+$ cations, nitroprusside $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ anions and DMF molecules of crystallization. The cation has no crystallographically imposed symmetry; the metal atom coordinates two nitrogen atoms of two phen molecules and bromide ion. The copper coordination geometry is intermediate between a square pyramid and a trigonal bipyramid. The $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ anion is located on an inversion centre with the nitrosyl group modelled as disordered with one of the CN groups. The DMF solvent molecule was found to be disordered about the crystallographic inversion centre; geometries were restrained to ideal values. In the solid state, alternating layers of cations and of anions plus DMF molecules are stacked along the b axis.

Keywords: crystal structure, intermediate coordination geometry of copper(II), nitroprusside anion, disorder, layers of cations and of anions.

The $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ cations (phen is 1,10-phenanthroline) whose apical sites can be filled by incoming bridges have been utilized as useful tectons for the construction of heterometallic compounds with desirable properties. Self-assemblies of $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ and oxovanadium organophosphonates produced remarkable two- and three-dimensional materials [1]. Five different copper (II)-phenanthroline species were found to coexist in the crystal packing of inorganic-metalorganic hybrids based on Keggin

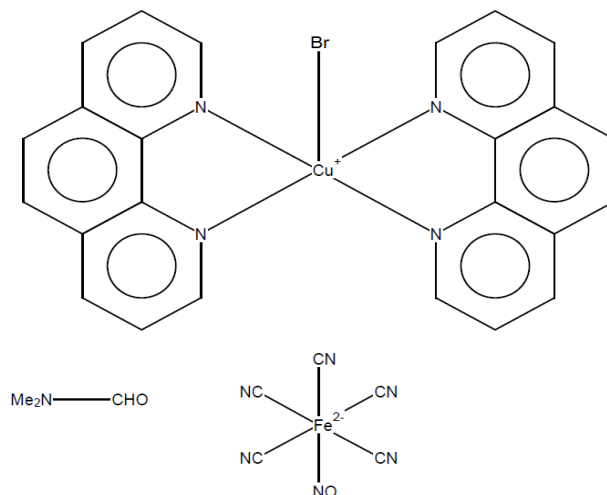
polyoxometalates and copper(II)-phenanthroline-oxalate complexes [2]. $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ molecular assemblies with the $\text{W}^{\text{V}}\text{-CN-Cu}^{\text{II}}$ linkage showed pronounced ferromagnetic $\text{W}^{\text{V}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ coupling for the equatorial cyano bridge at the Cu(II) center [3]. However, the combination of $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ and pentacyanometalate, for instance, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, was rarely reported.

A synthetic strategy developed in our group – direct synthesis of coordination compounds – employs metal

powders or metal oxides as starting materials to obtain novel metal complexes of various nuclearities and structures. Building blocks that are generated *in situ* from zerovalent metals and simple common ligands such as ethylenediamine [4–7], aminoalcohols [8] or Schiff bases [9], subsequently self-assemble with other metal centres present in the same reaction vessel.

Earlier, we have shown that sodium nitroprusside could be used as a source of metalloligand in direct synthesis of

heterometallic Cu/Fe complexes [10]. Here, we report on the synthesis and crystal structure of a new cation-anion Cu/Fe complex prepared by the self-assembly of nitroprusside anion and Cu cation containing a bidentate amine. The title compound was isolated from the solution obtained by reacting copper powder and sodium nitroprusside with NH_4Br and 1,10-phenanthroline in dimethylformamide (DMF). To the best of our knowledge the title compound has not been structurally characterized.



The title compound, $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]\cdot\text{DMF}$, is formed of discrete $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]^+$ cations, nitroprusside $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ anions and DMF molecules of crystallization. The $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]^+$ cation has no crystallographically imposed symmetry (Fig. 1). The metal atom is five-coordinate with four nitrogen atoms of two phen molecules and bromide anion. The Cu–N distances vary from 2.007(3) to 2.157(4) Å, the Cu–Br bond is 2.4365(8) Å (Table 1). The *cis* angles at the copper atom are in the range of 80.35(15)–112.00(10)°, the two *trans* angles are equal to

142.06(10) and 172.83(15)°. The angular structural index parameter, $\tau = (\beta - \alpha)/60$, evaluated from the two largest angles ($\alpha < \beta$) in the five-coordinated geometry with the ideal values of 1 for an equilateral bipyramid and 0 for a square pyramid [11], is equal to 0.52. Hence, the copper coordination geometry in the cation is intermediate between a square pyramid and a trigonal bipyramid. A similar coordination geometry was observed in other complexes containing $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]^+$ cations [12].

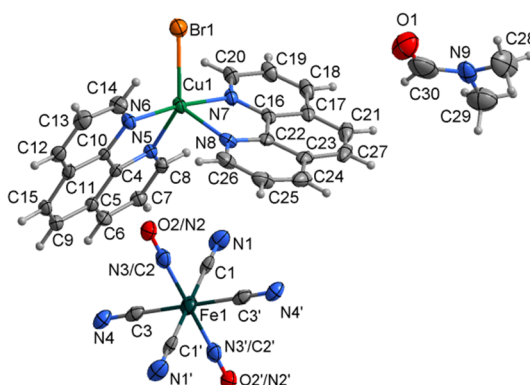


Fig. 1. Molecular structure of $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]\cdot\text{DMF}$ with the numbering scheme. The non-hydrogen atoms ellipsoids are shown at the 50 % probability level

The Fe atom of nitroprusside occupies an inversion center, giving rise to a disorder of the nitrosyl group between two *trans* positions (Fig. 1). The Fe–N/C bond distances in the range 1.846(5)–1.935(5) Å (Table 1) correspond to those typically observed in the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ anion [13]. The structure is completed by dimethylformamide solvent molecules that were found to be disordered about the crystallographic inversion centre.

In the solid state, layers of $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]^+$ cations and of nitroprusside anions plus DMF molecules alternate in the *b* direction. In a layer, the cations are arranged in stacks propagating along the *c* axis with the adjacent stacks lying

antiparallel to each other. The neighboring cations in a stack are inversion-related and display π – π stacking between coplanar phen molecules with the ring centroid distances of around 3.6–3.7 Å (Fig. 2). The copper atoms are arranged in a zig-zag fashion with two alternating Cu···Cu separations being about 6.94 and 8.77 Å. In a layer, the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ anions are stacked identically one above the other in the *a* direction alternating with stacks of DMF molecules. The crystal packing does not show any C–H···Br contacts below the van der Waals contact limit. The shortest distance between bromide atoms of above 4.74 Å does not suggest any Br···Br interactions either.

Table 1

Selected bond lengths [Å] and angles [°] for [Cu(phen) ₂ Br] ₂ [Fe(CN) ₅ (NO)]·DMF			
Cu(1)-N(6)	2.007(3)	Fe(1)-C(1)	1.846(5)
Cu(1)-N(7)	2.008(4)	Fe(1)-C(3)	1.902(5)
Cu(1)-N(5)	2.080(3)	Fe(1)-N(3)	1.935(5)
Cu(1)-N(8)	2.157(4)		
Cu(1)-Br(1)	2.4365(8)		
N(6)-Cu(1)-N(7)	172.83(15)	C(1)-Fe(1)-C(3)	91.4(2)
N(6)-Cu(1)-N(5)	81.37(14)	C(1)-Fe(1)-N(3)	89.77(19)
N(7)-Cu(1)-N(5)	93.36(14)	C(3)-Fe(1)-N(3)	90.40(19)
N(6)-Cu(1)-N(8)	96.37(15)		
N(7)-Cu(1)-N(8)	80.35(15)		
N(5)-Cu(1)-N(8)	105.92(14)		
N(6)-Cu(1)-Br(1)	95.55(11)		
N(7)-Cu(1)-Br(1)	91.59(11)		
N(5)-Cu(1)-Br(1)	142.06(10)		
N(8)-Cu(1)-Br(1)	112.00(10)		

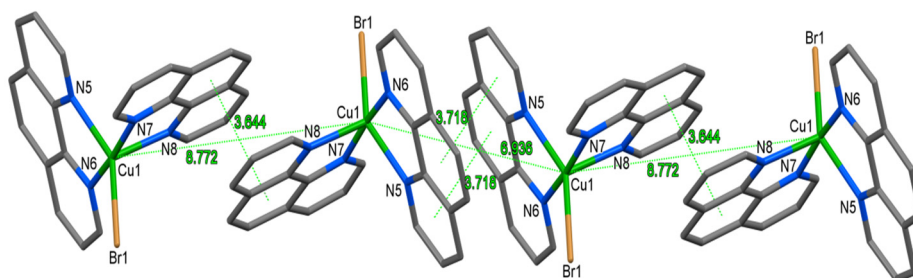


Fig. 2. π - π Stacking between coplanar phen molecules in a stack of the inversion-related [Cu(phen)₂Br]⁺ cations of [Cu(phen)₂Br]₂[Fe(CN)₅(NO)]·DMF

Table 2

Crystal data and structure refinement for [Cu(phen) ₂ Br] ₂ [Fe(CN) ₅ (NO)]·DMF	
Empirical formula	C ₅₆ H ₃₈ Br ₂ Cu ₂ FeN ₁₅ O ₂
Formula weight	1296.77
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 10.001(3)$ Å
	$b = 10.442(3)$ Å
	$c = 12.598(3)$ Å
	$\alpha = 79.276(4)^\circ$
	$\beta = 86.097(4)^\circ$
	$\gamma = 81.239(4)^\circ$
Volume	1276.5(6) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.687 Mg/m ³
μ	2.732 mm ⁻¹
Crystal size	0.30 x 0.21 x 0.05 mm ³
Reflections collected	11025
Independent reflections	5257 [$R(\text{int}) = 0.035$]
Data / restraints / parameters	5257 / 16 / 378
Goodness-of-fit on F^2	1.079
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0501$, $wR2 = 0.1367$
R indices (all data)	$R1 = 0.0743$, $wR2 = 0.1492$
Largest diff. peak and hole	0.946 and -1.066 e.Å ⁻³

Crystal structures of more than 500 metal complexes including [Cu(phen)₂X]⁺ cations with 1,10-phenanthroline and its derivatives are found in the Cambridge Database [14]. The copper atoms are five- or six-coordinate with similar Cu-N bond lengths to that of the title complex, with only slight deviations. The Database contains about 160 structures of pentacyanonitrosylferrate(II) complexes that comprise both mono- and heterometallic compounds. The nitroprusside anion exists either as anion or coordinates to another metal ion (Na, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Sm, Dy, Hg) through its one, two or four cyano nitrogen atoms, providing di- and polynuclear molecular aggregates as well

as one- and two-dimensional networks. A search for [Cu(phen)₂X]ⁿ⁺-[Fe(CN)₅(NO)]²⁻ metal complexes yielded 4 hits (AFEGUP, HUKWAM, HUKWEQ, QECGAI) with X = Cl⁻, CN⁻ and phen, that were synthesized in our group.

Synthesis of [Cu(phen)₂Br]₂[Fe(CN)₅(NO)]·DMF.

Copper powder (0.08 g, 1.25 mmol), NH₄Br (0.24 g, 2.45 mmol), Na₂[Fe(CN)₅(NO)]·2H₂O (0.37 g, 1.25 mmol), phen·H₂O (0.50 g, 2.5 mmol), and 20 ml DMF were heated to 323–333 K and magnetically stirred until total dissolution of the copper was observed (70 min). The resulting green solution was filtered and allowed to stand at room temperature. Dark-green plate-like microcrystals of the title

compound were formed within two days. They were collected by filter-suction, washed with dry PrOH and finally dried *in vacuo* (yield: 26 %). IR solid $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2150m, 1900vs, 1690m, 1600s, 1520w, 1430s, 1380m, 1230w, 1150w, 1110w, 1000w, 860vs, 790w, 720vs, 680vw.

Experimental. Crystallographic data for the structure were collected at 150(2) K on a Bruker SMART diffractometer fitted with Mo $\text{K}\alpha$ radiation. Following multi-scan absorption corrections and solution by direct methods, the structure was refined against F^2 with full-matrix least-squares using the program [15]. The DMF solvent molecule was found to be disordered about a crystallographic inversion centre the geometries of which were restrained to ideal values. All hydrogen atoms were added at calculated positions and refined by use of a riding model with isotropic displacement parameters based on those of the parent atoms. Anisotropic displacement parameters were employed throughout for the non-hydrogen atoms. The crystal data for $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ DMF are summarized in Table 2.

References

1. Finn R.C., Lam R., Greedan J. E., Zubieta J., *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 3745–3754.

2. Reinoso S., Vitoria P., Gutiérrez-Zorrilla J. M., Lezama L., Madariaga J. M., San Felices L., Iturrospe A., *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 4010–4021.
3. Korzeniak T., Desplanches C., Podgajny R., Giménez-Saiz C., Stadnicka K., Rams M., Sieklucka B., *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 2865–2872.
4. Nesterova O. V., Petrusenko S. R., Kokozay V. N., Skelton B. W., Linert W., *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, 7, 450–454.
5. Nesterova O. V., Lipetskaya A. V., Petrusenko S. R., Kokozay V. N., Skelton B. W., Jezierska J., *Polyhedron*, 2005, 24, 1425–1434.
6. Nesterova O. V., Petrusenko S. R., Kokozay V. N., Skelton B. W., Jezierska J., Linert W., Ozarowski A., *Dalton Trans.*, 2008, 11, 1431–1436.
7. Pryma O. V., Petrusenko S. R., Kokozay V. N., Skelton B. W., Shishkin O. V., Teplytska T. S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 7, 1426–1432.
8. Semenaka V. V., Nesterova O. V., Kokozay V. N., Dyakonenko V. V., Zubatyuk R. I., Shishkin O. V., Boca R., Jezierska J., Ozarowski A., *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 5460–5471.
9. Nikitina V. M., Nesterova O. V., Kokozay V. N., Goreshnik E. A., Jezierska J., *Polyhedron*, 2008, 27, 2426–2430.
10. Kozachuk O. V., Kokozay V. N., Vassilyeva O. Y., Skelton B. W., *Acta Cryst.*, 2012, E68, m1218–m1219.
11. Addison A. W., Rao N. T., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349–1356.
12. Murphy G., O'Sullivan C., Murphy B., Hathaway B., *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 240–248.
13. Rusanova J. A., Kozachuk O. V., Dyakonenko V. V., *Acta Cryst.*, 2013, E69, m391–m392.
14. Groom C. R., Bruno I. J., Lightfoot M. P., Ward S. C., *Acta Cryst.*, 2016, B72, 171–179.
15. Sheldrick G. M., *Acta Cryst.*, 2015, C71, 3–8.

Надійшла до редколегії 27.09.18

О. Васильєва, канд. хім. наук, vassilyeva@univ.kiev.ua,
О. Бувайло, канд. хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ
Б. Склтон, PhD
Університет Західної Австралії

ПРЯМИЙ СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА БУДОВА ДИМЕТИЛФОРМАМІДНОГО СОЛЬВАТУ БІС(БРОМІДО-БІС(1,10-ФЕНАНТРОЛІНО)-КУПРУМУ(II)) НІТРОПРУСИДУ

Катіони $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ (phen – 1,10-фенантролін) були використані як корисні тектони для побудови гетерометалічних сполук з бажаними властивостями. Відомі комплекси, що містять катіон $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{X}]^{n+}$ та нітропрусид-аніон $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, обмежуються 4-ма сполуками з $\text{X} = \text{Cl}^-$ та CN^- , які було синтезовано нашою групою раніше. Новий комплекс $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ було одержано в результаті самозбірки за участю нітропрусид-аніона та катіона купруму, що містить біидентатний амін, при взаємодії мідного порошку, нітропрусида натрію, NH_4Br і 1,10-фенантроліну в диметилформаміді (ДМФА). Сполука утворена з окремих катіонів $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]^+$, нітропрусид-аніонів $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ та сольватних молекул ДМФА. Катіон не має кристалографічної симетрії, атом металу координує чотири атоми нітрогену двох молекул фенантроліну та бромід-іон. Атом купруму демонструє координаційну геометрію, яка є проміжною між тригонально-біпірамідальною та квадратно-пірамідальною. У нітропрусид-аніоні, розташованому в центрі інверсії, нітрозильна група розупорядкована з однією з груп CN. Молекула розчинника також розупорядкована навколо центра кристалографічної інверсії; її геометрія змодельована з використанням ідеальних параметрів. У кристалі сполуки шари катіонів та такі, що містять аніони і молекули ДМФА, чергуються вздовж осі b. У шарі катіони утворюють колонки, які поширюються вздовж осі b. Сусідні колонки антипаралельні. Катіони в колонці пов'язані π – π стекінгом між копланарними молекулами фенантроліну з відстанями між центроїдами 3,6–3,7 Å. Атоми міді розташовані зигзагоподібно з відстанями $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ близько 6,94 і 8,77 Å, що чергуються.

Ключові слова: кристалічна будова, проміжна координаційна геометрія купруму(II), нітропрусид-аніон, розупорядкованість, шари катіонів та аніонів.

О. Васильєва, канд. хім. наук, vassilyeva@univ.kiev.ua,
Е. Бувайло, канд. хім. наук
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев
Б. Склтон, PhD
Университет Западной Австралии

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДНОГО СОЛЬВАТА БИС(БРОМИДО-БИС(1,10-ФЕНАНТРОЛИНО)-МЕДИ(II)) НИТРОПРУСИДА

Комплекс $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Br}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ был получен в результате самосборки с участием нитропрусид-аниона и катиона меди, содержащего бидентатный амин, при взаимодействии мідного порошка, нитропрусида натрия, NH_4Br и 1,10-фенантролина (phen) в диметилформамиде (ДМФА). Соединение состоит из отдельных катионов $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Br}]^+$, нитропрусид-анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ и сольватных молекул ДМФА. Катион не имеет кристаллографической симметрии, атом металла координирует четыре атома азота двух молекул фенантролина и бромид-ион. Координационная геометрия меди является промежуточной между тригонально-бипирамидальной и квадратно-пирамидальной. В нитропрусид-анионе, находящемся в центре инверсии, нитрозильная группа разупорядочена с одной из групп CN. Молекула растворителя также является разупорядоченной относительно центра кристаллографической инверсии; ее геометрия была приведена к идеальным параметрам. В кристалле комплекса слои катионов и анионов плюс молекулы ДМФА чередуются вдоль оси b.

Ключевые слова: кристаллическое строение, промежуточная координационная геометрия меди(II), нитропрусид-анион, разупорядоченность, катионные и анионные слои.

УДК 546.65.77.78

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).4](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).4)

До 100-річчя з дня народження
д-ра хім. наук, проф. А. Голуба

О. Перепелиця, д-р хім. наук, victanh111@ukr.net
Національний університет харчових технологій, Київ,
В. Максін, д-р хім. наук, vimaksin@i.ua

Національний університет біоресурсів і природокористування, Київ

СИСТЕМА ПОДВІЙНИХ ВОЛЬФРАМАТІВ І МОЛІБДАТІВ $MR(EO_4)_2$, $M - NH_4, Ag, Cu, Ti, R -$ ТРИВАЛЕНТНИЙ МЕТАЛ, $E - Mo, W$

Осадженням із водних розчинів і твердофазним способом одержано більше 120 подвійних вольфраматів і молібдатів складу $MR(EO_4)_2$, $M-NH_4, Ag, Cu, Ti, R - Bi$ (окрім сполук з NH_4^+), $La-Lu, Y, Sc$, (окрім сполук з Cu^+); In (окрім сполук з амонієм і вольфрамом); Fe і Cr (тільки для подвійних вольфраматів з аргентумом). Усі сполуки вивчені методами хімічного аналізу (у випадку їх осадження із розчинів), термогравіметрії, РФА та ІЧ-спектроскопії. Побудовані уточнені діаграми областей існування структурних типів синтезованих сполук. Установлені закономірності формування різних типів кристалічних структур поліморфних модифікацій виділених сполук залежно від співвідношення радіусів одно- і тривалентного металів. Створено базу даних для одержання матеріалів на основі досліджених сполук.

Ключові слова: подвійні вольфрамат і молібдати амонію, аргентуму, купруму, талію і тривалентних металів, діаграми структурних типів, перспектива застосування.

Вступ. Подвійні вольфрамат і молібдати $MR(EO_4)_2$ для лужних металів одержані, вивчені та описані як можливі та діючі лазерні та люмінесцентні матеріали [1–4]. Що стосується однотипних сполук з вмістом одновалентних катіонів амонію, аргентуму, купруму і талію, то про них є лише поодинокі повідомлення, зокрема, про сполуки РЗЕ з амонієм [5] та індію з аргентумом [6].

Мета роботи – одержати подвійні вольфрамат і молібдати більшості тривалентних металів з одновалентними іонами – амонієм, аргентумом, купрумом і талієм, вивчити їх властивості фізико-хімічними методами, встановити їх структурні типи, побудувати уточнені діаграми областей існування структурних типів залежно від розміру радіусів тривалентних металів і співвідношення радіусів одновалентних до тривалентних металів, виявити закономірності впливу розмірного фактора і природи одно- і тривалентних іонів на формування структурних типів цільових сполук, на базі побудованих діаграм оцінити перспективи застосування цих сполук.

Методи та об'єкти дослідження. Вихідні реактиви – здебільшого нітрати або оксиди тривалентних металів, оксиди молібдену та вольфраму (для синтезу із розчинів брали натрій вольфрамат або молібдат) мали кваліфікацію "чда" або "хч", нітрат аргентума – "ч", нітрат талію, що мав кваліфікацію "ч", додатково очищали перекристалізацією, амоній вольфрамат і молібдат одержували у розчині із їх полімерних пара-солей амонію додаванням розчину 25 % амоніаку до рН ~8; Cu_2O одержували в лабораторії за стандартною методикою із купрум(II) сульфату, додаючи розчин глюкози і лугу. Для синтезу подвійних вольфраматів і молібдатів купруму(I) і $R^{3+} - Se, Pr, Tb$ використовували не їх оксиди, а одержані в лабораторних умовах середні солі складу $R_2(EO_4)_3$.

Осадження подвійних вольфраматів і молібдатів з вмістом амонію, аргентума і талію здійснювали за відомими методиками [8].

Синтез такого типу сполук з купрумом проводили в вакуумі або в запаяних пірексових або кварцевих ампулах, із яких перед герметизацією відкачували повітря, щоб запобігти окисненню (Cu^+ до Cu^{2+} ; для речовин з молібдат-іоном температура – 450–500°C, тривалість синтезу – 35 год, для речовин з вольфрамат-іоном температура – 650°C, тривалість синтезу – 20 год).

В процесі твердофазного синтезу $Cu^{1+}R^{3+}(E^{6+}O_4)_2$, $E - W, Mo$, реакційні суміші гомогенізували не менше двох разів, процес одержання даних сполук проводили також в атмосфері гелію.

Сполуки $MR(EO_4)_2 \cdot xH_2O$, одержані із водних розчинів, як і $NH_4Sc(MoO_4)_2$, аналізували на вміст тривалентного металу, відділяючи оксалат (у випадку РЗЕ та ітрію) або гідроксид (у випадку індію або скандію) з наступним прожарюванням до оксиду або трилонометрично, вольфрам визначено осадженням вольфраматної кислоти, молібден – його оксихінолінату, аргентум – роданідним методом у присутності Fe^{3+} , талій – методом полуменевої спектроскопометрії, нітроген у подвійних вольфраматах РЗЕ та амонію визначали методом К'ельдаля.

Термічні властивості одержаних подвійних вольфраматів і молібдатів одновалентних іонів і тривалентних металів досліджували на дериватографі системи Паулік, Паулік, Ердей, зі швидкістю нагрівання 0,167 град/с (наважки – $(0,1-0,5) \times 10^{-3}$ кг, тиглі платинові та корундові, точність вимірів температури $\pm 10^\circ C$ для попередніх дослідів і $\pm 5^\circ C$ для систематичних визначень). Інтегральну термопару Pt/Pt-Rh калібрували за температурами плавлення стандартних реперних речовин, холодні спаї термопар знаходились при $0^\circ C$. Значення температур плавлення і поліморфних перетворень визначали за початком термоефектів (лише в окремих випадках за їх максимумом або мінімумом).

Ідентифікацію зневоднених сполук або одержаних твердофазним способом (як і їх поліморфних модифікацій) здійснювали методом рентгенофазного аналізу (РФА), (мідне випромінювання, установки ДРОН УМ1 і ДРОН-2, точність визначення параметрів $\pm(0,005-0,02) \text{ \AA}$); поліморфізм і фазові переходи $MR(EO_4)_2$, $M-Ag, Ti$, досліджено П.В. Клевцовим методом високотемпературної дифрактометрії (ВТД, апарат ДРОН-0,5 з приставкою КРВ-1200) [8, 9].

ІЧ-спектри реєстрували на спектрографах UR-10 і UR-20 (готували таблетки з вмістом досліджуваних речовин в KBr), а віднесення частот валентних коливань тетраедра EO_4 або октаедра EO_6 виконували згідно [10].

Для об'єднання всіх відомих подвійних вольфраматів і молібдатів одновалентних катіонів і тривалентних металів у єдину систему використано розраховану Д.С. Каянкою стандартну мольну теплоту їх утворення – ΔH_{298}° за його ж напівемпіричним методом [11, 12].

Результати та їх обговорення. Як видно із наведеного короткого огляду, подвійні вольфрамат і молібдати лужних і тривалентних металів досліджені досить повно ще до 1990 р., тоді як аналогічні за складом сполуки з вмістом аргентуму, талію і вольфрамат-іоном, уперше одержані В. Максимом в лабораторії професора А. Голуба, вивчаються і в наш час. Про можливість одержання подвійних молібдатів і вольфраматів, купрума (I)

і тривалентних металів заявлено О. Перепелицею в 1974 р. [13], пізніше це було підтверджено ним експериментально в тій самій лабораторії.

Комплексне застосування методів хімічного аналізу, термогравиметрії, РФА, ІЧ-спектроскопії, а також напівемпіричного методу розрахунку стандартної мольної теплоти утворення – ΔH_{298}° одержаних сполук забезпечило можливість виявити структурні типи сполук, побудувати діаграми областей їх існування, встановити закономірності зміни одних структур на інші, і, як наслідок, оцінити перспективи практичного застосування одержаних сполук.

Подвійні вольфрамати амонію з РЗЕ та скандієм описані в [14], через наявність у їх складі катіона амонію сполуки термічно нестійкі.

Методом РФА та ІЧ-спектроскопії для цих сполук ідентифіковано три структурні типи: моноклінно спотвореного шееліту з R–La–Sm, моноклінного β -KY(WO₄)₂ для сполук з R–Gd–Lu, Y, гексагонального KSc(WO₄)₂ для амоній-скандієвого подвійного вольфраму (рис. 1, а).

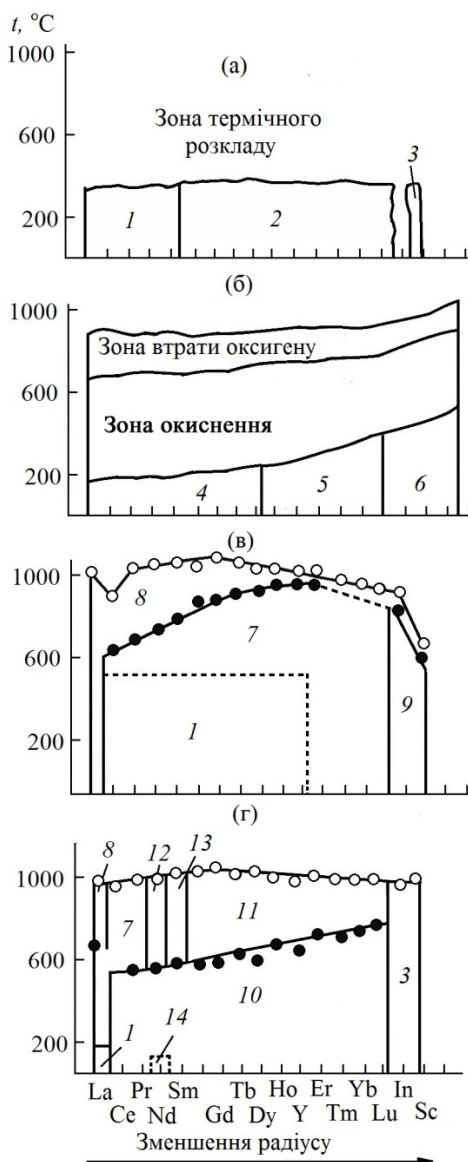


Рис. 1. Діаграми областей існування структурних типів сполук MR(WO₄)₂, M(I) – NH₄ (а) [12]; Cu (б), Ag (в) і TI (г) [16]:

- 1 – тип моноклін-спотворений CaWO₄, 2 – β -KY(WO₄)₂, 3 – KSc(WO₄)₂, 4 – α -LiPr(WO₄)₂, 5 – β -Li Yb(WO₄)₂, 6 – LiFe(WO₄)₂, 7 – α -KNd(WO₄)₂, 8 – CaWO₄, 9 – NaFe(WO₄)₂, 10 – α -KY(WO₄)₂, 11 – β' -KY(WO₄)₂, 12 – KY(MoO₄)₂, 13 і 14 – нові структурні типи, які утворюються при охолодженні розплаву

Подвійні вольфрамати аргентума і тривалентних металів (РЗЕ, індію та скандію) одержано із водних розчинів і твердофазним методом, з бісмутом – тільки твердофазним методом спіканням стехіометричної суміші вихідних середніх вольфраматів спочатку при 600°C протягом 25 год і потім при 670°C протягом 50 год. Виділені із водного розчину сполуки містили до 5 моль води, крім сполуки зі скандієм, де води було 4 моль.

При нагріванні до 200°C сполуки втрачають воду і при 480°C починають переходити із рентгеноаморфного стану в кристалічний. Плавляться всі AgR(WO₄)₂ з РЗЕ при 980–1175°C, AgBi(WO₄)₂ – 780°C [15], AgR(WO₄)₂, R–In – при 930°C, R–Sc – при 695°C [7].

Низькотемпературні модифікації AgR(WO₄)₂, R–La–Lu, Y, Sc, одержані обезводненням їх осадів, виділених із розчинів, при 500°C протягом 25 год.

РФА встановлено, що всі сполуки, крім R–La, Bi, є поліморфними. Для AgR(WO₄)₂ виявлено тільки один структурний тип шееліту, який є високотемпературною модифікацією у сполук з R–Ce–Lu, Y (рис. 1в), низькотемпературні модифікації з цими ж тривалентними металами належать до структурного типу α -KNd(WO₄)₂ моноклінної сингонії. Температура фазового $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення закономірно зростає від ~700°C у сполуки з церієм до 1050°C для сполуки з ербієм. Охолодження високотемпературних β -AgR(WO₄)₂, R–Ce–Ho, Y, приводить до утворення β' -модифікації зі структурою спотвореного шееліту [15]. Для AgIn(WO₄)₂ виявлено поліморфне перетворення при 890°C, для AgSc(WO₄)₂ – при 660°C. Низькомолекулярні модифікації обох сполук мають вольфрамітоподібну структуру типу NaFe(WO₄)₂.

Подвійні вольфрамати РЗЕ, індію, скандію, галію, хрому, бісмуту і купрума (I), одержані за відомою методикою, при нагріванні на повітрі починають окиснюватися при ~200°C, а до 700°C цей процес повністю закінчується, збільшення температури вище ~700°C викликає зворотний ефект – приєднаний кисень починає відщеплюватися, а при температурі >900°C цей процес протікає досить інтенсивно.

Для CuR(WO₄)₂ встановлено три структурних типи: тип триклінного α -LiPr(WO₄)₂ з R–La–Dy (речовини цегристо-червоного кольору), тип моноклінного вольфрамітоподібного β -LiYb(WO₄)₂ з R–Ho–Lu, Y (речовини чорного кольору) і структурний тип вольфрамітоподібного моноклінного LiFe(WO₄)₂ з R–In, Sc, Ga, Cr (речовини чорного кольору), (рис. 1, б).

Подвійні вольфрамати талію і тризарядних металів одержані осадженням із водних розчинів (крім сполуки з бісмутом) у вигляді гідратованих осадів TIR(WO₄)₂·4H₂O, зневоднюються при нагріванні до 180°C. Кристалізація безводних сполук відбувається при 430–480°C, а фазовий перехід проявляється екзо ефектом для всіх сполук з Rg–Lu на кривих ДТА: від 530°C (для сполуки з празеодимом) і до 745°C (для сполуки з ітербієм). Плавляться TIR(WO₄)₂ в інтервалі 915–1015°C: при 940 – з La, 920 – з Ce, 1015 – з Gd, 930 – з Lu, 915 – з In, 940°C – зі Sc [16].

Для TIR(WO₄)₂ методами РФА та ІЧ-спектроскопії (цей метод використовували і для одностипних сполук амонію, аргентума і купрума) ідентифіковані структурні типи:

α -KNd(WO₄)₂ для α -модифікації сполуки з лантаном; всі α -модифікації TIR(WO₄)₂ з R–Ce–Lu, Y і TiBi(WO₄)₂ представлені одним структурним типом α -KY(WO₄)₂; β -TiNd(WO₄)₂ має структуру KY(WO₄)₂; структурний тип β' -KY(WO₄)₂ знайдений для всіх β' -модифікацій сполук з R–Eu–Lu. TIR(WO₄)₂, R–In, Sc, належать до структурного типу гексагонального KSc(WO₄)₂ (рис. 1, в).

У табл. 1 наведені рентгенографічні характеристики одержаних MR(WO₄)₂, з якої, як і з рис. 1, видно, що

серед сполук з амонієм, купрумом (I), аргентумом і талієм структурний тип спотвореного шееліту зустрічається в амонієвих і аргентумовмісних сполуках, а також у талій-лантановим подвійному вольфраматі. До структурного типу гексагонального $KSc(WO_4)_2$ належить $NH_4Sc(WO_4)_2$ і $TiR(WO_4)_2$, $R=In, Sc$; структурний тип $\alpha-KNd(WO_4)_2$ виявлений для α -модифікації $AgR(WO_4)_2$, $R=Ce-Lu, Y$, $\alpha-TiLa(WO_4)_2$ і $\beta-TiR(WO_4)_2$, $R=Ce, Pr$. Інші структурні типи існують тільки в рядах сполук з одним і

тим самим однозарядним катіоном: тип $\beta-KY(WO_4)_2$ – в сполуках з амонієм; типи $\alpha-LiPr(WO_4)_2$, $\beta-CuNd(WO_4)_2$, $\beta-LiYb(WO_4)_2$ і $LiFe(WO_4)_2$ – у сполуках з купрумом; тип $NaFe(WO_4)_2$ – у сполуках з аргентумом при $R=In, Sc$; тип $\alpha-KY(WO_4)_2$ – у низькотемпературних модифікаціях сполук з талієм при $R=Ce, La, Y$. Крім названих раніше вже відомих типів, для $\beta-TiSm(WO_4)_2$ і $\beta'-TiNd(WO_4)_2$ виявлено нові структурні типи.

Таблиця 1

Рентгенографічні характеристики представників структурних типів $MR(WO_4)_2$ ($M = Cu, Ag, Ti$; $R = La, Y, In, Sc, Bi$) [16]

Модифікації і формула сполуки	Структурний тип, пр. гр.	Параметри елементарної ґратки				Z	ρ , кг/м ³
		a, Å	b, Å	c, Å	кут спотворення		
$\alpha-CuNd(WO_4)_2$	$\alpha-LiPr(WO_4)_2$, C^1-P1	7,46	7,99	7,20	$\alpha = 115^\circ 00'$ $\beta = 116^\circ 09'$ $\gamma = 56^\circ 51'$	2	7,24
$\beta-CuNd(WO_4)_2$	Новий, $P1$	6,133	6,076	5,019	$\alpha = 111^\circ 59'$ $\beta = 93,24^\circ$ $\gamma = 111^\circ 2'$	1	–
$\alpha-CuY(WO_4)_2$	$\beta-LiYb(WO_4)_2$, C^4-P2/n^{2h}	10,06	5,81	5,02	$\beta = 94^\circ 10'$	2	7,39
$\beta-CuY(WO_4)_2$	$\beta-CuY(WO_4)_2$, $P1$	5,939	6,042	5,025	$\alpha = 112,3^\circ$ $\beta = 92,84^\circ$ $\gamma = 111,77^\circ$	1	–
$CuIn(WO_4)_2$	$LiFe(WO_4)_2$, $C2/c$	9,67	11,65	4,989	$\beta = 90,9^\circ$	4	9,51
$\alpha-AgNd(WO_4)_2$	$\alpha-KNd(WO_4)_2$, $12/c$	8,08	10,85	7,29	$\beta = 98,2^\circ$	–	7,78
$\beta-AgNd(WO_4)_2$	$CaWO_4$, $14_1/a$	5,321		11,58		2	7,60
$\beta'-AgSm(WO_4)_2$	–	5,294	11,55	5,278	$\beta = 90,2^\circ$	2	7,885
$AgIn(WO_4)_2$	$NaIn(WO_4)_2$, $P2/c$	10,44	5,87	5,07	$\beta = 90(1)^\circ$	2	7,68
$\alpha-TiLa(WO_4)_2$	$\alpha-KNd(WO_4)_2$, $12/c$	8,45	10,99	7,64	$\beta = 100^\circ 27'$	4	8,04
$\beta-TiLa(WO_4)_2$	$CaWO_4$, $14_1/d$	5,46		12,29		2	7,63
$\alpha-TiNd(WO_4)_2$	$\alpha-KY(WO_4)_2$, $12/c$	8,24	10,65	7,64	$\beta = 94^\circ 14'$	4	8,41
$\beta-TiY(WO_4)_2$	$\beta'-KY(WO_4)_2$, $P2/c$	17,89	10,35	7,78	$\beta = 94^\circ 47'$	8	7,33
$TiBi(WO_4)_2$	$\alpha-KY(WO_4)_2$, $12/c$	8,25	10,61	7,61	$\beta = 93,8^\circ$	4	9,11

Деякі структурні типи, виявлені в $MR(WO_4)_2$ раніше, були ідентифіковані в аналогічних за складом подвійних молібдатах: тип $NaFe(WO_4)_2$ (те саме, що і $NaIn(WO_4)_2$) – для $CuR(WO_4)_2$, $R=Tm-Lu$, і $\alpha-AgFe(WO_4)_2$; тип $LiFe(WO_4)_2$ – в $CuIn(WO_4)_2$; тип $CaWO_4$ – в $AgLa(WO_4)_2$ і $\beta-AgR(WO_4)_2$, $R=Ce-Lu, Y, Bi$; тип $KY(WO_4)_2$ – в $\alpha-TiR(WO_4)_2$ при $R=Ce-Tb$ і для $NH_4La(WO_4)_2$, а також деяких інших.

Подвійні молібдати амонію та РЗЕ або скандію одержані із водних розчинів. Сполука із вмістом скандію виявилась безводною, лантану – мала склад $NH_4La(MoO_4)_2 \cdot H_2O$, а сполуки лантанодів $Sc-Lu$ і Y виділені у вигляді дигідратів. Хімічний аналіз сполук на вміст скандію, РЗЕ та молібдену підтвердив їх відповідність хімічній формулі.

Дериватограми $NH_4R(MoO_4)_2 \cdot H_2O$, де $n=1;2$: $R = РЗЕ$, розділяються на три групи: для лантану (перша), для лантанодів від церію до ербію та ітрію (друга) і для тулію, ітербію і лютецію (третя). У сполуках перших двох груп вода відщеплюється в інтервалі 60–(170–200)°C. Термоліз сполуки з лантаном розпочинається при 320°C і супроводжується двома екзотермічними ефектами при 415 і 470°C. Початок термічного розкладу сполук від празеодима до ербію і з ітрієм відповідає – 350°C, а окиснення – 470–490°C. В сполуках з лантанодами від тулію (III) до лютецію (III) відщеплення продуктів розкладу катіона амонію протікає у дві стадії: при 205–260 і 430–470°C. Безводний $NH_4Sc(MoO_4)_2$ розкладається при 350–400°C.

Аналіз ІЧ-спектрів $NH_4R(MoO_4)_2$ був виконаний порівняно з однотипними сполуками калію. Для $NH_4La(MoO_4)_2$ встановлено тип ромбічного $KY(MoO_4)_2$, сполуки $NH_4R(MoO_4)_2$, найімовірніше, ізоструктурні $\alpha-TiEr(MoO_4)_2$ зі структурою моноклінно-спотвореного калій-ітрієвого молібдату.

ІЧ-спектр $NH_4Sc(MoO_4)_2$ ідентичний $KR(MoO_4)_2$, $R=Al, Sc, Fe$. РФА підтвердив дані ІЧ-спектроскопії (рис. 2 г).

Зокрема, $NH_4La(MoO_4)_2$ ізоструктурний $KY(MoO_4)_2$, пр.гр. $Pbcn$, $a = 19,00$; $b = 8,28$, $c = 5,22$ Å, $d_x = 3,83$ кг·м⁻³; $NH_4Sc(MoO_4)_2$ ізоструктурний $KAL(MoO_4)_2$, пр.гр. $P3m1$; $a = 5,78$; $c = 5,58$ Å; $d_x = 2,50$ кг·м⁻³.

Подвійні молібдати аргентума і тривалентних металів. Сполуки з РЗЕ, скандієм, індієм одержані осадженням із водних розчинів і твердофазними реакціями, а сполуки з бісмутом, ферумом (III) і хромом – тільки твердофазним способом.

РФА і термогравіметрія не виявили поліморфізму у сполуках з РЗЕ, бісмутом і хромом, тоді як сполуки з ферумом (III) та індієм – поліморфні – їх α -модифікації зворотно переходять в β -модифікації при 600 і 510°C відповідно. Плавляться всі $AgR(MoO_4)_2$ інконгруентно, внаслідок чого утворюється жовтий осад молібдату металу (III) і темно-коричневий розплав молібдата аргентума (I). Температури плавлення лежать у межах 1005–1110°C для всіх лантанодів, крім лютецію, а також для ітрію. Сполука з лютецієм плавиться при 970°C, бісмутом – при 850, хромом або індієм – при 650, ферумом (III) – при 550, зі скандієм – розкладається у твердій фазі при 530°C.

За даними ІЧ-спектроскопії сполуки з лантаном–лютецієм і бісмутом дають смуги поглинання, які відповідають валентним коливанням тетраедра MoO_4 . ІЧ-спектр $\alpha-AgFe(MoO_4)_2$ вказує на октаедричну координацію молібдена (VI) в MoO_6 , ІЧ-спектр $\alpha-AgIn(MoO_4)_2$ має смуги поглинання характерні як для тетраедра MoO_4 , так і для октаедра MoO_6 . Отже, ця сполука займає проміжне положення між сполуками з різним оточенням молібдену атомами кисню. Для $AgR(MoO_4)_2$ методом РФА встановлено п'ять структурних типів: $CaWO_4$ – для сполук з $R=La-Lu, Y, Bi$; $Na_2Zr(WO_4)_3$ – для $\alpha-AgIn(MoO_4)_2$; $NaIn(MoO_4)_2$ – для сполуки зі скандієм і $\beta-AgIn(MoO_4)_2$; $NaFe(WO_4)_2$ – для $\beta-AgFe(MoO_4)_2$ і сполуки з хромом (рис. 2 б).

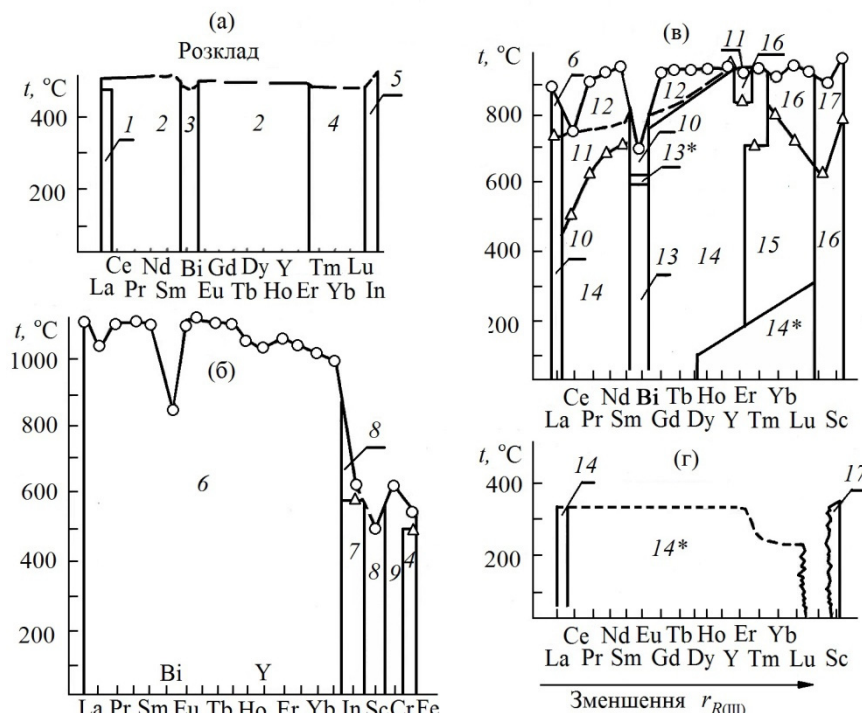


Рис. 2. Діаграми поширення структурних типів сполук $MR(MoO_4)_2$, $M(I) - Cu$ (а), Ag (б), Tl (в) і NH_4 (г) [17]; t – температура (°C):

- 1 – α -LiLa(MoO_4)₂; 2 – β -CuLa(MoO_4)₂; 3 – LiBi(MoO_4)₂; 4 – NaIn(WO_4)₂; 5 – LiFe(WO_4)₂; 6 – CaWO₄; 7 – Na₂Zr(WO_4)₃; 8 – NaIn(MoO_4)₂; 9 – NaFe(MoO_4)₂; 10 – спотворений CaWO₄; 11 – γ -RbPr(MoO_4)₂; 12 – δ -RbPr(MoO_4)₂; 13 – RbBi(MoO_4)₂; 13* – α -KSm(MoO_4)₂; 14 – KY(MoO_4)₂; 14* – монокл.-спотворений KY(MoO_4)₂; 15 – монокл.-спотворений CsPr(MoO_4)₂; 16 – KIn(MoO_4)₂; 17 – KAl(MoO_4)₂

Подвійні молібдати купрума (I) з РЗЕ, бісмутом та індієм. У ряду цих сполук за даними термогравіметрії термічно найменш стійкий CuBi(MoO_4)₂, який на повітрі легко окиснюється, а продукти розкладу плавляться при 510–550°C. Термічно найстійкіша сполука з індієм, яка після окиснення на повітрі утворює продукти, що плавляться при 570°C.

Для CuR(MoO_4)₂ відомо п'ять структурних типів (рис. 2а): α -CuLa(MoO_4)₂ (червоно-помаранчевий); β -CuLa(MoO_4)₂ і сполуки з лантаноїдами від церію до ербію, а також ітрію (жовто-зелені); CuBi(MoO_4)₂ – чорний; сполуки при R – Tm, Yb, Lu з вольфрамітоподібною структурою типу NaIn(WO_4)₂; і сполука з індієм (чорного кольору) зі структурою LiFe(WO_4)₂.

ІЧ-спектр α -CuLa(MoO_4)₂ вказує на структурну нерівноцінність тетраедрів MoO_4 . ІЧ-спектри β -CuLa(MoO_4)₂ і CuR(MoO_4)₂, R – Ce – Er, Y, складніші, ніж α -CuLa(MoO_4)₂, що пов'язано з просторовою деформацією зв'язку Mo–O в тетраедрах MoO_4 у міру зменшення радіуса іона РЗЕ.

ІЧ-спектр сполук з Tm–Lu за формою смуг поглинання і їх інтенсивністю в області валентних коливань зв'язків Mo–O найближчі до ІЧ-спектрів NaIn(WO_4)₂, α -AgFe(MoO_4)₂ і NaFe(MoO_4)₂. Смуги коливань в області 660–590 см⁻¹ служать підтвердженням октаедричної конфігурації молібдену.

В ІЧ-спектрі CuIn(MoO_4)₂ замість широкої смуги при 590 см⁻¹ (для CuR(MoO_4)₂, R – Tm–Lu) спостерігаються дві вузькі інтенсивні смуги при 555 і 515 см⁻¹ і плече при 585 см⁻¹, а замість смуги при 660 см⁻¹ (середньої інтенсивності) – інтенсивне поглинання при 690 см⁻¹ і плече при 640 см⁻¹. Крім цього, з'являється нова інтенсивна смуга при 755 см⁻¹. Це вказує на виникнення нової структури, що пов'язано з природою і розміром катіона $r_{Lu^{3+}}=0,977$ і $r_{In^{3+}}=0,923$ Å.

РФА та ІЧ-спектроскопія показують, що α -CuLa(MoO_4)₂ має структуру типу α -LiLa(MoO_4)₂; β -CuLa(MoO_4)₂ і CuR(MoO_4)₂, R – Ce – Er, Y, – структуру, яка є похідною від

α -LiLa(MoO_4)₂; структура CuBi(MoO_4)₂ – шеелітоподібна; структура CuR(MoO_4)₂, R – Tm–Lu, In, – вольфрамітоподібна, для сполук з цими РЗЕ – тип NaIn(WO_4)₂, а для сполуки з індієм – тип LiFe(WO_4)₂.

Подвійні молібдати талію і тривалентних металів.

Сполуки цього складу виділені із водних розчинів з РЗЕ, скандієм та індієм; TlBi(MoO_4)₂ одержаний твердофазним способом. Так само готували TlR(MoO_4)₂ для спеціальної мети (одержання люмінофорів або виділення окремої поліморфної модифікації). Після встановлення стехіометричного складу сполук за даними хімічного аналізу на вміст РЗЕ, молібдену і талію, їх досліджували фізико-хімічними методами.

Термогравіметрично встановлено, що повітряно-сухі TlR(MoO_4)₂·nH₂O, n=1–3, втрачають воду до 300°C. У багатьох сполуках на кривих ДТА фіксують розмиті екзоэффекти при 230–340°C, які відповідають поліморфному перетворенню із структури моноклінно-спотвореного в структуру ромбічного калій-ітрієвого молібдату (для сполук з диспрозієм, гольмієм, ітрієм) або в структуру моноклінно-спотвореного цезій-празеодимового молібдату (для сполук з ербієм, тулієм, лютецієм). Ендо-термічні ефекти або перегини на кривих ДТА при 500–800°C, які спостерігаються для сполук зі всіма лантаноїдами, ітрієм, бісмутом і скандієм, зв'язані зі зворотними поліморфними перетвореннями.

Сполуки типу TlR(MoO_4)₂, R – La, Pr – Lu, Y, плавляться інконгруентно при 870–925°C. TlCe(MoO_4)₂ плавиться при 740°C (очевидно, що тут впливає домішка Ce⁴⁺), TlBi(MoO_4)₂ – при 625, TlIn(MoO_4)₂ – при 860, TlSc(MoO_4)₂ – при 960°C. Тривала витримка розплавлених сполук, як і їх нагрівання до 1000°C, приводить до часткового окиснення Tl(I) до Tl(III) (Увага: талій – високоотоксична речовина І-класу небезпеки!). Для типових представників стабільних модифікацій TlR(MoO_4)₂ одержано ІЧ-спектри, які підтвердили ідентифікацію структурних типів

методом РФА. У сполуках $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$ РФА ідентифіковано одинадцять структурних типів (рис. 2в, табл. 2), серед яких найпоширенішими виявились типи ромбічного калій-ітрієвого, псевдотетрагонального рубідій-празеодинимового, моноклінно-спотворених калій-ітрієвого і цезій-празеодинимового подвійних молібдатів.

На рис. 2 наведено діаграми областей існування структурних типів сполук $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{M}=\text{NH}_4$, Ag , Cu , Ti , R – тривалентний метал. Найпоширеніші серед них три структурних типи сполук: шееліт CaWO_4 для $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R}=\text{P3E}$, Y , Bi , і $\text{TiLa}(\text{MoO}_4)_2$; тип $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ для α -

$\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R}(\text{III})-\text{Ce}-\text{Tb}$, β - $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R}=\text{Dy}$, Ho , Y , і $\text{NH}_4\text{La}(\text{MoO}_4)_2$; тип моноклінно-спотвореного $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$, тобто $\alpha\text{-TlEr}(\text{MoO}_4)_2$ для $\text{NH}_4\text{R}(\text{MoO}_4)_2$ R -лантаніди, крім лантана, і $\alpha\text{-TlR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R}=\text{Dy}-\text{Lu}$, Y (табл. 2). Із рис. 2 помітно, що межі структурних типів $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$ зазвичай розташовані між лантаном і церієм; ербієм і тулієм; лютецієм та індієм; в $\text{MR}(\text{WO}_4)_2$ розмежування областей структурних типів інше, і тільки для сполук з лютецієм та індієм подвійні вольфрамати і молібдати мають однакову межу.

Таблиця 2

Рентгенографічні характеристики представників структурних типів $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$ $\text{M}=\text{Cu}$, Ag , Ti ; R – тривалентний метал [17]

Модифікації і формула сполуки	Структурний тип	Параметри елементарної ґратки			Кут спотво- рення (град)	d _x (кг·м ⁻³)
		a	b	c		
		Å				
α-TiLa(MoO ₄) ₂	Спотворений CaWO ₄	5,46	5,43	12,45	α=90,3	5,98
β-TiLa(MoO ₄) ₂	CaWO ₄	5,45	—	12,42	—	5,99
α-TiCe(MoO ₄) ₂	KY(MoO ₄) ₂	18,36	8,32	5,21	—	5,57
α-TiSc(MoO ₄) ₂	KIn(MoO ₄) ₂	14,82	8,72	5,84	—	4,98
β-TiPr(MoO ₄) ₂	γ-RbPr(MoO ₄) ₂	6,35	—	9,52	—	5,84
α-TiYb(MoO ₄) ₂	α-TiEr(MoO ₄) ₂	18,37	10,00	7,73	α=95,0	6,57
β-TiYb(MoO ₄) ₂	CsPr(MoO ₄) ₂	9,26	5,02	7,81	α=94,0	6,45
α-TiBi(MoO ₄) ₂	α-RbBi(MoO ₄) ₂	11,70	11,93	5,26	α=92,5	6,67
β-TiBi(MoO ₄) ₂	α-KSm(MoO ₄) ₂	17,19	24,04	5,29	α=91,3	6,71
α-CuLa(MoO ₄) ₂	α-LiLa(MoO ₄) ₂ ,	10,16	10,00	13,65	—	4,87
β-CuLa(MoO ₄) ₂	Власний	10,42	8,54	15,06	—	5,00
CuTm(MoO ₄) ₂	NaIn(WO ₄) ₂	10,11	5,76	4,89	α=90	6,40
CuIn(MoO ₄) ₂	LiFe(WO ₄) ₂	9,54	11,52	5,04	α=91,6	—
AgBi(MoO ₄) ₂	CaWO ₄	5,35	—	11,73	—	6,56
α-AgIn(MoO ₄) ₂	Na ₂ Zr(WO ₄) ₃	4,998	—	36,725	—	5,91
β-AgIn(MoO ₄) ₂	NaIn(WO ₄) ₂	7,16	7,14	14,76	α=92,1 β=87,9 γ=82,7	4,89
β-AgFe(MoO ₄) ₂	NaFe(WO ₄) ₂	9,87	5,25	13,68	α=90,0	4,55

Примітка: γ -модифікації $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R}(\text{III})-\text{Ce}-\text{Dy}$, і $\beta\text{-TlR}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{R}(\text{III})-\text{Sc}$, In , не ідентифіковані, оскільки вони виявились такими, що важко загартовуються.

Існування спільних структурних типів у подвійних вольфраматів і молібдатів однозарядних катіонів і тривалентних металів пояснюється досить близькими значеннями радіусів молібдена і вольфрама (за Шенноном і Превіттом для $\text{Mo}^{6+}-0,42$ Å, для $\text{W}^{6+}-0,41$ Å). У цьому випадку більша поляризованість W^{6+} порівняно з Mo^{6+} має менший вплив на формування типу структури, ніж розмірний фактор. Коли однотипні за хімічним складом подвійні вольфрамати $\text{MR}(\text{WO}_4)_2$ і подвійні молібдати $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$, у яких M^{1+} і R^{3+} одні і ті самі, мають різні структури, то вирішальний вплив має поляризаційна здатність іона W^{6+} .

З метою об'єднання $\text{MR}(\text{EO}_4)_2$, $\text{M}=\text{NH}_4$, Ag , Cu , Ti , R – тривалентний метал, $\text{E}=\text{W}$, Mo , і раніше описаних однотипних сполук лужних металів в єдину систему виконано розрахунок значень їх стандартних мольних теплот утворення ΔH_{298}° і побудовані діаграми залежності цієї характеристики для 300 сполук від розмірного фактору $r_{\text{M}}/r_{\text{R}^{3+}}$ [12].

Представлені в роботі [12] діаграми показують величину області поширення структурних типів для різних за складом сполук, межі областей споріднених структурних типів, а також вказують на типи структур, найімовірніших для маловивчених або невідомих сполук. Діаграми забезпечують можливість прогнозувати ізоморфні заміщення іонів у подвійних вольфраматах і молібдатах складу $\text{MR}(\text{EO}_4)_2$ у процесі одержання лазерних матеріалів і кольорових люмінофорів, каталізаторів, напівпровідників, сегнето- і п'єзоелектриків, а також інших необхідних неорганічних матеріалів.

Висновки. Із водних розчинів і твердофазним способом одержано більше 120 сполук складу $\text{MR}(\text{EO}_4)_2$,

де $\text{M}=\text{NH}_4$, Ag , Cu , Ti , R – тривалентний метал, $\text{E}=\text{Mo}$, W , за винятком окремих сполук амонію і купрума.

Сполуки досліджено методами хімічного аналізу (у випадку їх осадження із водних розчинів), термогравіметрії, РФА та ІЧ-спектроскопії.

Визначено температурні інтервали існування поліморфних модифікацій, типи їх структур, побудовано діаграми областей існування структурних типів сполук $\text{MR}(\text{EO}_4)_2$, встановлено закономірності впливу співвідношення величин радіусів одно- і тривалентного металів на формування структури. Створено базу даних для цілеспрямованого процесу одержання матеріалів на основі вивчених сполук.

Список використаних джерел

1. Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф. // Журн. структ. химии, 1977. – Т. 18(3). – С. 421–437.
Klevtsov P.V., Klevtsova R.F., J. Struct. Chem., 1977, 18(3), 421–437. (In Russian).
2. Трунов В.К. Кристаллография и свойства двойных молибдатов вольфраматов / В.К. Трунов, В.А. Ефремов, Ю.А. Великодный. – Л.: Наука, 1986. – 173 с.
Trunov V.K., Yefremov V.A., Velikodnyy U.A. Crystallography and properties of double molybdates and tungstates. Leningrad: Nauka, 1986, 173 p. (In Russian).
3. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты. Вольфраматы / А.А. Евдокимов, В.А. Ефремов, В.К. Трунов и др. – М.: Наука, 1991. – 267 с.
Yevdokimov A.A., Yefremov V.A., Trunov V.K. et al. Compounds of rare earth elements. Molybdates, tungstates. Moscow: Nauka, 1991, 267 p. (In Russian).
4. Мохосоев М.В. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп / М.В. Мохосоев, Ж.Г. Базарова. – М.: Наука, 1990. – 225 с.
Mohosoyev M.V., Bazarova Zh.G. Complicated oxides of Molybdenum and Tungsten with elements of I-IV groups. Moscow: Nauka, 1990, 225 p. (In Russian).

5. Зайцев Б.Е., Захарикова Е.И., Иванов-Эмин Б.Н., Черенкова Г.И. // Журн. неорг. химии, 1969. – Т. 14(6). – С. 1493–1496.
 Zaytsev B.Ye., Zaharikova Ye.I., Ivanov-Emin B.N., Cherenkova G.I., J. Inorg. Chem., 1969, 14(6), 1493–1496. (In Russian).
 6. Shwing-Weill M.-S., Bull. Soc. chim. France, 1972, 5, 1754–1761.
 7. Сорокина О.В., Карпов В.Н., Джуринский Б.Ф., Пашкова А.В. // Неорг. матер., 1976. – Т. 12. – С. 2202–2205.
 Sorokina O.V., Karpov V.N., Dzhurinskiy B.F., Pashkova A.V. Neorganicheskie materialy. 1976, 12, 2202–2205 (In Russian).
 8. Клевцов П.В., Перепелица А.П., Максин В.И. // Журн. неорг. химии, 1983. – Т. 28(11) – С. 2789–2792.
 Klevtsov P.V., Perepelitsa A.P., Maksin V.I. Zh. Neorg. Khim. 1983, 28(11), 2789–2792. (In Russian).
 9. Клевцов П.В., Солодовников С.Ф., Перепелица А.П., Клевцова Р.Ф. // Кристаллография, 1984. – Т. 29(4). – С. 701–707.
 Klevtsov P.V., Solodovnikov S.N., Perepelitsa A.P., Klevtsova R.F. Sov. Phys. Crystallogr., 1984, 29(4), 701–707. (In Russian).
 10. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов / К.И. Петров, М.В. Полозникова, Х.Т. Шарипов, В.В. Фомичев. – Ташкент: ФАН, 1990. – 133 с.
 Petrov K.I., Poloznikova M.V., Sharipov H.T., Fomichyov V.V. Oscillatory spectra of molybdates and tungstates. Tashkent: FAN, 1990, 133 p. (In Russian).
 11. Каганюк Д.С. // Журн. неорг. химии, 1978. – Т. 28(8). – С. 2003–2006.
 Kaganyuk D.S. Zh. Neorg. Khim., 1978, 28(8), 2003–2006. (In Russian).
 12. Каганюк Д.С., Перепелица А.П. // Неорг. матер., 1984. – Т. 20(4). – С. 653–658.

Kaganyuk D.S. Perepelitsa A.P. Neorganicheskie materialy, 1984, 20(4), 653–658.
 13. Голуб А.М., Максин В.И., Перепелица А.П. // Тез. докл. II Всесоюзного совещания по химии и технологии молибдена и вольфрама. – Нальчик, 1974. – 124 с.
 Golub A.M., Maksin V.I., Perepelitsa A.P. Book of abstract of the II All-Union meeting on chemistry and technology of molybdenum and tungsten. Nalchik, 1974, 124. (In Russian).
 14. Максин В.И., Голуб А.М., Капшук А.А. // Журн. неорг. химии, 1977. – Т. 22(1). – С. 105–109.
 Maksin V.I., Golub A.M., Kapshuk A.A. Zh. Neorg. Khim., 1977, 22(1), 105–109. (In Russian).
 15. Клевцов П.В., Максин В.И., Клевцова Р.Ф., Голуб А.М. // Кристаллография, 1976. – Т. 21(4). – С. 759–766.
 Klevtsov P.V., Maksin V.I., Klevtsova R.F., Golub A.M. Kristallografiya, 1976, 21(4), 759–766. (In Russian).
 16. Клевцов П.В., Перепелица А.П. // Журн. неорг. химии, 2004. – Т. 49(6). – С. 1021–1025.
 Klevtsov P.V., Perepelitsa A.P. Zh. Neorg. Khim., 2004, 49(6), 1021–1025. (In Russian).
 17. Перепелица А.П. // Журн. прикл. химии, 1996. – Т. 69(8). – С. 1252–1259.
 Perepelitsa A.P. Zh. Prikl. Khim., 1996, 69(8), 1252–1259. (In Russian).

Надійшла до редколегії 17.10.18

А. Перепелица, д-р хим. наук, victanh111@ukr.net,
 Национальный университет пищевых технологий, Киев,
 В. Максин, д-р хим. наук, vimaksin@i.ua,
 Национальный университет биоресурсов и природопользования, Киев

СИСТЕМА ДВОЙНЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ И МОЛИБДАТОВ $MR(EO_4)_2$, М – NH_4 , Ag, Cu, Tl, R – ТРЕХВАЛЕНТНЫЙ МЕТАЛЛ, E – Mo, W

Осаждением из водных растворов и твердофазным способами получено больше 120 двойных вольфраматов и молибдатов состава $MR(EO_4)_2$, М – NH_4 , Ag, Cu, Tl, R – Bi (кроме соединения с NH_4^+), La–Lu, Y, Sc (кроме соединения с Cu(I)); In (кроме соединения с аммонием и вольфрамом). Все соединения изучены методами химического анализа (в случае их осаждения из растворов), термogravиметрии, РФА и ИК-спектроскопии. Построены уточненные диаграммы областей существования структурных типов синтезированных соединений. Установлены закономерности формирования разных типов кристаллических структур полиморфных модификаций выделенных соединений в зависимости от соотношения радиусов одно- и трехвалентного металлов. Создана база данных для получения материалов на основе исследованных соединений.

Ключевые слова: двойные вольфраматы и молибдаты аммония, серебра, меди(I), таллия и трехвалентных металлов, диаграммы структурных типов, перспектива применения.

A. Perepelitsa, Dr. Sci., victanh111@ukr.net
 National University of Food Technologies, Kyiv,
 V. Maksin, Dr. Sci., vimaksin@i.ua
 National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv

DOUBLE MOLYBDATES-TUNGSTATES SYSTEM $MR(EO_4)_2$, WHERE M – NH_4 , Ag, Cu, Tl, R – TRIVALENT METAL, E – Mo, W

More than 120 double tungstates and molybdates of general formula $MR(EO_4)_2$, where M – NH_4 , Ag, Cu, Tl; R – trivalent metals, E – W, Mo; R – Bi (excepting compounds contained NH_4), La – Lu, Y, Sc (excepting compounds contained Cu (I)), In (excepting compounds contained NH_4 and Tungsten) were isolated by co-precipitating from aqua solutions, or by solid-phase synthesis. All above mentioned compounds were studied by chemical analysis, thermogravimetry, X-ray and IR spectroscopy.

Different numbers structural types were discovered into rows double tungstates and molybdates of composition $MR(EO_4)_2$: $NH_4R(WO_4)_2$ – 3; $NH_4R(MoO_4)_2$ – 3; $AgR(WO_4)_2$ – 4; $AgR(MoO_4)_2$ – 5; $CuR(WO_4)_2$ – 3; $CuR(MoO_4)_2$ – 5; $TlR(WO_4)_2$ – 8; $TlR(MoO_4)_2$ – 11.

Most wide among of its are sheyelite $CaWO_4$, types: of $KY(MoO_4)_2$, α - $KNd(WO_4)_2$, α - $KY(WO_4)_2$, of its structural-distorting modifications and structures similar for glazerit.

The calculation of meaning ΔH_{298}° $MR(EO_4)_2$, M – alkali metals, NH_4 , Cu, Ag; E – Mo, W, R – M (II) by method of Kaganyuk D.S. was executed. Dependence ΔH_{298}° for 300 compounds from radii ratio of mono- and trielemental metals was presented in form of diagrams, it was provided possibility to unite all compounds in only system, where wide areas broadening of structural types were determinated. This diagrams is showing boundaries of structural types, is foreseeing building of unknown like that compounds and is forecasting isomorphous substitution in double tungstates and molybdates of composition $MR(EO_4)_2$. It is necessary in processes of preparation of materials for lasers, colouring luminophores, catalyzers, semiconductors, segneto- and piezoelectrics and other materials.

It was designed the refined diagrams described regions of structural types of synthesized compounds existing. The formation regularities of different types of polymorphic modifications for crystal structures of the isolated compounds depending on the radii ratio of mono- and trivalent metals have been established. It was compiled a database for materials based on the studied compounds.

Keywords: double molybdates and tungstates of Ammonium, Silver, Copper(I), Thallium and trivalence metals, diagrams of structural types, perspectives of applied using.

УДК 546.654'42'73+542.8

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).5](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).5)

О. Дзязько, канд. хім. наук, dziazko@univ.kiev.ua,
С. Неділько, д-р хім. наук,
І. Фесич, канд. хім. наук,
Т. Войтенко, канд. хім. наук,
М. Зеленько, канд. хім. наук,
О. Бондар, студ.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ (Li, Ca)-ЗАМІЩЕНИХ КОБАЛЬТАТІВ ЛАНТАНУ

(Li, Ca)-заміщені кобальтати лантану складу $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3-5}$ ($0 \leq x \leq 0,33$) було синтезовано методом сумісного осадження гідроксокарбонатів. Процеси фазоутворення досліджено з використанням рентгенівської дифракції. Існування твердих розчинів обмежується інтервалом ($0 \leq x \leq 0,1$). Розміри індивідуальних кристалітів лежать межах від 1 до 2 мкм. При збільшенні кількості замісників відбувається перехід від напівпровідникового до металічного характеру провідності.

Ключові слова: метод сумісного осадження, заміщені кобальтати лантану, перехід напівпровідник – метал.

Вступ. Складнооксидні кобальтати на основі $LaCoO_3$ зі структурою перовскіту належать до поліфункціональних матеріалів, які характеризуються аномальною зміною магнітної сприйнятливості, переходом метал–діелектрик, структурним і магнітним фазовим упорядкуванням, а також високою каталітичною активністю. Цілеспрямована зміна фізико-хімічних властивостей кобальтатів здійснюється шляхом введення замісників в катіонну та/або аніонну підґратки, варіюванням умов синтезу тощо.

При заміщенні La^{3+} на Ca^{2+} відбувається поступове зменшення ромбоєдричних деформацій. Проте суперечливими є дані, що свідчать про перехід системи до кубічної симетрії при зростанні x . Автори [1] в своїй роботі повідомляють, що при $x = 0,2$ існує суперпозиція ромбоєдричної ($x < 0,2$) та кубічної або псевдокубічної структури ($x = 0,5$). Інші дослідники стверджують, що для $x = 0,5$ реалізується кубічна симетрія [2], а для сполуки з $x = 0,35$ [3] або $x = 0,3$ [4] – ромбоєдрична симетрія, що підтверджує існування структурних фазових переходів, зумовлених гетеровалентним ізоморфним заміщенням. Так, при $x < 0,15$ у системі існують лише ромбоєдричні деформації (пр. гр. $R-3c$). В концентраційному інтервалі $0,15 \leq x \leq 0,2$ було зафіксовано [5] існування ромбоєдричної та орторомбічної фази (пр. гр. $Pnma$).

Також досить епізодично згадується в літературі можливість одночасного введення одно- та двозарядних катіонів в структуру кобальтату лантану та їх вплив на процеси фазоутворення, фізико-хімічні властивості та каталітичну активність. Це дозволило б краще зрозуміти природу спінових переходів, а також прослідкувати зміни фізико-хімічних властивостей сполук залежно від їх хімічного складу.

Матеріали і методи. Синтез складних оксидів проводили методом сумісного осадження. Шихту сумісно-осаджених гідроксокарбонатів (СОГ) лантану, кальцію та кобальту одержували осадженням з водних розчинів нітратів відповідних металів, змішаних у необхідних пропорціях, 1М розчином Na_2CO_3 (кваліфікація "х.ч.") у співвідношенні 1:1,75. Осадження проводили при інтенсивному перемішуванні на магнітному змішувачі. Маточні розчини перевіряли методами якісного аналізу на відсутність катіонів натрію (реакція з цинк ураніацетатом).

Після старіння осади відфільтровувались, промивались водно-ацетоновою (1:1 за об'ємом) сумішшю, потім великою кількістю дистильованої води та чистим ацетоном. Колір одержаних сумісно-осаджених гідроксокарбонатів лантану, кальцію та кобальту був переважно рожево-фіалковий. Продукти осадження висушувались на повітрі, розтирались в агатовій ступці та піддавались термічній обробці при 973–1073 К впродовж 36 год з проміжним перетиранням після 12 та 24 год термообробки.

Після цього до отриманої оксидної шихти додавали необхідну кількість Li_2CO_3 , суміш гомогенізували, пресували на таблетки при тиску 100 МПа та витримували близько 36 год при 1123 К на повітрі.

Фазовий склад та параметри кристалічної ґратки заміщених кобальтатів лантану визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрі Shimadzu LabX XRD-6000 ($Cu_{K\alpha}$ – випромінювання, $\lambda = 0,154056$ нм, діапазон кутів $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$). Зйомку проводили зі швидкістю $2^\circ/\text{хв}$.

Морфологію та розміри зерен синтезованих полікристалітів визначали з допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на електронному мікроскопі Hitachi S-2400.

Питомий електричний опір зразків, які мали форму дисків діаметром $d = 15$ мм та товщиною 2,0–2,5 мм, вимірювали чотири-контактним методом на приладах Pillar-1UM в інтервалі температур 300–77 К.

Визначення величини кисневого індексу та середнього ступеня окиснення перехідного металу в зразках у процесі термообробки проводили йодометричним титруванням за методикою [6]. Похибка визначення вмісту кисню при використанні методу йодометричного титрування становить $\pm 0,02$ на формульну одиницю.

Результати та обговорення. Згідно проведених рентгенографічних досліджень визначено, що область гомогенності для системи $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3-5}$ обмежується складом $x = 0,1$. Як і у випадку Sr- та Ba-вмісних кобальтатів при $x > 0,1$ на рентгенограмах сполук з'являються піки, що відповідають фазі кобальтату літію $Li_{1-y}CoO_2$ із шаруватою структурою. Для однофазних зразків було розраховано параметри елементарної комірки (пр. гр. $Pnmm$) (табл. 1). Виявилося, що кристалографічні параметри орторомбічних Ca-вмісних кобальтатів зростають порівняно з параметрами незаміщеного $LaCoO_3$.

Зі збільшенням кількості допованого металу в системі $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3-5}$ ($0 \leq x \leq 0,33$) спостерігається зменшення середньоарифметичного значення іонних радіусів замісників і лантану. Знайдено, що при збільшенні середнього іонного радіусу замісника в області гомогенності відбувається збільшення середнього ступеня окиснення кобальту.

Морфологічні характеристики складних оксидів було досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії. На рис. 1 зображено СЕМ-знімки зразків з різним вмістом добавок. Розміри зерен знаходяться в межах від 1 до 2 мкм. На фото поряд із дрібними зернами можна помітити достатньо великі агломеровані часточки розміром 3–4 мкм. Це, ймовірно, пояснюється підвищеною здатністю кальцієвої системи до спікання. Також на СЕМ-фотографіях вдалося виявити домішкову фазу кобальтату літію у вигляді зерен правильної шестикутної

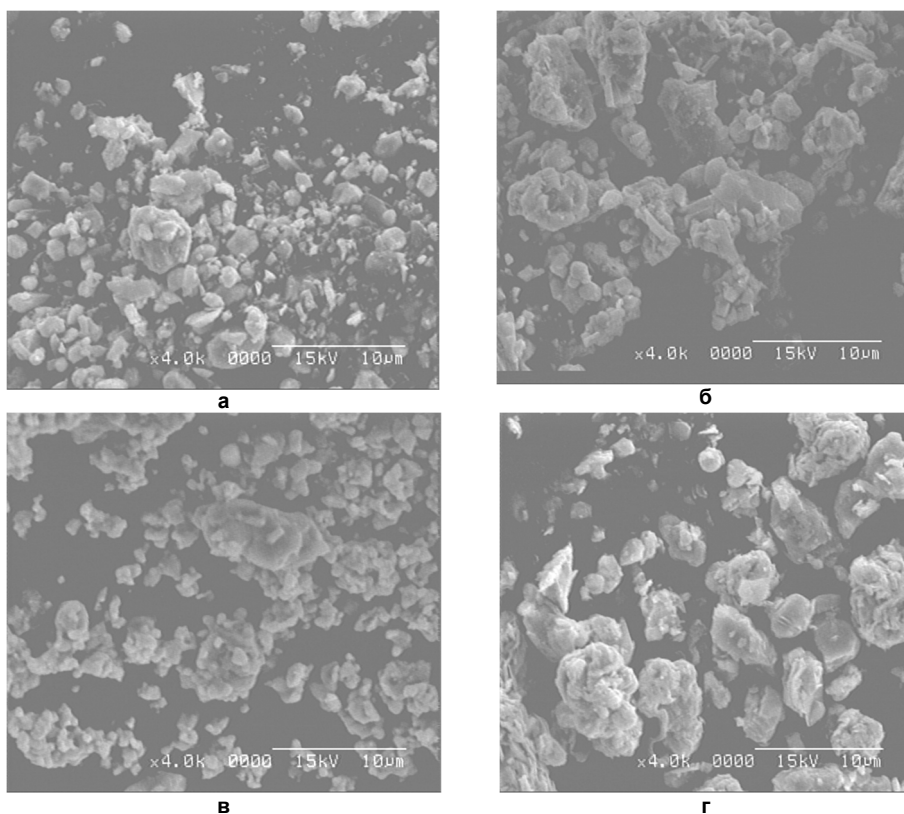
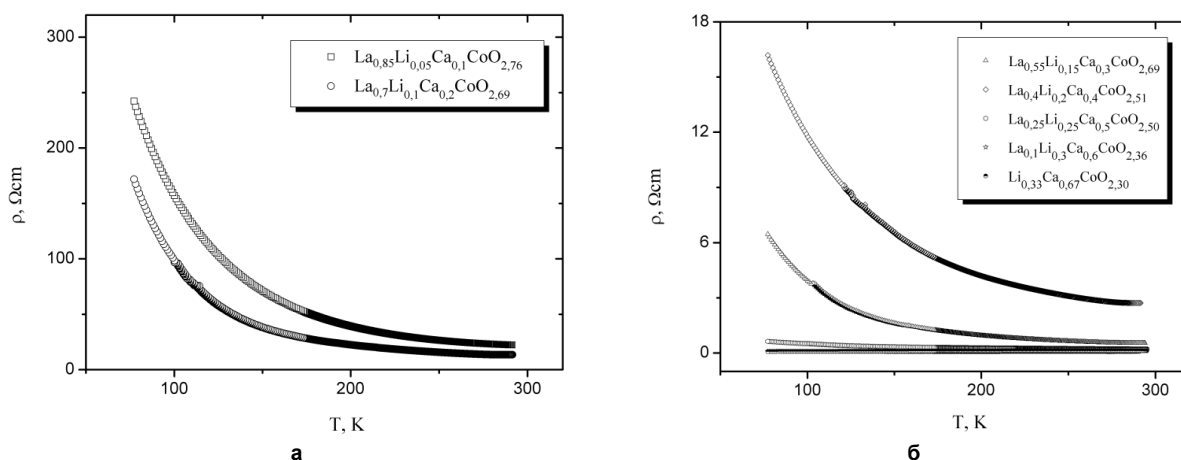
форми (рис. 1г), що підтверджує результати рентгенофазового аналізу.

Згідно моделі Гуденафа [7] 3d-дірки (Co^{4+}), які утворюються при введенні невеликої кількості Ca^{2+} та Li^+ , залишаються зв'язаними із сусідніми близько розташованими іонами кобальту і діють як глибокі акцепторні рівні. При зростанні кількості замісника x акцепторні комплекси взаємодіють, утворюючи σ^* -зону провідності. Завдяки цьому при

$x \geq 0,3$ на кривих температурної залежності електричного опору зникає ділянка провідності напівпровідникового типу і провідність починає приймати металічний характер. З іншого боку, внесок у загальний опір системи можуть вносити домішкові фази, що є більш вірогідним, враховуючи результати рентгенофазового аналізу. Також слід відзначити, що при збільшенні концентрації добавок крутизна кривих $\rho(T)$ зменшується.

Таблиця 1

Кристаліграфічні параметри однофазних зразків системи $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Ca}_{2x}\text{CoO}_{3-5}$				
Склад зразків	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³
$\text{LaCoO}_{2,91(2)}$	0,5464(2)	–	1,3148(7)	0,3925(4)
$\text{La}_{0,85}\text{Li}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{CoO}_{2,76(2)}$	0,5457(2)	0,5734(5)	1,3860(2)	0,4337(5)
$\text{La}_{0,7}\text{Li}_{0,1}\text{Ca}_{0,2}\text{CoO}_{2,69(2)}$	0,5445(2)	0,5702(5)	1,3804(4)	0,4287(6)

Рис. 1. СЕМ-фото складних оксидів $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Ca}_{2x}\text{CoO}_{3-5}$: $x = 0,05$ (а); $x = 0,2$ (б); $x = 0,25$ (в) та $x = 0,33$ (г)Рис. 2. Залежність питомого опору від температури для зразків системи $\text{La}_{1-3x}\text{Li}_x\text{Ca}_{2x}\text{CoO}_{3-5}$: (а) $x = 0,05 - 0,1$, (б) $x = 0,15 - 0,33$

Висновки. Синтезовано складні оксиди в системі La-Li-M-Co-O ($M = \text{Ca}$). Однофазні зразки мають орторомбічну елементарну комірку. Показано, що при більших значеннях x відбувається утворення домішкових фаз, а

саме кобальтатів літію ($\text{Li}_{1-y}\text{CoO}_2$) та кальцію. Досліджено температурні залежності питомого опору складних кобальтатів. Знайдено, що температурний хід всіх залежностей (за винятком складів з великим значенням

х: для них опір майже не змінюється з температурою і відповідає металічному характеру провідності) підкоряється закону Арреніуса з невеликою енергією активації.

Список використаних джерел

1. Muta K., Kobayashi Y., Asai K., J. Phys. Soc. Jpn., 2002, 71(11), 2784–2791.
2. Taguchi H., Shimada M., Koizumi M., J. Solid State Chem., 1982, 41(3), 329–332.
3. Zock Ch., Haupt L., Bärner K., Todris B.M., Asadov K., Zavadskii E.A., Gron T. J., Magn. Magn. Mater., 1995, 150(2), 253–262.

4. Ganguly R., Gopalakrishnan I.K., Yakhmi J.V., Physica B, 1999, 271(1–4), 116–124.

5. Burley J.C., Mitchell J.F., Short S., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 2004, 69(5), 054401(1–5).

6. Nedilko S.A., Kulichenko V.A., Dziasko A.G., Zenkovich E.G., J. Alloys Compd., 2004, 367(1–2), 251–254.

7. Suntivich J., Hong W.T., Lee Y.L., Rondinelli J.M., Yang W., Goodenough J.B., Dabrowski B., Freeland J.W., Shao-Horn Y., J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 1856–1863.

Надійшла до редколегії 19.10.18

A. Дзязко, канд. хим. наук, dziasko@univ.kiev.ua,
C. Недилько, д-р хим. наук,
И. Фесич, канд. хим. наук,
Т. Войтенко, канд. хим. наук,
Н. Зеленько, канд. хим. наук,
Е. Бондар, студ.
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (Li, Ca)-ЗАМЕЩЕННЫХ КОБАЛЬТАТОВ ЛАНТАНА

(Li, Ca)-замещенные кобальтаты лантана состава $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3-5}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) были синтезированы методом совместного осаждения гидроксикарбонатов. Процессы фазообразования исследовано с использованием рентгеновской дифракции. Существование твердых растворов ограничиваются интервалом ($0 \leq x \leq 0.1$). Размеры индивидуальных кристаллитов находятся в пределах от 1 до 2 мкм. При увеличении количества заместителей происходит переход от полупроводникового к металлическому характеру проводимости.

Ключевые слова: метод совместного осаждения, замещенные кобальтаты лантана, переход полупроводник–металл.

A. Dziasko, PhD, dziasko@univ.kiev.ua,
S. Nedilko, Dr.Sci.,
I. Fesych, PhD,
T. Voitenko, PhD,
M. Zelenko, PhD,
O. Bondar, stud.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF (Li, Ca)-SUBSTITUTED LANTHANUM COBALTATES

(Li, Ca)-substitute lanthanum cobaltates with composition $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3-5}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) was synthesized by co-precipitation method of hydroxycarbonates. It is determined that the homogeneity region for the system $La_{1-3x}Li_xCa_{2x}CoO_{3-5}$ is limited to the composition of $x = 0, 1$. As in the case of Sr- and Ba-containing cobaltates, at $x > 0.1$, peaks on the diffractograms of the compounds correspond to the phase of lithium cobaltite Li_1CoO_2 with a layered structure. It turned out that the crystallographic parameters of orthorhombic Ca-containing cobaltates increases in comparison with the parameters of the unsubstituted $LaCoO_3$.

It is found that with an increase in the mean ion radius of the substituent in the region of homogeneity there is an increase in the average oxidation state of cobalt. The morphological characteristics of complex oxides were studied by using scanning electron microscopy. The grain sizes are in the range from 1 to 2 microns. In the photo along with the small grains you can notice enough large sintered particles in the size of 3 – 4 microns. Also, in SEM-photos, it is possible to detect the impurity phase of lithium cobaltate in the form of grains of the correct hexagonal form, which confirms the results of the X-Ray phase analysis.

The 3d-hole (Co^{4+}) formed by the adding of a small amount of Ca^{2+} and Li^+ remains bound to adjacent closely spaced cobalt ions and acts as deep acceptor levels. With increasing substitution degree x , the acceptor complexes interact, forming an σ^* conduction band. Due to this, at $x \geq 0.3$, the conductivity section of the semiconductor type disappears at the temperature dependence of the electric resistance and the conductivity begins to take a metallic character. On the other hand, contributing to the overall resistance of the system may introduce impurity phases, which is more likely, taking into account the results of the X-Ray phase analysis. It should also be noted that when the concentration of additives increases, the steepness of the curves $\rho(T)$ decreases.

Keywords: co-precipitation method, substituted lanthanum cobaltates, semiconductor-metal transition.

УДК 546.732+546.562

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).6](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).6)

В. Зозуля, магістр, valeriaz@bigmir.net,

Ю. Шатрава, пров. інж,

Т. Слива, канд. хим. наук,

В. Овчинников, канд. хим. наук.,

В. Амірханов, д-р хим. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КОБАЛЬТУ ТА КУПРУМУ З КАФ ЛІГАНДОМ N,N'-ДИБЕНЗИЛ-N"-ТРИХЛОРАЦЕТИЛФОСФОРТРИАМІДОМ

На основі ліганду карбациламідодифосфорного типу (КАФ ліганду) N,N'-дибензил-N"-трихлорацетилфосфортриаміду (HL) синтезовано ди- та тетрамерні координаційні сполуки: кобальту(II) $Co_2L_4(CH_3OH)_2$ та купруму(II) $Cu_4L_4(ONH_2)_4$. Склад та будову синтезованих сполук досліджено за допомогою методів ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізу. Бідентатно-циклічну координацію лігандів через атоми оксигену фосфорильної та карбонільної груп встановлено на підставі даних рентгеноструктурного аналізу. У комплексі складу $Co_2L_4(CH_3OH)_2$ іони кобальту пов'язані в центросиметричні димери за рахунок місткової функції фосфорильної групи. До складу координаційної сфери входять також молекули метанолу. Сполука купруму – тетрамер $Cu_4L_4(ONH_2)_4$, у якому метилат-іони з μ_3 -містковою координацією зв'язують чотири атоми купруму в тетрамер.

Ключові слова: карбациламідодифосфати, 3d-метали, координаційні сполуки.

Вступ. Карбациламідодифосфати (КАФ) – це клас органічних сполук, що мають у своєму складі фрагмент – $C(O)NHP(O)=$. Наявність одночасно пептидної та фосфорамідної груп в одній молекулі обумовлює широкий спектр притаманих їм біологічних властивостей [1, 2].

З іншого боку КАФ сполуки можна розглядати як структурні аналоги таких відомих хелатуючих лігандів як β -дикетони, що робить їх привабливими об'єктами досліджень у різних галузях координаційної хімії [3, 4]. Порівняно із

β -дикетонами КАФ сполуки мають низку переваг для практичного застосування.

КАФ сполуки є слабкими NH-кислотами, яким притаманне явище амід-імідольної таутомерії [5].

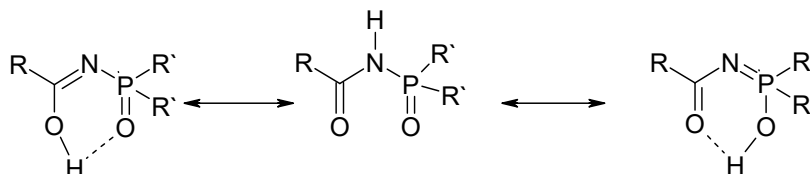


Рис. 1. Амід-імідольна таутомерія

Попередні дослідження показали, що, як правило, реалізуються два основних способи координації ліганду до металу [6]. На рис. 2, а ліганд N,N'-добензил-N''-трихлорацетилфосфортриамід у депротонованій формі координований найбільш поширеним способом

координації – бідентатно-циклічно через атоми оксигену фосфорильної та карбонільної груп. На рис. 2, б наведено монодентатну координацію ліганду в нейтральній (молекулярній) формі через атом оксигену фосфорильної групи.

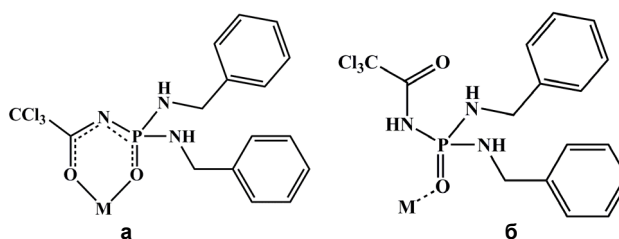


Рис. 2. Способи координації ліганду до металу

Мета роботи – синтез комплексів кобальт (II) та купруму(II) на основі нового ліганду карбациламідфосфатного типу, встановлення особливостей будови синтезованих координаційних сполук.

Методи та об'єкти дослідження. В ході експериментальної роботи був використаний органічний розчинник метанол. Для синтезу координаційних сполук використовувались гідратовані купрум(II) нітрат та безводний кобальт (II) хлорид. Кількість кристалізаційної води визначали за результатами трилонометричного титрування на вміст металу [7].

ІЧ-спектри реєстрували за допомогою спектрометра "Perkin-Element Spectrum BX" в діапазоні 200-4000 cm^{-1} , зразки у вигляді таблеток KBr.

Термогравіметричний аналіз був проведений на синхронному ТГ/ДТА аналізаторі Shimadzu DTG-60H у температурному діапазоні від 0°C до 600°C. Зразки

нагрівали в атмосфері повітря (100 мл/хв) зі швидкістю 10°C/хв. Як еталон використовували $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Синтез ліганду HL (рис. 3) проводили за описаною раніше методикою [8]. Розчин бензиламіну (0,25 моль) у хлороформі охолоджували до 10°C, розчин дихлориду трихлорацетиламідфосфорної кислоти (0,047 моль) у хлороформі повільно додавали, перемішуючи. Перемішування продовжували приблизно 40 хв так, щоб температура не перевищувала 15°C. Отриману суміш, яка містила HL, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+\text{HCl}$ і надлишок дибензиламіну, відокремлювали від осаду ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+\text{HCl}$) фільтруванням. Потім розчин випарювали та залишок обробляли водним HCl; продукт осаджували як жовтий кристалічний порошок з 90 % виходом. Після перекристалізації з ацетону одержували безбарвну кристалічну речовину. Сполука стійка на повітрі, розчинна у спиртах та гарячому ацетоні, нерозчинна у неполярних апротонних розчинниках та воді.

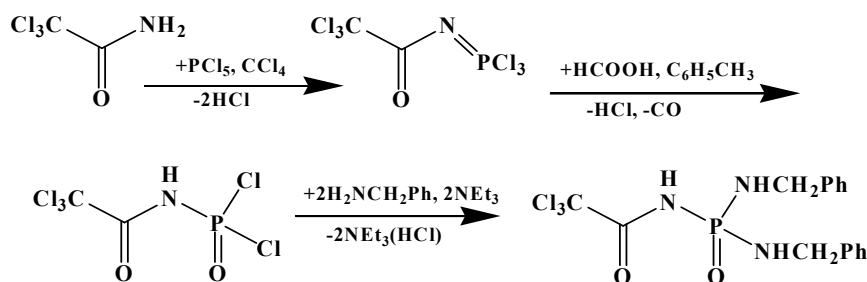


Рис. 3. Схема синтезу ліганду HL

Натрієву сіль синтезували за реакцією обміну між еквімолярними кількостями метилату натрію та N,N'-добензил-N''-трихлорацетилфосфортриаміду у метиловому спирті.

Координаційні сполуки кобальту та купруму синтезували реакцією обміну у метиловому спирті між натрієвою сіллю ліганду та хлориду або нітрату відповідного

металу (рис. 4). Після проведення реакції розчин на деякий час залишали для встановлення рівноваги, після чого відфільтровували осад нітрату або хлориду натрію, та залишали маточний розчин на кристалізацію. Кристали утворювались через добу.

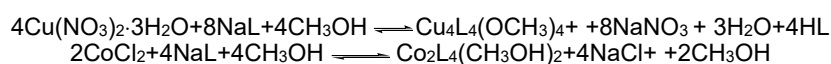


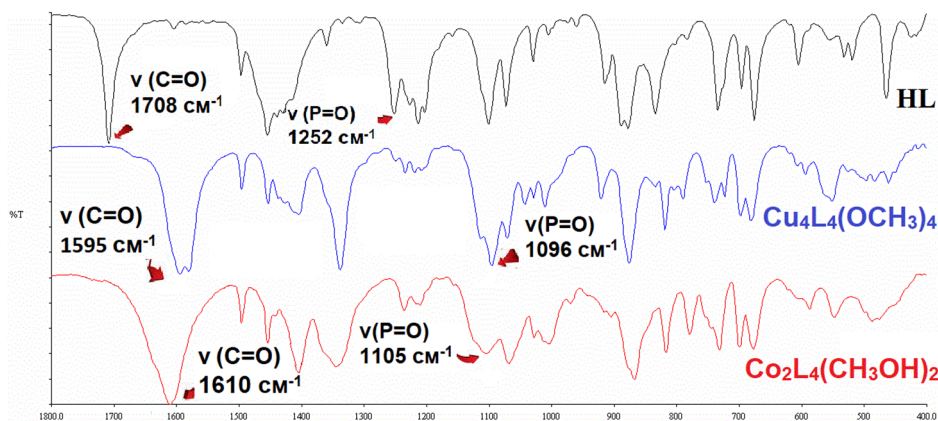
Рис. 4. Схема синтезу координаційних сполук кобальту і купруму

Результати та їх обговорення. ІЧ-спектральні дослідження синтезованих координаційних сполук. Основними характеристичними смугами поглинання для ідентифікації лігандів КАФ-типу та комплексів на їхній основі є смуги валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{P}=\text{O})$ [9]. У

табл. 1 наведено дані ІЧ-спектрів ліганду, його натрієвої солі та синтезованих комплексів, вказано зсуви характеристичних смуг відносно смуг у спектрах натрієвої солі ліганду. ІЧ-спектри сполук HL, $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ та $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$ наведено на рис. 5.

Таблиця 1

Значення смуг поглинання $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{P}=\text{O})$ ліганду, натрієвої солі, комплексів та величини зсувів відносно натрієвої солі в ІЧ-спектрах				
	$\nu(\text{C}=\text{O})$, cm^{-1}	$\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$, cm^{-1}	$\nu(\text{P}=\text{O})$, cm^{-1}	$\Delta\nu(\text{P}=\text{O})$, cm^{-1}
HL	1708	***	1252	***
NaL	1600		1096	
$\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$	1610	10	1105	9
$\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$	1595	5	1096	0

Рис. 5. ІЧ- спектри HL, $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$ та $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$

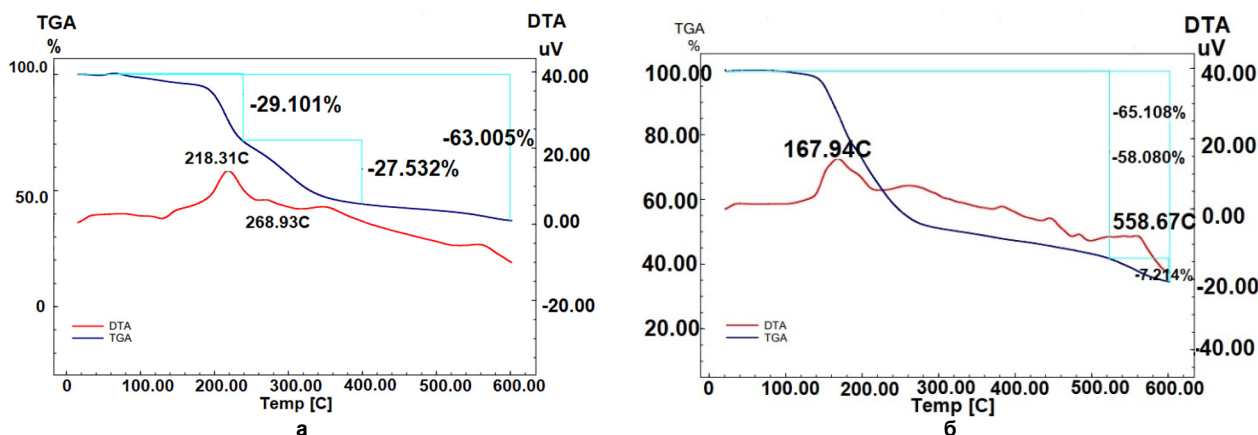
Максимум смуги поглинання $\nu(\text{C}=\text{O})$ "вільного" ліганду HL лежить при 1708 cm^{-1} , у спектрі його натрієвої солі – при 1600 cm^{-1} . Смуги поглинання $\nu(\text{P}=\text{O})$ "вільного" ліганду HL та його натрієвої солі відповідають значенням 1252 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} , відповідно. Смуги поглинання $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{P}=\text{O})$ в ІЧ спектрах комплексів зміщені в низькочастотну ділянку порівняно з "вільним" лігандом та натрієвою сіллю, оскільки при координації відбувається пониження порядку зв'язку карбонільної та фосфорильної груп і відповідні зсуви становлять $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$ 5–10 cm^{-1} та $\Delta\nu(\text{P}=\text{O})$ у середньому 5 cm^{-1} . Ці зсуви можна використовувати як ІЧ спектральний критерій бідентатної координації ліганду через фосфорильний та карбонільний атоми оксигену.

Термогравіметричні дослідження координаційних сполук. Дані термогравіметричних досліджень дуже важливі коли йдеться про практичне застосування синтезованих сполук [10]. Тому комплекси $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ та

$\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$ було досліджено методом термогравіметричного аналізу. На рис. 6 представлено результати термогравіметричного аналізу сполук $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ та $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$.

Перша втрата маси для комплексу кобальту спостерігається у діапазоні від 80°C до 150°C та відповідає втраті двох молекул метанолу. На кривій ТГА спостерігається два екзотермічних ефекти при температурах 218°C та 269°C , які обумовлені процесом окиснювальної деструкції органічних лігандів. Залишок після руйнування комплексу відповідає певним поліфосфатам.

На відміну від сполуки кобальту, у складі тетраедерного комплексу купруму міститься метилат-іон, тому комплекс стійкий до температури 110°C ; при подальшому підвищенні температури спостерігається руйнування органічної частини цього комплексу. На кривій ДТА спостерігається екзотермічний ефект при температурі 168°C . Залишки відповідають поліфосфати купруму.

Рис. 6. Дані термогравіметричного аналізу для комплексів $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ (а) та $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$ (б)

Структурні дослідження. У структурі центросиметричного димерного комплексу кобальту $[\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ один ліганд координований бідентатно-циклічно через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп, другий – у хелатно-містковий спосіб з μ_2 -функцією атома оксигену фосфорильної групи. Склад координаційної сфери доповнюють дві молекули метанолу, які координовані до атому металу та додатково зв'язані з атомом оксигену карбонільної групи водневими зв'язками, що можна розглядати як додатковий стабілізуючий фактор

при утворенні саме димерної структури. Координаційне оточення атомів кобальту можна описати як викривлений октаедр. Тетраядерний каркас у структурі $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4]$ формується за рахунок місткових атомів μ_2 -оксигену фосфорильних груп лігандів L^- та μ_3 -оксигену метилат-іона. Координаційне оточення купруму – квадратна піраміда ($\text{KЧ} = 5$, $\tau_5 = 0,012$). Схематичне зображення комплексів наведено на рис. 7.

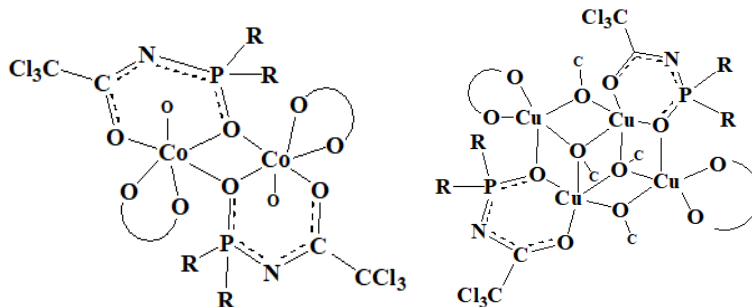


Рис. 7. Схематичне зображення комплексів $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ та $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$ (для спрощення бензильні фрагменти позначені R, координовані молекули метанолу зображені у вигляді донорного атома оксигену, а метилат-іони зображені у вигляді донорних CO груп)

Висновки. Синтезовано нові координаційні сполуки: димерний комплекс кобальту Co^{2+} та тетраядерний комплекс Cu^{2+} на основі ліганду N,N'-добензил-N''-трихлорацетилфосфортриаміду (HL). За результатами ІЧ-спектроскопії була запропонована бідентатна координація ліганду L^- до іонів металів. На підставі досліджень методом ТГА було встановлено, що деструкція сполуки $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ починається з відщеплення молекул метанолу у температурному інтервалі 80–150°C, а руйнування сполуки $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$ відбувається з деструкцією органічного ліганду при температурі 110°C. Бідентатно-циклічна координація лігандів для комплексу кобальту та хелатно-місткова координація з μ_2 -функцією атома оксигену фосфорильної групи для комплексу купруму встановлена на підставі даних рентгеноструктурного аналізу.

Список використаних джерел

1. Oroujzadeh N., Gholivand K., Jamalabadi N.R., Polyhedron, 2016, 122, 29–38.
2. Zabirow N.G., Shamshevaliev F.M., Cherkasov R.A., Russ. Chem. Rev., 1991, 60(10), 1128–1144.
3. Bundya E.A., Amirkhanov V.M., Ovchinnikov V.A., Trush V.A., Domasevitch K.V., Sieler J., Skopenko V.V., Z. Naturforsch., 1999, 54b(6), 1033–1038.

4. Крачко Т., Труш В., Знов'як К., Слива Т. // Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка, 2013. – Т. 1(49). – С. 13–16.
5. Krachko T., Trush V., Znov'iak K., Slyva T., Visnyk Kyivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka, 2013, 1(49), 13–16 (in Ukrainian).
6. Amirkhanov V., Ovchinnikov V., Trush V., Gawryszewska P., Jerzykiewicz L.B. Powerful new ligand systems: carbacylamidophosphates (CAPH) and sulfonamidophosphates (SAPH). In: Ligands. Synthesis, characterization and role in biotechnology. Nova Science Publishers Inc, New York, 2014, 199–248.
7. Skopenko V.V., Amirkhanov V.M., Sliva T.Yu., Vasilchenko I.S., Anpilova E.L., Garnovskii A.D., Russ. Chem. Rev., 2004, 73(8), 737–752.
8. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
9. Shvarcenbah G., Flashka G. Complexometric titration. Moscow, Khimija, 1970, 360 p. (in Russian).
10. Ovchinnikov V., Acta Cryst., 2010, E66, 1425.
11. Зуб В.Я. Інфрачервона та електронна спектроскопія неорганічних і координаційних сполук: навч. посіб. / В.Я. Зуб, В.М. Амірханов. – К.: ВПЦ "Київський університет", 2012. – 271 с.
12. Zub V., Amirkhanov V., Infrachervona ta elektronna spektroskopii neorhanichnykh ta koordynatsiynykh spolk navchal'nyj posibnyk. Kyiv: "Vydavnycho-polihrafichnyj tsentr Kyivs'kyj universytet", 2012, 271 p. (in Ukrainian).
13. Берг Л.Г. Введение в термографию. 2-е доп. изд. / Л.Г. Берг. – М.: Наука, 1969. – 396 с.
14. Berg L.G. Introduction to thermography. Second edition. Moscow: Nauka, 1969, 396 p. (in Russian).

Надійшла до редколегії 15.10.18

В. Зогуля, магістр, valeriiaz@bigmir.net,

Ю. Шатрава, вед. инж.,

Т. Слива, канд. хим. наук,

В. Овчинников, канд. хим. наук,

В. Амирханов, д-р хим. наук

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА И КУПРУМА С КАФ ЛИГАНДОМ N,N'-ДИБЕНЗИЛ-N''-ТРИХЛОРАЦЕТИЛФОСФОРТРИАМИДОМ

На основе лиганда карбацциамидофосфорного типа (КАФ лиганда) N,N'-добензил-N''-трихлорацетилфосфортриамида (HL) синтезированы ди- и тетрамерные координационные соединения: кобальта(II) $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ и меди(II) $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$. Состав и строение синтезированных соединений исследованы с помощью методов ИК спектроскопии, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа. Бидентатно-циклическую координацию лигандов через атомы кислорода фосфорильной и карбонильной групп установлено на основании данных рентгеноструктурного анализа. В комплексе состава $\text{Co}_2\text{L}_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$ ионы кобальта связаны в центросимметрические димеры за счет мостиковой функции фосфорильной группы. В состав координационной сферы входят также молекулы метанола. Соединение меди представляет собой тетрамер $\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{OCH}_3)_4$, в котором метилат-ионы с μ_3 -мостиковой координацией связывают четыре атома меди в тетрамер.

Ключевые слова: карбацциамидофосфаты, 3d-металлы, координационные соединения.

V. Zozulia, Master, valeriaz@bigmir.net,
J. Shatrava, Lead Engineer,
T. Silva, PhD,
V. Ovchynnikov, PhD,
V. Amirkhanov, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

COORDINATION COMPOUNDS OF COBALT AND COPPER BASED ON CAPH LIGAND N,N'-DIBENZYL-N"-TRICHLOROACETYLPHOSPHORIC TRIAMIDE

Carbacylamidophosphates is a class of organic compounds having a composition $-C(O)NHP(O)=$. The presence of both peptide and phosphoramidic groups in the same molecule causes a wide range of inherent biological properties. On the basis of the ligand of the carbacylamide phosphorus type (CAPH ligand) N, N'-dibenzyl-N"-trichloroacetylphosphoric triamide (HL), di- and tetramer coordination compounds were synthesized: cobalt (II) $Co_2L_4(CH_3OH)_2$ and copper (II) $Cu_4L_4(OCH_3)_4$. The composition and structure of the synthesized compounds was studied using the methods of IR spectroscopy, thermogravimetric and X-ray diffraction analysis. The bidentate-cyclic coordination of ligands through oxygen atoms of the phosphoryl and carbonyl groups was established on the basis of X-ray structural analysis data. In the $Co_2L_4(CH_3OH)_2$ complex ionic cobalt associates together forming centrosymmetric dimers due to the bridging function of the phosphoryl group. The coordination sphere also includes methanol molecules, which are coordinated to the metal atom and additionally linked to the oxygen atom of the carbonyl group by hydrogen bonding, which can be considered as an additional stabilizing factor in the formation of the dimeric structure. The copper compound is a $Cu_4L_4(OCH_3)_4$ tetramer, in which methylete ion through M_3 -bridging coordination bind four copper atoms to a tetramer. According to the thermogravimetric data, the first mass loss for the cobalt complex is observed in the range from 80°C to 150°C and corresponds to the loss of two methanol molecules. On the TGA curve, two exothermic effects are observed at temperatures of 218°C and 269°C, which are due to the process of oxidative degradation of organic ligands. Unlike the compound of cobalt, the tetramer complex of copper contains methylete ion, therefore the complex is resistant to a temperature of 110°C; with further rise in temperature there is a destruction of the organic part of this complex. The DTA curve shows an exothermic effect at a temperature of 168°C. Residues after the destruction of the complexes correspond to polyphosphates of copper and cobalt.

Keywords: carbacylamidophosphates, 3d-metals, coordination compounds.

УДК 546.732+546.562+546.47

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).7](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).7)

А. Аблятінова, студ.,

Т. Бєруашвілі, студ.,

К. Губіна, канд. хім. наук, gubina@agrotest.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

ІЧ-СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ТА ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ, КУПРУМУ ТА ЦИНКУ НА ОСНОВІ ГЛІФОСАТУ

На основі гліфосату (N-фосфометилгліцину H_3L), ліганду карбаціламінфосфорильного типу, синтезовано координаційні сполуки з $Co(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$. Комплекси досліджено методами ІЧ-, електронної спектроскопії дифузного відбиття, термогравіметричного та елементного аналізу. Встановлено склад утворених комплексів Na_4CuL_2 , Na_4CoL_2 та $ZnHL$. З'ясовано умови синтезу вказаних сполук. Запропоновано способи координації ліганду.

Ключові слова: карбаціламідфосфати, гліфосат, комплекси 3d-металів, термогравіметрія.

Вступ. Інтенсифікація сільського господарства веде до зростання антропогенного навантаження на ґрунти і суміжні середовища внаслідок використання пестицидів та гербіцидів. Мінімізація такого впливу шляхом координації органічних гербіцидів з металами у кінетично, термодинамічні та термічно стабільні комплекси має надзвичайну актуальність. Дослідження координаційних сполук одного з найрозповсюджених гербіцидів суцільної дії, гліфосату (Roundup Ready (N-фосфометилгліцин H_3L), відомого як вискоєфективний, системний та малотоксичний (3 клас небезпеки) гербіцид [1], набуває все більшого інтересу з точки зору як екологічної, так і координаційної хімії (рис.1). Основною функцією цієї

сполуки є знищення багаторічних бур'янів на ґрунтах різного призначення.

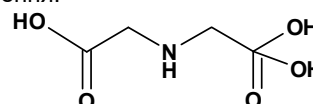


Рис. 1. Структурна формула гліфосату

Відомо, що гліфосат – похідна сполука від амінокислоти гліцину і в розчинах може існувати як цвіттер-іон [2]. Дана властивість дає змогу припустити різноманітне поведіння молекули гліфосату в ролі ліганду. Дисоціація гербіциду протікає за схемою (рис. 2).

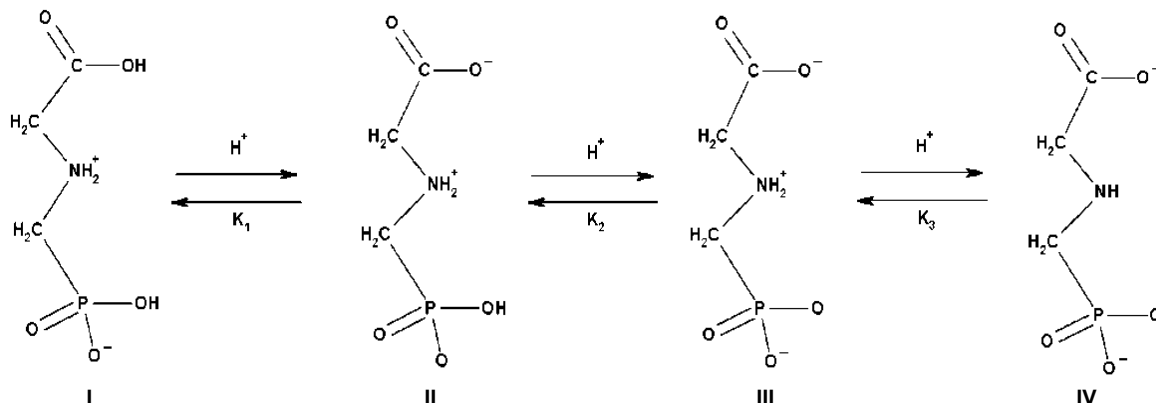


Рис. 2. Дисоціація H_3L в водному розчині

I – цвіттер-іон, II – моно-аніон (pH=4), III – ди-аніон (pH=8), IV – три-аніон (pH=12)

Даний ліганд H_3L характеризується здатністю утворювати комплекси з 3d-металами [3, 4, 5, 6]. Дослідження комплексів з Cu(II) та Co(II) показали прерогативу гідротермального синтезу для їхнього отримання, з різними способами координації ліганду [3, 4]. Гліфосат містить три функціональні групи (амінну,

карбоксильну і фосфатну) і, залежно від pH реакційного середовища, ступеня депротонування, може координувати іон металу *тридентатно* через нітроген аміної групи, кисень карбоксильної та фосфатної груп (рис. 3а) або *тетрадентатно*, якщо координація по фосфатній групі відбувається через два атоми кисену (рис. 3б) [7].

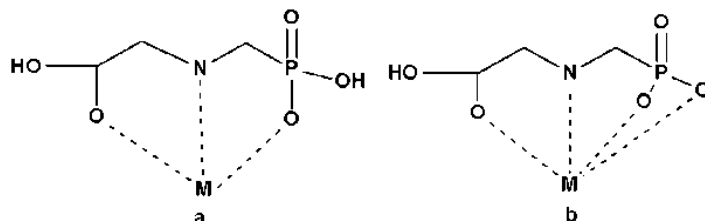


Рис. 3. Способи координації H_3L :

а – тридентатно, б – тетрадентатно

Таким чином, як сильний хелатоутворюючий агент гліфосат викликає гіперакумуляцію іонів міді та інших металів, таких як Co , Fe , Cu , Zn у ґрунтах і рослинах. Досліджена фунгіцидна функція гліфосату в комплексі з міддю [8].

З іншого боку, наявність фосфорильної, аміно- та карбокси- групи (рис. 1), а також загальна формула $\text{HOOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{P(O)(OH)}_2$ свідчать про схожість цієї сполуки з карбоциламідфосфатами (КАФ) – сполуками, що є бідентантними O,O-донор лігандами, з загальною формулою $\text{R}^1\text{C(O)NHP(O)R}^2$ (де R^1 – Alk, –Ar, R^2 – N(Alk)_2 , OAlk, –OAr) (рис. 4).

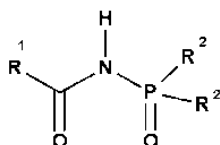


Рис. 4. Структурна формула КАФ лігандів,
де R^1 – Alk, –Ar, R^2 – N(Alk)_2 , OAlk, –OAr

Науковий інтерес зазначених координаційних сполук з КАФ лігандами неоднаразово доведений в роботах [9, 10]. Де вони демонструють широкий спектр біологічної активності при діагностиці і лікуванні раку [11]; виявляють люмінісцентні властивості [12]; координаційна поведінка КАФ є різноманітною та добре вивченою [13]. Тому метою даної роботи було встановити оптимальні умови синтезу стійких координаційних сполук гліфосату з іонами Cu(II) , Co(II) і Zn(II) , з'ясувати склад та будову утворених комплексних сполук та запропонувати тип координації.

Об'єкти та методи дослідження. В експериментальній роботі як розчинники використовували дистильовану воду та абсолютизований метиловий спирт. Зневоднення та очистку виконували за допомогою стандартних препаративних методів [14]. ІЧ-спектри реєстрували за допомогою спектрометра "Perkin-Elmer Spectrum BX", в області 400–4000 cm^{-1} , зразки у вигляді таблеток KBr. Електронні спектри відбиття розчинів координаційних сполук в області 200–800 нм реєстрували на приладі Termosantific Evolution 600. Елементний аналіз проводився на аналізаторі vario MICRO Cube ELEMENTAR. Термічний аналіз здійснювали на дериватографі DTG-60H, який дає можливість для одного зразка одночасно визначити втрату маси (термогравіметричний ТГ) та теплові ефекти (диференційно-термічний аналіз ДТА). Дослідження здійснювали в динамічному режимі в атмосфері повітря. Зразки нагрівали у платиновому тиглі зі швидкістю 10 К/хв до температури 1073 К. Як стандартний зразок використовували Al_2O_3 .

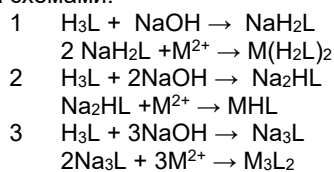
Виділення ліганду N-(фосфометил)гліцина з промислового препарату "RoundUp" (водний розчин K_2HL жовтого кольору, $\rho = 662 \text{ г/л}$) проводили за стандартною

методикою. Концентрований розчин калійної солі підкислювали хлороводневою кислотою до pH $\sim 1,5$. Осад, що випав, відфільтровували, двічі промивали водою до нейтрального pH і висушували на повітрі до постійної маси. В результаті отримали білі кристали гліфосата, які були використані як ліганд ($M_r = 169,08 \text{ г/моль}$).

Чистоту препарату H_3L встановлювали методом ПМР з використанням NaOD у важкій воді (D_2O), а *трис*-триетиламонійної солі в розчині $\text{DMSO}(d_6)$ та методом ІЧ-спектроскопії.

Синтез координаційних сполук з використанням гідратованих хлоридів d-металів кваліфікації "х.ч." та "ч.д.а." без попередньої очистки та зневоднення. Кількість кристалізаційної води визначали за результатами трилонометричного аналізу на метал за методиками [15]. Чистота реактивів контролювалася ІЧ-спектроскопією та елементним аналізом. Приготування серії комплексів купруму, кобальту та цинку проводили шляхом депротонування гліфосату водним розчином луку та подальшої взаємодії депротонованої форми ліганду з водним розчином солі у зазначених мольних співвідношеннях. Через 3–5 днів утворювались кристали.

Синтез комплексних солей Co(II) , Cu(II) та Zn(II) виконували за схемами:



Результати та їх обговорення. ІЧ-спектральні дослідження синтезованих координаційних сполук. Характеристичними смугами в ІЧ спектрах гліфосату є смуги поглинання фосфорильної, фосфатної та карбонільної груп. Методом ІЧ-спектроскопії було встановлено, що незалежно від співвідношення реагуючих компонентів (солі металу та гліфосату) за наведеними вище схемами синтезу комплексів, завжди утворюються координаційні сполуки одного типу для кожного металу. Порівнюючи ІЧ спектри отриманих координаційних сполук і вільного ліганду [16], можна помітити певні закономірності у зсувах характеристичних смуг поглинання та, з достатньо високим ступенем ймовірності, визначити спосіб координації ліганду та тип координованих груп (табл. 1). Участь карбоксильної групи в координації можна встановити за появою нових двох смуг, відповідних антисиметричних ($1588\text{--}1610 \text{ cm}^{-1}$) і симетричних ($1394\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$) коливань COO^- групи. Такі смуги спостерігаються у кожному з синтезованих комплексів. Значення зсуву карбоксильної групи $\Delta(\text{CO})$ і фосфатної групи $\Delta(\text{PO})$ для комплексів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Групові коливання	Частота коливання, см^{-1}				
	H_3L	Na_4CuL_2	Na_4CoL_2	Na_4CoL_2	ZnHL
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1733	1631	-	1600	1610
$\nu(\text{C}-\text{O})^a$		1588		1605	1610
$\nu(\text{C}-\text{O})^s$		1394		1400	1385
$\delta(\text{NH}_2^+)$	1560	1416	-	1392	1503
$\nu(\text{P}-\text{O})^a$	1190	1063	1009	1046	1169
$\nu(\text{P}-\text{O})^s$	919	996		990	925
$\Delta(\text{C}=\text{O}) \text{ см}^{-1}$	-	102	-	133	123
$\Delta(\text{PO}) \text{ см}^{-1}$	-	127	181	144	21

Для вільного ліганду, що знаходиться у формі *цвітер*-іона деформаційні коливання протонованої аміно-групи $\delta(\text{NH}_2^+)$ знаходяться при 1559 см^{-1} та 1485 см^{-1} . У комплексах з міддю, кобальтом та цинком спостерігається зсув цих смуг до 1416 , 1392 і 1503 см^{-1} , відповідно. Зміни в області коливань карбонільної, аміної та фосфатної груп вказують на можливість координації з металом (табл. 1).

Таким чином, аналіз ІЧ-спектрів вільного ліганду та синтезованих комплексів дає можливість припустити *тридентатний* спосіб координації ліганду через оксиген карбонільної групи, нітроген аміногрупи та оксиген фосфатної групи.

Електронні спектри дифузного відбиття. В електронному спектрі дифузного відбиття комплексу *кобальту (II)* спостерігається перехід $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ в області 534 нм , який є характерним для октаедричних комплексів кобальту і зумовлює його рожеве забарвлення [17].

Аналіз електронного спектру комплексу *купруму (II)* пов'язаний з труднощами через відсутність чітких правил співвідношення спектра зі структурою.

Елементний аналіз. За результатами елементного аналізу був підтверджений склад комплексних сполук Na_4CoL_2 , Na_4CuL_2 , ZnHL (табл. 2).

Таблиця 2

	%C		%H		%N	
	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.
Na_4CoL_2	14,9	14,4	2,5	3,9	5,7	5,2
Na_4CuL_2	14,7	14,1	2,05	2,7	5,7	5,1
ZnHL	15,50	15,36	2,61	2,55	6,03	5,84

Термогравіметричні дослідження. Аналіз даних ТГА та ІЧ-спектрів вільного ліганду та комплексів кобальту і міді (рис. 5, 6) до та після деструкції (табл. 1) показав, що для всіх випадків розклад проходить за трьома стадіями: **1-а** стадія $100\text{--}110^\circ\text{C}$, що супроводжується втратою води; **2-а** стадія спостерігається в межах 230--

246°C (екзотермічна), супроводжується втратою карбоксильної групи, так як характеристична смуга поглинання $\text{C}=\text{O}$ групи в області 1631 см^{-1} зникає при деструкції; на **3-й** стадії в інтервалі температур $540\text{--}560^\circ\text{C}$ відбувається розклад сполук з утворенням поліфосфатів.

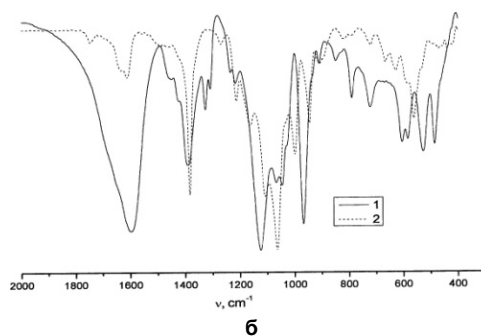
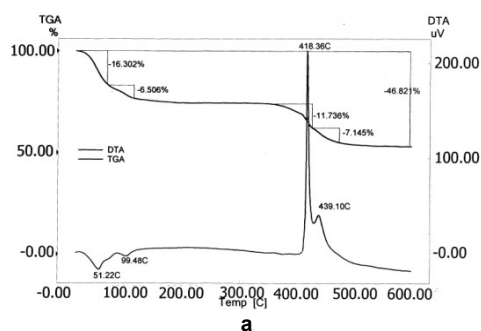


Рис. 5. а – Криві ТГ та ДТА для Na_4CoL_2
б – ІЧ спектри Na_4CuL_2 до (1) і після термогравіметричного аналізу (2)

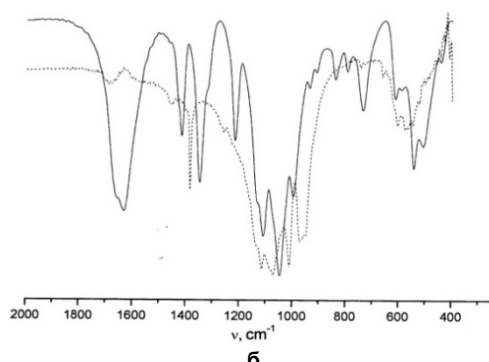
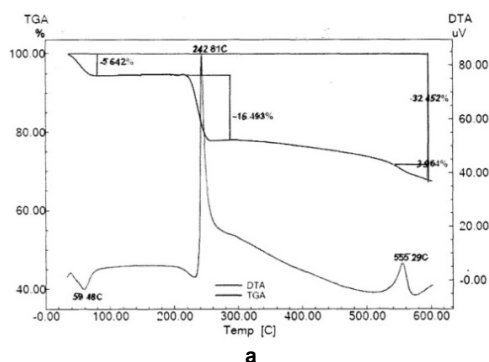


Рис. 6. а – Криві ТГ та ДТА для Na_4CuL_2
б – ІЧ спектри Na_4CuL_2 до (1) і після термогравіметричного аналізу (2)

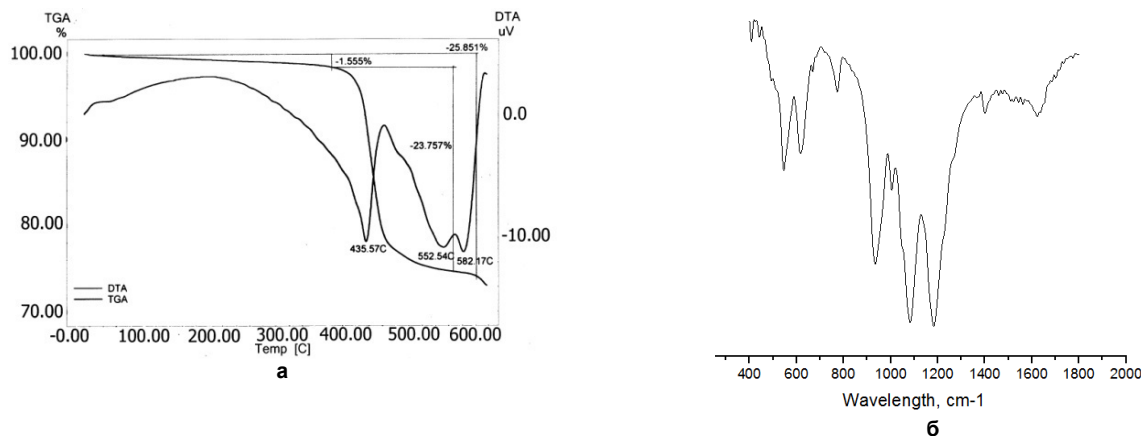
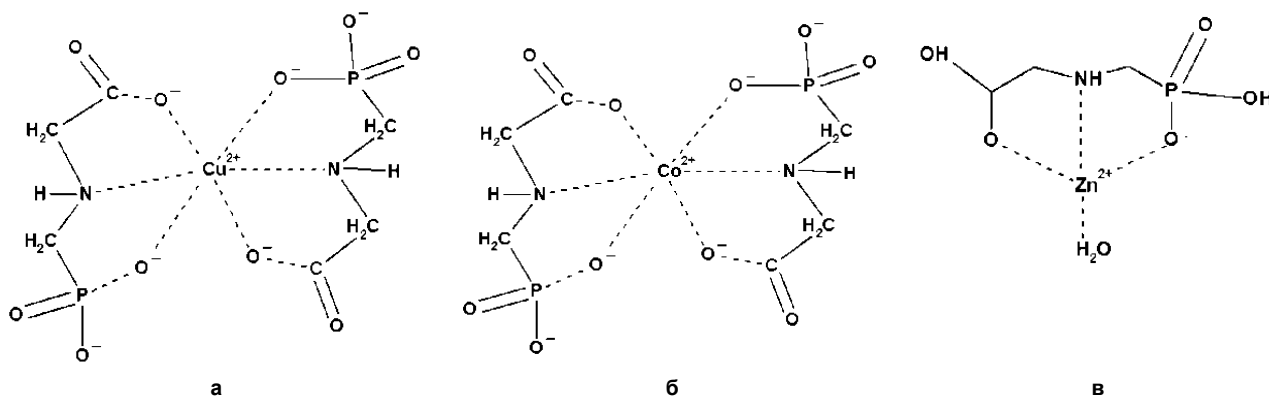


Рис. 7. а – Криві ТГ та ДТА для ZnHL; б – ІЧ-спектр продуктів термогравіметричного аналізу

Рис. 8. Будова комплексів а- Na_4CoL_2 , б- Na_4CuL_2 , в- ZnHL

Комплекс Zn(II) з N-фосфометилгліцином не містить кристалізаційної води, що підтверджується кривими ТГА і ДТА (рис. 7). Комплекс розкладається у дві стадії. Перша стадія (ендотермічна) проходить в інтервалі температур $370\text{--}440^\circ\text{C}$. На другій стадії ($520\text{--}600^\circ\text{C}$) відбувається подальше розкладання зразку комплексу, що супроводжується подальшим окисненням проміжних продуктів.

Висновки. Синтезовано координаційні сполуки Co(II) , Cu(II) та Zn(II) з N-фосфометилгліцином в якості карбоніламінофосфорильного ліганду. На підставі даних спектрального та термогравіметричного аналізу встановлено спосіб тридентатної координації депротонованого ліганду, гліфосату, через атоми оксигена карбонільної групи, нітрогену аміногрупи та оксигена фосфатної групи. За даними електронної спектроскопії комплексів кобальту для центрального іону передбачено КЧ 6. За даними елементного аналізу запропонований склад синтезований координаційних сполук: Na_4CuL_2 , Na_4CoL_2 , та ZnHL і представлена будова комплексів (рис. 8).

Список використаних джерел

1. Гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності. ДСП 8.8.1.2.002-98.
2. Hygienic classification of pesticides according to the degree of danger. State sanitary epidemiological control 8.8.1.2.002-98.
3. Madsen H., Christensen H., Gotlieb-Peterson C., Acta. Chem. Scand., 1978, A 32, P. 79.
4. Sheals J., Persson P., Hedman B., Inorg. Chem., 2001, 40, 4302–4309.
5. Barja B., Herszage J., dos Afonso S., Polyhedron, 2001, 20, 1821–1830.
6. Han G., Hui-Zhou L., Ye Q., Xiong R., Z. Anorg. Allg. Chem., 2008, 634, 1991–1995.

6. Sun X., Liang Z., Ma P., Ban R., Jiang M., Zhang D., Wang J., Niu J., Dalton Trans., 2015, 44, 17544–17550.
7. Clarke E.T., Rudolf P.R., Martell A.E., Clearfield A., Inorg. Chim. Acta, 1989, 164, 59–63.
8. Franz J.E., Mao M.K., Sikorski J.A. Glyphosate: A Unique Global Herbicide. Washington, American Chemistry Society, 1997, 653 p.
9. Skopenko V.V., Amirkhanov V.M., Sliva T.Yu., Vasilchenko I.S., Anpilova E.L., Garnovskii A.D., Russ. Chem. Rev., 2004, 73(8), 737–752.
10. Gubina K., Shatrava J., Ovchinnikov V., Amirkhanov V., Polyhedron, 2000, 19, 2203–2209.
11. Oroujzadeh N., Gholivand K., Rezaei N., Jamalabadi R., Polyhedron, 2016, 28, 3731–3738.
12. Gusev A.N., Hasegawa M., Shimizu T., Fukawa T., Sakurai S., Nishchymenko G.A., Shul'gin V.F., Meshkova S.B., Linert W., Inorg. Chim. Acta., 2013, 406, 279–284.
13. Amirkhanov V., Ovchinnikov V., Trush V., Gawryszewska P., Jerzykiewicz L.B. Powerful new ligand systems: carbacylamidophosphates (CAPH) and sulfonylamidophosphates (SAPH). In: Ligands. Synthesis, characterization and role in biotechnology. New York, Nova Science Publishers Inc., 2014, 199–248.
14. Гордон А. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
15. Gordon A., Ford R. The chemist's companion: A handbook of practical data, techniques, and references, Mir, Moscow, 1976, 541 p.
16. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Мир, 1970. – 321 с.
17. Shvarzenbach G., Flashka G. Complexometric titration. Moscow: Khimija, 1970, 321.
18. Piccolo A., Celano G., Environ. J. Sci. Health, 1993, B28, 447–457.
19. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Э. Ливер. – М.: Мир, 1987. – 493 с.
20. Liver E. Electron spectroscopy of inorganic compounds. Moscow: Mir, 1987, 493 p.

Надійшла до редколегії 15.10.18

А. Аблятипова, студ.,
Т. Бєруашвили, студ.,
Е. Губина, канд. хим. наук, gubina@agrotest.com
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II), МЕДИ (II) И ЦИНКА (II) НА ОСНОВЕ ГЛИФОСАТА

Синтезированы координационные соединения на основе глифосата (N-фосфометилглицина) с Co(II), Cu(II) и Zn(II). Проведено сравнение комплексообразования данного лиганда с карбазилами дофосфатами. Координационные соединения исследованы методами ИК-, электронной спектроскопии диффузного отражения, термогравиметрического и элементного анализа. Установлено, что лиганд в указанных комплексных соединениях координируется тридентатно через азотаминогруппы и кислороды карбонильной и одной из фосфатных групп. Предложен состав синтезированных соединений: Na_4CuL_2 , Na_4CoL_2 и ZnHL .

Ключевые слова: карбазилами дофосфаты, глифосат, комплексы 3d-металлов, ИК- спектроскопия, термогравиметрия.

A. Ablyatipova, stud.,
T. Beruashvili, stud.,
K. Gubina, PhD, gubina@agrotest.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

IR-SPECTROSCOPIC AND THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF THE COBALT, COPPER AND ZINC COMPLEXES BASED ON GLYPHOSATE

The complexes with Co(II), Cu(II) and Zn(II) based on glyphosate (N-phosphonomethylglycine) have been synthesized and studied by means of IR-, electron diffusion spectroscopies, thermogravimetric and elemental analysis. The coordination behavior between glyphosate and carbacylamidophosphates was compared. By means of IR spectroscopy, it was found that regardless of the ratio of reacting components (metal salt and glyphosate) the coordination compounds of the same type for each metal are always formed. The spectrum of the glyphosate and complexes with it can be divided into two parts, corresponding to the different donor groups of the ligand. Between 1500 and 1800 cm^{-1} strong peaks are found, mostly associated with stretching motions of the carboxylate group, while the region 800–1200 cm^{-1} is dominated by peaks originating from the phosphonate. The changes in frequencies of phosphate P–O ($\Delta(\text{PO})=127 \text{ cm}^{-1}$ for Na_4CuL_2 , 144 cm^{-1} for Na_4CoL_2 and 21 cm^{-1} for ZnHL); NH- and C=O ($\Delta(\text{CO})=102 \text{ cm}^{-1}$ for Na_4CuL_2 , 133 cm^{-1} for Na_4CoL_2 , and 123 cm^{-1} for ZnHL) peaks indicate the involvement of these groups in coordination. The $\nu(\text{C}-\text{O})_a$ is shifted to higher frequency and broadened.

The thermal decomposition process of glyphosate was studied by the DT and TG analysis. The results showed that the thermal decomposition temperature of glyphosate was above 198°C. And the decomposition process was divided into three stages: the zero stage is the decomposition of impurities, and the mass loss in the first and second stage may be methylene and carbonyl, respectively. It has been found that the ligand in the mentioned complexes is coordinated tridentally via the nitrogen atom of amino group and oxygen atoms of the carbonyl and phosphate groups.

The electronic spectrum of diffuse reflection of the cobalt (II) complex showed only one peak in the 534 nm region, corresponding to $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ transition. This fact indicating the octahedral environment of the cobalt atom in complexes and causes its pink coloration. On the base of TGA and DTA analysis, IR spectroscopy and elemental analysis, the following compositions of the complexes were proposed: Na_4CuL_2 , Na_4CoL_2 and ZnHL . Based on the literature data and our studies it was assumed that above structures contain five-membered chelate rings with the amine, carboxylate, and phosphonate groups of the glyphosate ligand involved in chelation. Unlike 3d-metal complexes with carbacylamidophosphates, the phosphoryl group of glyphosate does not participate in coordination.

Keywords: carbacylamidophosphates, glyphosate, 3d-complexes, IR, TGA, DTA.

УДК 546.650+543.421/.424
DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).8](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).8)

М. Стругацька, студ.,
І. Олишевець, асп., olishevetsirina@gmail.com,
В. Овчинников, канд. хим. наук,
В. Амірханов, д-р хим. наук
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З НОВИМ ТРИПОДАЛЬНИМ ТРИСХЕЛАТУЮЧИМ КАФ ЛІГАНДОМ

Синтезовано новий триподальний трисхелатуючий ліганд карбазилами дофосфатного типу $\text{H}_3\text{L} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)_3$ і на його основі одержано та виділено в кристалічному стані ряд координаційних сполук складу LnL , де $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$. Отримані сполуки досліджено за допомогою ^1H ЯМР, ІЧ та електронної спектроскопії. Встановлено, що хелатуючі фрагменти ліганду координуються до центрального іона бідентатно-циклічно через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп. Досліджено термічні властивості координаційної сполуки неодиму та встановлено наявність молекул води в координаційній сфері. За даними електронної спектроскопії комплексу NdL для центрального іону в досліджених комплексах визначено КЧ 8.

Ключові слова: карбазилами дофосфати, лантаноїди, координаційні сполуки.

Вступ. Останнім часом дослідження координаційних сполук лантаноїдів інтенсивно розвивається, що пов'язано з перспективністю їх практичного застосування у новітніх технологіях, біології та медицині [1]. Через здатність комплексів лантаноїдів випромінювати у досить вузькому спектральному діапазоні, велика кількість досліджень спрямована на створення на їх основі нових люмінофорних матеріалів [2]. Сполуки РЗЕ можуть знайти застосування в медицині як контрастні речовини при МРТ-дослідженнях [3], люмінесцентних зондів [4], антиоксидантів, протипухлинних засобів, що проявляють цитотоксичність відносно різних видів ракових клітин тощо [5].

Протягом останніх десятиліть опубліковано багато робіт, присвячених використанню комплексів лантаноїдів у технології органічних електролюмінесцентних

діодів (OLED) [6], значна частина яких припадає на вивчення β-дикетонатних комплексів РЗЕ з додатковими лігандами-"антенами", здатними трансформувати енергію світла у збудження f-електронів [7]. Не менш перспективними, але недостатньо вивченими в цьому напрямку є комплекси лантаноїдів із Р,N-гетерозаміщеними структурними аналогами β-дикетонів – карбазилами дофосфатами (КАФ-лігандами) – сполуками, що містять хелатуючий фрагмент $\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})$ [8]. Наявність атома фосфору у складі функціонального фрагменту надає додаткові синтетичні можливості (порівняно з β-дикетонами) для введення функціональних груп-"антен".

Триподальні ліганди – це особливий клас ациклічних іонофорів, які складаються з мультикешневих лігандів, кожна гілка яких несе хелатуючу функціональну групу.

Такі полідентатні ліганди можуть зв'язувати іони металу ефективніше, ніж аналогічні моноклешневі сполуки [9], тому привернули значну увагу дослідників і знайшли застосування в різних сферах досліджень, включаючи молекулярний каталіз [10], каталітичну полімеризацію [11], розробку датчиків та оптичних молекулярних вимикачів [12]. Сполуки такого типу знаходять застосування у медичній візуалізації та терапії, для трансмембранного транспорту, як екстрагенти, для проектування одномолекулярних магнітів [13].

Мета роботи – синтез комплексів лантаноїдів на основі нового триподального трисхелатуючого ліганду карбациламідофосфатного типу, встановлення особливостей будови синтезованих координаційних сполук та вивчення їх спектральних властивостей.

Методи та об'єкти дослідження. При проведенні експериментальної роботи нами використовувались абсолютнізовані органічні розчинники кваліфікації "х.ч." Їх зневоднення та очистку було виконано за допомогою стандартних препаративних методів [6].

У роботі також використовувалися комерційні препарати нітратів РЗЕ кваліфікації х.ч. та ч.д.а. Кількість кристалізаційної води визначали за результатами трилонометричного титрування на метал.

Синтез ліганду. Синтез диметилового естеру ізоціанатофосфатної кислоти проводився згідно з опублікованою раніше методикою [14]. Синтез ліганду проводили згідно наведеної схеми (рис. 1.).

У двогорлий реактор об'ємом 250 мл вливали 5,8 г (0,04 моль) N,N -біс(2-аміноетил)етан-1,2-діаміну, який розчиняли в 40 мл діоксану, та охолоджували до $+5^{\circ}\text{C}$. Далі при інтенсивному перемішуванні та охолодженні розчину краплями додавали 15,0 мл (0,12 моль) диметилового естеру ізоціанатофосфатної кислоти, який розчинили в 40 мл діетилового етеру, регулюючи швидкість додавання краплями таким чином, щоб температура в реакційній суміші не перевищувала $+10^{\circ}\text{C}$. Після додавання всього розчину перемішування продовжували протягом 2 год і залишали суміш на 1 году. З розчину викристалізовувався осад сполуки H_3L у вигляді білого кристалічного осаду (вихід 85 %), що був перекристалізований з етанолу. $t_{\text{пл}} = 140^{\circ}\text{C}$. Сполука є дуже гігроскопічною та розчинною в спиртах, ацетоні та воді.

Синтез натрієвої солі складу Na_3L проводили за схемою на рис. 2. 0,354 ммоль натрію розчиняли в 10 мл метанолу та до цього розчину додавали 0,118 ммоль H_3L в 10 мл метанолу. Через деякий час з розчину виділявся білий кристалічний осад. Сполука розчинна в метанолі та воді, погано розчинна в ізопропанолі, ацетонітрилі, нерозчинна в неполярних розчинниках.

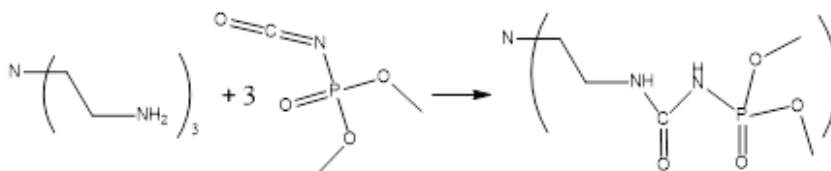


Рис. 1. Схема синтезу ліганду (H_3L)

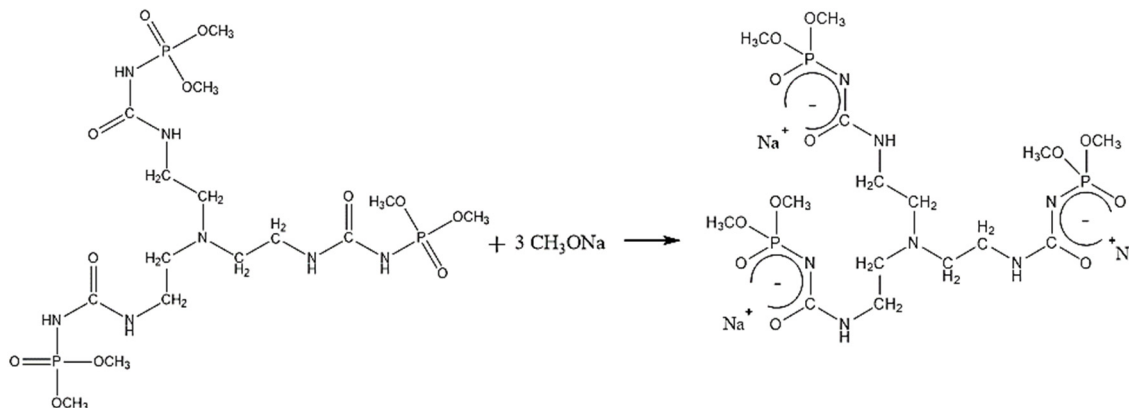
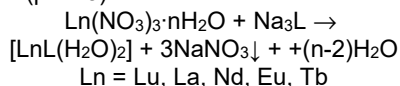


Рис. 2. Схема синтезу натрієвої солі ліганду (Na_3L)

Синтез комплексів складу $[\text{LnL}(\text{H}_2\text{O})_2]$ проводили за реакцією (рис. 3):



Наважку 0,2 ммоль $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ розчиняли в 10 мл метанолу. До цієї суміші приливали розчин 0,2 ммоль натрієвої солі ліганду Na_3L у метанолі, при цьому спостерігали помутніння. Розчин відстоювали та через 1 году відфільтровували осад відповідного комплексу.

Отримані координаційні сполуки представляють собою кристалічні речовини, стійкі на повітрі та слабо забарвлені в кольори, що відповідають гідратованим іонам Ln^{3+} . Вихід наближався до кількісного. Комплекси розчинні в воді, погано розчинні у метанолі та ізопропанолі, нерозчинні у неполярних розчинниках.

Фізико-хімічні методи дослідження. Склад та будову синтезованих сполук вивчали методами інфрачервоної,

електронної та ^1H ЯМР спектроскопії. ІЧ-спектри синтезованих сполук в області $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ записували у вигляді таблеток у KBr на приладі Perkin Elmer BX-II. Зйомку спектрів ^1H ЯМР здійснювали на імпульсному радіоспектрометрі WR-400 ("Bruker") за кімнатної температури. Спектри поглинання розчинів комплексів у воді записували на приладі КСВУ-23 "ЛОМО" адаптованому до IBM PC. Термогравіметричні дослідження проводились на синхронному ТГ/ДТА аналізаторі Shimadzu DTG-60H. Зразок нагрівали до 600°C в атмосфері повітря зі швидкістю $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Як стандарт використовували кристалічний порошок Al_2O_3 .

Результати та їх обговорення. ІЧ-спектральні дослідження синтезованих координаційних сполук. Характеристичними смугами в ІЧ спектрах карбациламідофосфатних лігандів є смуги поглинання фосфорильної та карбонільної груп (табл. 1).

У координаційних сполуках із депротонованою формою ліганду зменшується порядок зв'язків $\text{P}=\text{O}$ і $\text{C}=\text{O}$, що

приводить до низькочастотного зсуву відповідних смуг поглинання в ІЧ спектрах комплексів. Смуга поглинання $\nu(\text{N-H})$ в спектрах комплексів перекривається широкою смугою поглинання молекул води, тому її неможливо

ідентифікувати. Смуги поглинання $\nu(\text{P=O})$ і $\nu(\text{C=O})$ в ІЧ спектрах "вільного" ліганду (H_3L) розташовані при 1232 і 1674 cm^{-1} , відповідно.

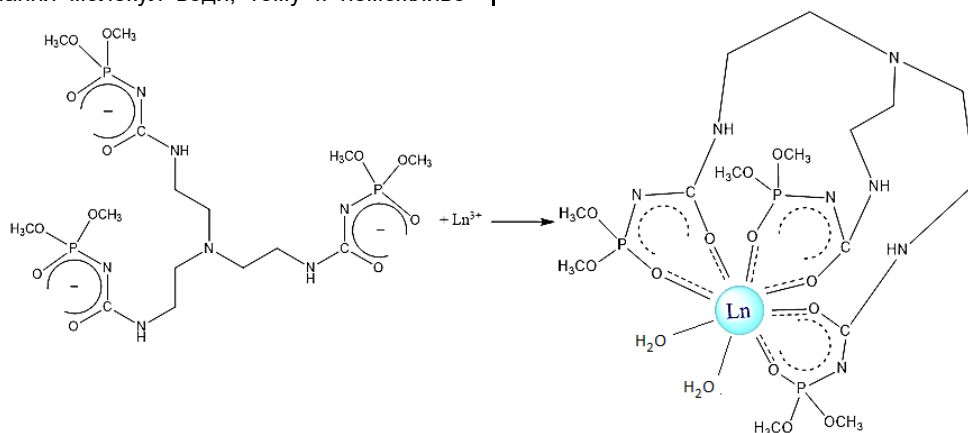


Рис. 3. Схема синтезу комплексів складу $[\text{LnL}(\text{H}_2\text{O})_2]$

В ІЧ-спектрах синтезованих координаційних сполук складу LnL спостерігається низькочастотний зсув $\Delta\nu(\text{CO}) = 21\text{--}23 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu(\text{P=O}) = 17\text{--}19 \text{ cm}^{-1}$ порівняно з аналогічними смугами поглинання в спектрі H_3L , що пояснюється зменшенням порядку зв'язків C=O та P=O внаслідок депротонування та координації. Цей факт можна використувати як ІЧ спектральний критерій бідентатної координації депротонованих хелатуючих фрагментів ліганду через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп.

Положення інших смуг в ІЧ-спектрах синтезованих сполук не є інформативним.

Дослідження діаманітного комплексу методом ^1H ЯМР спектроскопії. В ЯМР ^1H -спектрах сполук H_3L та LaL в розчині DMSO-d_6 спостерігаються кілька груп сигналів. Сигнал від NH протонів в області 9,3–10,0 м.ч. є дуже уширеним, що свідчить про наявність динамічних обмінних процесів. В ПМР спектрах координаційної сполуки лантану спостерігається зсув сигналів в область сильного поля порівняно з аналогічними сигналами в спектрі H_3L , що можна пояснити перерозподілом електронної густини в молекулі ліганду внаслідок депротонування.

Таблиця 1

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах та значення хімічних зсувів у ^1H ЯМР-спектрах синтезованих сполук

Сполука	Частота коливання (cm^{-1})		Хімічний зсув (δ , м.ч.)
	$\nu(\text{PO})$	$\nu(\text{CO})$	
H_3L	1232	1674	CH_3 : (с, 18H) 3,58, $\text{CH}_{2\alpha}$: (т, 8H) 3,65, $\text{CH}_{2\beta}$: (д.тр., 8H) 3,90
LaL	1213	1651	CH_3 : (с, 18H) 3,19, $\text{CH}_{2\alpha}$: (т, 8H) 3,58, $\text{CH}_{2\beta}$: (д.тр., 8H) 3,77
NdL	1214	1652	
EuL	1214	1653	
TbL	1215	1652	

Електронні спектри поглинання водного розчину комплексу неодиму. В електронних спектрах поглинання синтезованих комплексів вдається зафіксувати незначні зсуви та зміну інтенсивності смуг поглинання при комплексоутворенні внаслідок зміни оточення центрального іона. За величиною і характером розщеплення можна судити про геометрію комплексу, за величиною зміщення – про силу поля лігандів та ступінь ковалентності зв'язку метал-ліганд [15, 16].

Інтенсивність надчутливих переходів при утворенні комплексів значно збільшується при порівнянні зі спектром вихідного лантаніда. За кількістю смуг поглинання у спектрах неодиму в області надчутливого переходу $^4\text{I}_{9/2} - ^2\text{G}_{5/2}$ (560–610 нм), їх формі та співвідношенню інтенсивності можна зробити висновок про симетрію найближчого оточення центрального атому [17].

Електронні спектри водних розчинів синтезованих комплексів неодиму ($\text{C} = 10^{-3} \text{ M}$) були записані в двох інтервалах довжин хвиль (550–620 нм та 425–430 нм, відповідно) (рис. 4).

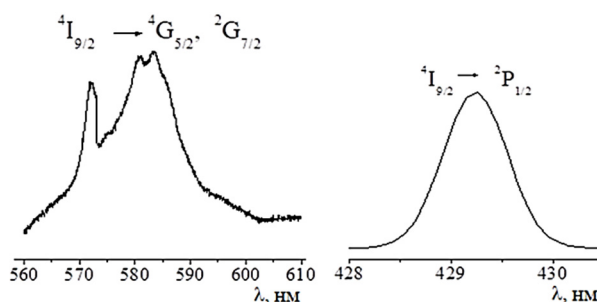


Рис. 4. Електронний спектр поглинання водного розчину сполуки NdL

Тонка структура надчутливих переходів в спектрах синтезованих комплексів свідчить на користь координаційного числа 8 [18]. В області переходу $4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ (425–435 нм), який не розщеплюється в кристалічному полі, спостерігається єдина смуга поглинання, що вказує на присутність в розчині комплексних частинок лише одного типу (одного центра поглинання).

Термогравіметричні дослідження сполуки NdL.

З даних ТГА для комплексної сполуки NdL можна зробити висновок, що суттєва втрата маси відбувається в один крок (рис. 5). До 100°C спостерігається незначна

(~3–5 %) втрата маси, що може бути обумовлена втратою сорбційної води. При подальшому нагріванні до 200°C відбувається втрата сполукою координованих молекул води. При нагріванні вище 200°C сполука починає розкладатися. Значна втрата маси продовжується до температури 380–400°C. Загальна втрата маси становить 54,8 %. На кривій ДТА спостерігається екзотермічний ефект при температурі 287°C, зумовлений процесами окиснення. При подальшому нагріванні спостерігається розкладання залишкових сполук і при граничному значенні температури маса зразка не досягає постійного значення.

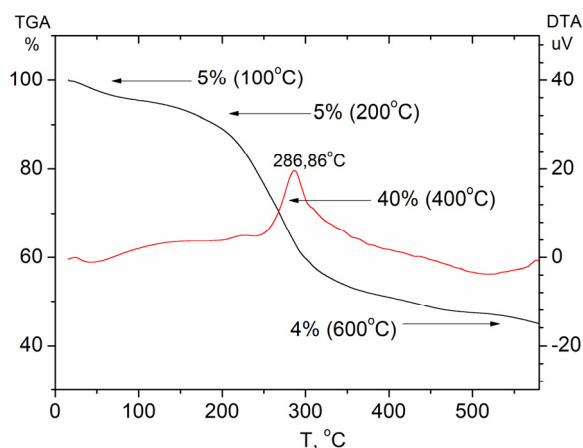


Рис. 5. Криві ТГ та ДТА для комплексної сполуки NdL в атмосфері повітря

Аналіз ІЧ-спектра твердого залишку після термогравіметричного аналізу вказує на утворення суміші ортофосфату та поліфосфатів неодиму.

Висновки. Синтезовано новий триподальний трисхелатуючий ліганд карбациламідофосфатного типу гексаметил(((нітрилотрис(етан-2,1-дііл))трис(азандііл)трис(карбоніл))трифосфорамідат та показано можливість його використання для одержання нових координаційних сполук лантанодів.

На підставі даних спектрального та термогравіметричного аналізу встановлено наявність координованих молекул води у складі синтезованих комплексів. За допомогою термогравіметричного аналізу було досліджено термічну стійкість комплексу неодиму та визначено наявність координованої води. На підставі ІЧ спектральних досліджень зроблено висновок про бідентатну координацію депротонованих хелатуючих фрагментів триподального ліганду через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп. За даними електронної спектроскопії комплексів неодиму для центрального іону в досліджених комплексах визначено КЧ 8 та запропоновано координаційну формулу синтезованих сполук: $[LnL \cdot (H_2O)_2]$.

Список використаних джерел

1. Bünzli J.-C. G., Chem. Rev., 2010, 110(5), 2729–2755.
2. Kido J., Okamoto Y., Chem. Rev., 2002, 102, 2357–2368.
3. Rashid H. Ur., Yu K., J. Struct. Chem., 2013, 54(1), 223–249.
4. Bakker B.H., Goes M., Hoebe N., van Ramesdonk H.J., Verhoeven J.W., Werts M.H.V., Hofstraat J.W., Coord. Chem. Rev., 2000, 208(1), 3–16.

5. Grynyuk I.I., Prylutska S.V., Franskevych D.V., Trush V.A., Sliva T.Y., Slobodyanik M.S., Hurmach V.V., Prylutsky Y.I., Matyshevska O.P., Ritter U., Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 2016, 47(2-3), 98–104.
6. Giovannella U., Pasini M., Freund C., Botta C., Porzio W., Destri S., J. Phys. Chem. C, 2009, 113(6), 2290–2295.
7. Gusev A.N., Hasegawa M., Shimizu T., Fukawa T., Sakurai S., Nishchymenko G.A., Shul'gin V.F., Meshkova S.B., Linert W., Inorg. Chim. Acta., 2013, 406, 279–284.
8. Litsis O.O., Shatrava I.O., Amirkhanov O.V., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Y., Shishkina S.V., Dyakonenko V.V., Shishkin O.V., Amirkhanov V.M., Struct. Chem., 2016, 27(1), 341–355.
9. Berocal M.J., Cruz A., Badr I.H.A., Bachas L.G., Anal. Chem., 2000, 72, 5295–5299.
10. Yamaguchi M., Kousaka H., Izawa S., Ichii Y., Kumano T., Masui D., Yamagishi T., Inorg. Chem., 2006, 45, 8342–8354.
11. Kawaguchi H., Matsuo T., J. Organomet. Chem., 2004, 689, 4228–4243.
12. Canary J.W., Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 747–756.
13. Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Baulina T.V., Vavina A.V., Sukat G.Ya., Matveev S.V., Godovikov I.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K., Polyhedron, 2018, 142, 71–82.
14. Шатрава Ю.О., Овчинников В.А., Слива Т.Ю., Амirkhanov В.М., Скопенко В.В. // Доп. Нац. акад. наук України, 2009. – Т. 5. – С. 179–185. Shatrava Yu.O., Ovchinnikov V.A., Sliva T.Yu., Amirkhanov V.M., Skopenko V.V. Dopov. Nac. akad. nauk Ukr., 2009, 5, 179–185. (In Ukrainian).
15. Мищенко В.Т., Александрова Н.Н., Полуэктов Н.С. // Коорд. химия, 1977. – Т. 3. – С. 707–711. Mishhenko V.T., Aleksandrova N.N., Polujektov N.S., Koord. Khim., 1977, 3, 707–711. (In Russian).
16. Романенко Е.Д., Костромина Н.А., Терновоя Т.В. // Журн. неорг. химии, 1967. – Т. 12. – С. 701–706. Romanenko E.D., Kostromina N.A., Ternovaja T.V., Zh. Neorg. Khim., 1967, 12, 701–706. (In Russian).
17. Dieke G.H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. New York: Interscience Publ., 1968, 401 p.
18. Karraker D. G., Inorg. Chem., 1968, 7(3), 473–479.

Надійшла до редколегії 15.10.18

М. Стругацька, студ.,
І. Олишевець, асп., olishevetsirina@gmail.com,
В. Овчинников, канд. хим. наук,
В. Амирханов, д-р хим. наук
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С НОВЫМ ТРИПОДАЛЬНЫМ ТРИСХЕЛАТИРУЮЩИМ КАФ ЛИГАНДОМ

Синтезирован новый триподальный трисхелатирующий лиганд карбациламидофосфатного типа ($H_3L = N(CH_2CH_2N(H)C(O)N(H)P(O)(OCH_3)_2)_3$) и на его основе получен и выделен в кристаллическом состоянии ряд координационных соединений состава LnL , где $Ln = La, Nd, Eu, Tb$. Полученные соединения были исследованы с помощью 1H ЯМР, ИК и электронной спектроскопии. Исследована термическая устойчивость синтезированных координационных соединений и установлено наличие координированных молекул воды в составе синтезированных комплексов. Установлено, что лиганд координируется к центральному иону через атомы кислорода карбонильной и фосфорильной групп. По данным электронной спектроскопии комплекса NdL для центрального иона определено КЧ 8 и предложено координационную формулу синтезированных соединений $[LnL(H_2O)_2]$.

Ключевые слова: карбациламидофосфаты, лантаноиды, координационные соединения.

M. Strugatska, stud.,
I. Olyshevets, PhD stud., olishevetsirina@gmail.com,
V. Ovchinnikov, PhD,
V. Amirkhanov, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND SPECTRAL PROPERTIES OF LANTANIDE COMPLEXES WITH A NEW TRIPODAL TRIS-CHELATING CAPH LIGAND

A new tripodal tris-chelating carbacylamidophosphate (CAPH) ligand ($H_3L = N(CH_2CH_2N(H)C(O)N(H)P(O)(OCH_3)_2)_3$) has been synthesized and a series of coordination compounds of general formula LnL (where $Ln = La, Nd, Eu, Tb$) based on this ligand has been obtained and isolated in the crystalline state. The resulting compounds have been investigated by the means of thermal gravimetric analysis, 1H NMR, IR and UV-Vis absorption spectroscopy. The ligand and all complexes are soluble in water, poorly soluble in methanol and isopropanol, insoluble in nonpolar solvents. It was found, that each $Ln(III)$ ion of the complexes under consideration is bonded with oxygen atoms belonging to the phosphoryl and carboxyl groups of three bidentate chelated coordinating arms of the ligand (six lanthanide-oxygen bonds totally). In the 1H NMR spectrum of lanthanum coordination compound (LaL) all signals are shifted in the region of a strong field compared to analogous signals in the respective H_3L spectrum, which can be explained by the redistribution of electronic density in the ligand due to deprotonation. The fine structure of the supersensitive transitions in the electronic spectrum of the synthesized neodymium complex proves in favor of the coordination number 8. In the region of $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ transition (425–435 nm) a single absorption band is observed, indicating the presence of only one absorption center. The thermal stability of NdL complex has been investigated and the presence of two coordinated water molecules in the synthesized complexes has been established. Thus, coordination number of lanthanide ions is equal to eight (coordination formula $[LnL(H_2O)_2]$) which is in agreement with electronic spectroscopy results. Based on the data of the TGA for the coordination compound $[NdL(H_2O)_2]$ one can conclude that significant mass loss occurs in one step. The complex compound begins to decompose above 200°C. Considerable mass loss continues to a temperature of 380–400°C. The DTA curve shows an exothermic effect at a temperature of 287°C, which can be connected with the oxidation processes.

Keywords: carbacylamidophosphates, lanthanides, coordination compounds.

УДК 543.552:543.62

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).9](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).9)

А. Ковалик, асп., anastasiakovalyk@ukr.net

О. Тананайко, канд. хим. наук, доц.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

ЕЛЕКТРОДИ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ІНДІЮ ТА СТАНУМУ, ЩО МОДИФІКОВАНІ MnO_2 , ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ

Розроблено чутливий елемент вольт-амперометричного сенсора для визначення гідроген пероксиду на основі ІТО (оксид індію та стануму) електрода, модифікованого частинками MnO_2 та плівкою SiO_2 . Поєднання частинок MnO_2 з плівкою SiO_2 як модифікатора ІТО електрода, дозволяє детектувати H_2O_2 за струмом його окиснення в діапазоні концентрацій 0,1–1,0 ммоль/дм³ з межею виявлення 0,09 ммоль/дм³. Це на порядок нижче, ніж на немодифікованому ІТО. Визначенню H_2O_2 на ІТО/ MnO_2 / SiO_2 електроді не заважають еквімолярні кількості аскорбінової кислоти, сечовини та тіосечовини.

Ключові слова: вольт-амперометрія, частинки MnO_2 , гідроген пероксид, електрохімічне осадження, плівки на основі SiO_2 , електроди на основі оксидів індію та стануму.

Вступ. Визначення біологічно активних речовин у біологічних рідинах і продуктах харчування – важливе завдання сучасної аналітичної хімії. Амперометричні біосенсори є гарною альтернативою складним та високовартісним методам спектроскопії та хроматографії [1]. Як чутливий елемент біосенсора використовують покриття з іммобілізованими ферментами класу оксидаз. Фермент забезпечує вибірковість реакції, зокрема вилучення аналіту зі складної матриці. Продуктом ферментативної реакції є H_2O_2 , струм окиснення–відновлення якого є аналітичним сигналом [2, 3]. Серед проблем вже створених ферментативних сенсорів, у яких індикаторною реакцією є струм окиснення H_2O_2 , можна назвати заважаючий вплив органічних відновників: аскорбінової кислоти, сечовини та тіосечовини, присутніх у досліджуваних об'єктах. Такі відновники окиснюються при тому самому або близькому потенціалі до гідроген пероксиду [4]. З метою покращення вибіркової індикаторної реакції

для визначення гідроген пероксиду перспективним є модифікація поверхні електрода наночастинками оксидів перехідних металів. Відомо, що оксид мангану (VI) проявляє електрокаталітичні властивості при окисненні гідрогенпероксиду. Модифікування електрода частинками MnO_2 дозволить знизити потенціал окиснення H_2O_2 , що покращить селективність і чутливість його визначення [5]. Водночас важливим питанням залишається міцне та рівномірне закріплення частинок MnO_2 на поверхні електрода. Метод електроосадження дозволяє рівномірно та швидко нанести часточки на поверхню електрода [6, 7]. Проте, недоліком такого закріплення модифікатора є часткове вимивання оксиду металу з поверхні робочого електрода та її забруднення продуктами окиснення–відновлення. Одним з перспективних способів стабілізації частинок є нанесення тонкої плівки SiO_2 на поверхню електрода за золь-гель технологією [8, 9].

Плівки на основі суміші оксидів індію-стануму (ІТО), є новим і перспективним матеріалом. Головною особливістю таких плівок є висока електропровідність і прозорість у видимому діапазоні довжин хвиль [10, 11]. Можна очікувати, що ІТО електроди матимуть спорідненість до оксидних матеріалів. Окрім того, електроди на основі ІТО не мають власних піків окиснення/відновлення в діапазоні потенціалів 0–1,0 В.

Мета роботи – розробити чутливий елемент амперометричного сенсора для визначення мікрокількостей гідроген пероксиду з використанням плівкових електродів на основі оксидів індію та стануму, модифікованих частинками MnO_2 та плівкою SiO_2 .

Методи та об'єкти дослідження. В роботі використовували тетраетоксисилан (ТЕОС, 98 %). Фосфатні буферні розчини готували з солей $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і KH_2PO_4 . Усі розчини готували на бідистильованій воді розчиненням точної наважки і подальшим розведенням концентрованих розчинів. Використовували потенціостат PalmSens EmStat 2 (Голандія) з такими характеристиками: діапазон потенціалів: $-2,000 \div +2,000$ В; роздільна здатність – 1 мВ; точність $\leq 0,2$ %, діапазон струму: 1 нА – 10 мА. Для дослідження використовували триелектродну комірку, яка складалася зі скляного електроду, вкритого плівкою ІТО фірми Sigma Aldrich, хлорсрібного електроду порівняння, допоміжного платинового електроду.

Методика експерименту. Синтез частинок діоксиду мангану проводили методом електрохімічного осадження згідно з [12]. Для цього ІТО електрод занурювали у розчин $0,05$ моль/дм³ MnSO_4 та $0,1$ моль/дм³ CH_3COOK , накладали на робочий електрод потенціал у діапазоні від 0,6 до 1,0 В протягом певного часу. Далі електрод виймали та просушували у сушильній шафі при температурі 100°C упродовж 5 год, а потім при кімнатній температурі впродовж 12 год. Для дослідження

електрохімічних характеристик електродів використовували метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА).

Золь силіцій діоксиду одержували кислотним гідролізом ТЕОС згідно методики [11]. Для отримання плівки діоксиду силіцію на поверхні ІТО використовували метод з електрогенерацією каталізатора, описаний раніше [12].

Результати та їх обговорення. Циклічні вольтамперограми H_2O_2 на ІТО електродах до та після модифікування частинками MnO_2 наведено на рис 1. На немодифікованому електроді потенціал окиснення гідроген пероксиду становить 0,65 В. На ІТО, модифікованому частинками MnO_2 , у буферному розчині спостерігається анодна та катодна хвилі при потенціалах 0,65 та 0,3 В відповідно (рис. 1б, крива 1). Такі піки можна віднести до струмів окиснення-відновлення $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ у складі його оксидів, що було описано раніше для скловуглецевих електродів, модифікованих MnO_2 [13]. Отже, на ІТО/ MnO_2 електроді анодна та катодна хвилі відповідають циклу окиснення-відновлення частинок MnO_2 . При додаванні гідроген пероксиду спостерігається підвищення анодного струму при $E = 0,65$ В і незначне зменшення катодного струму при $E = 0,3$ В на ІТО/ MnO_2 електроді. Такий ефект можна пояснити електрокаталітичними властивостями частинок MnO_2 . Згідно з даними літератури [5], можна припустити, що на поверхні електрода відбувається спочатку хімічна реакція (1) окиснення гідроген пероксиду та відновлення марганцю до нижчих ступенів окиснення (Mn(II, III)), а далі електрохімічна реакція (2) окиснення відновленого марганцю до його діоксиду, згідно рівнянь:

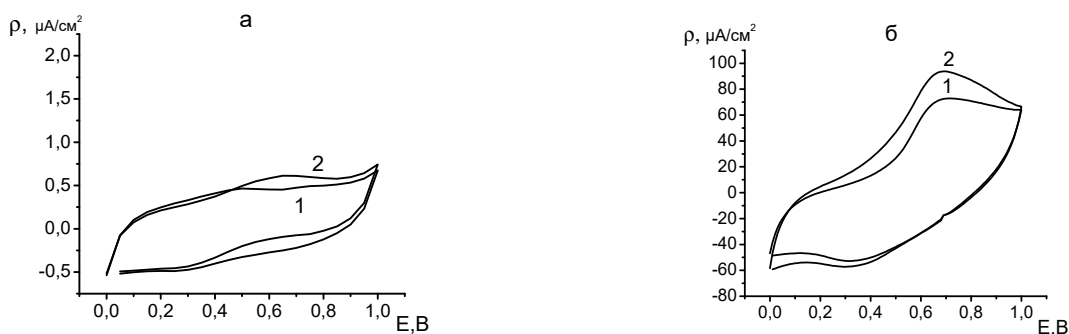
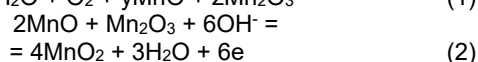
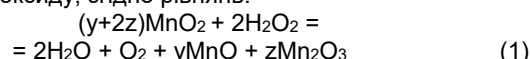


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми фосфатного буфера на ІТО (а) та ІТО- MnO_2 (б) електродах за відсутності (1) і присутності (2) $1,0$ ммоль/дм³ H_2O_2 ; рН= 8,0; швидкість сканування 100 мВ/с

Для кількісної оцінки аналітичного сигналу використовували густину струму, оскільки електроди мали різну площу робочої поверхні. Надалі як аналітичний сигнал гідроген пероксиду використовували різницю густин анодних струмів при $E = 0,65$ В у буферному розчині за присутності H_2O_2 та його відсутності.

Оптимізація умов осадження частинок MnO_2 . Згідно даних, наведених у [14], на роботу електрода впливає потенціал осадження частинок оксиду металу, час осадження, та концентрація розчину модифікатора. Саме ці критерії було оптимізовано для покращення величини аналітичного сигналу гідроген пероксиду на ІТО/ MnO_2 . Спочатку варіювали потенціал осадження частинок MnO_2 , з розчину сульфату мангану. Для цього на робочий електрод накладали такі потенціали, В: 0,6; 0,8; 1,0. Вибір діапазону потенціалів обумовлений значенням формального потенціалу системи $E_{\text{Mn(IV)/Mn(II)}} = 0,72$ В за рН водного розчину 8,7 ($0,05$ моль/дм³ ацетат калію).

При потенціалі вищому, ніж 1,0 В, починає відновлюватися водень, що погіршує результати визначення. Оптимальним потенціалом електроосадження оксиду мангану на поверхні ІТО було обрано 0,8 В. За цих умов спостерігається найбільша величина аналітичного сигналу модифікованого електрода. Час електроосадження MnO_2 впливає як на інтенсивність аналітичного сигналу H_2O_2 , так і на потенціал окиснення аналіту. Зі збільшенням часу електроосадження від 10 до 60 с потенціал окиснення H_2O_2 зсувається від 0,6 до 0,85 В. Оптимальним було обрано час осадження MnO_2 10 с, за якого потенціал окиснення H_2O_2 найменший (0,65 В). Концентрацію розчину MnSO_4 , з якого проводили модифікування ІТО варіювали в діапазоні $0,05$ – $0,5$ моль/дм³. Потенціал окиснення H_2O_2 залежить від концентрації розчину MnSO_4 , і змінюється від 0,65 в до 0,8 В. Надалі для модифікування електрода використовували $0,05$ моль/дм³ розчин сульфату мангану(II), за якого потенціал окиснення

H₂O₂ був мінімальний. Перевірено стабільність аналітичного сигналу 0,5 мМ H₂O₂ на ІТО/MnO₂. Протягом трьох днів аналітичний сигнал зменшується на 9,5 %, а потенціал зсувається на 0,17 В у більш позитивну ділянку, що негативно впливає на відтворюваність результатів визначення H₂O₂. Це, очевидно, пов'язано з частковим вимиванням MnO₂ з поверхні модифікованого електроду під час контакту з водним розчином.

Модифікація ІТО/MnO₂ електрода плівкою SiO₂. Для покращення відтворюваності та стабільності роботи електроду, ІТО-MnO₂ електрод додатково модифікували

композитною плівкою SiO₂, за методом електрогенерованого каталізатора, розробленим раніше [15].

Після модифікації потенціал окиснення H₂O₂ на ІТО/MnO₂/SiO₂ електроді залишився аналогічним попередньому значенню ($E = 0,65$ В), сила анодного струму окиснення H₂O₂ дещо зменшилася. Отримано калібрувальні графіки для визначення H₂O₂ за допомогою ІТО, ІТО/MnO₂, та ІТО/MnO₂/SiO₂ електродів. Порівняння аналітичних характеристик ІТО, ІТО/MnO₂ та ІТО/MnO₂/SiO₂ наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика калібрувальних залежностей для визначення гідроген пероксиду на ІТО електродах

Параметр	Електрод	ІТО	ІТО /MnO ₂	ІТО /MnO ₂ /SiO ₂
$a \pm \Delta a$		0,15 $\pm$ 0,02	43 $\pm$ 4	0,2 $\pm$ 0,3
$b \pm \Delta b$		0,060 $\pm$ 0,003	9,0 $\pm$ 0,9	0,83 $\pm$ 0,04
МВ*, ммоль/дм ³ (3s-критерій)		1,8	0,14	0,09
Лінійний діапазон, ммоль/дм ³		2–11	0,2–1	0,1–1
R ²		0,99	0,96	0,99

*МВ – межа виявлення

Найбільший тангенс кута нахилу калібрувального графіка ($b \pm \Delta b$), що відповідає найбільшій чутливості, отримано для ІТО/MnO₂ електрода, водночас для цього електрода простежується найвище значення фону ($a \pm \Delta a$). Межа виявлення гідроген пероксиду на ІТО/MnO₂/SiO₂ удвічі нижча, ніж на ІТО/MnO₂. Порівняно з немодифікованим ІТО електродом межа виявлення H₂O₂ на ІТО/MnO₂/SiO₂ електроді знизилася на порядок. Окрім того, на ІТО/MnO₂/SiO₂ спостерігається ширший діапазон лінійності калібрувального графіка порівняно з ІТО/MnO₂ та ІТО.

На модифікованих електродах покращилася відтворюваність аналітичного сигналу гідроген пероксиду. При

визначенні 0,5 ммоль/дм³ H₂O₂ відносна похибка становить 2,5 %, для ІТО/MnO₂/SiO₂ і 8,5 % для ІТО/MnO₂.

Отримані дані підтверджують факт, що плівка SiO₂ покращує стабільність роботи електрода, запобігаючи вимиванню частинок MnO₂ з поверхні, при цьому потенціал окиснення не змінюється, що свідчить про доступність частинок MnO₂, вкритих плівкою SiO₂, для молекул аналіту.

Заважаючий вплив відновників при визначенні гідроген пероксиду. Визначенню гідроген пероксиду в біологічних об'єктах та харчових продуктах можуть заважати відновники, які присутні в досить високій концентрації в розчині. Зокрема аскорбінова кислота, сечовина та тіосечовина [16].

Таблиця 2

Заважаючий вплив відновників на аналітичний сигнал гідроген пероксиду в модельних розчинах

Електрод	C _{H₂O₂} , ммоль/дм ³	Речовина(Х)	Молярне співвідношення концентрацій (C _x :C _{H₂O₂})	Вплив на аналітичний сигнал
Немодифікований	5,0	Аскорбінова кислота	1:1	збільшення у 100 раз
			1:10	збільшення у 20 разів
		Суміш (аскорбінова кислота, сечовина, тіосечовина)	1:1	зменшення на 52,6 %
			1:10	зменшення на 8,2 %
ІТО /MnO ₂ /SiO ₂	0,5	Аскорбінова кислота	1:1	не заважає
		Суміш (аскорбінова кислота, сечовина, тіосечовина)	1:1	не заважає

Результати, наведені у табл. 2, свідчать, що на ІТО/MnO₂/SiO₂ гідроген пероксид можна визначити в присутності еквімолярних кількостей аскорбінової кислоти, сечовини та тіосечовини. У той час як на немодифікованому ІТО H₂O₂ можна визначати в присутності досліджених заважаючих речовин лише за умови, коли їх концентрація у 10 разів менша, ніж концентрація гідроген пероксиду.

Висновки. Планарні електроди на основі ІТО, модифіковані частинками MnO₂, та плівкою SiO₂ – перспективні елементи вольтамперометричних сенсорів на H₂O₂. Метод електрофоретичного осадження є простим та перспективним способом отримання частинок MnO₂ на поверхні електроду. Регулюючи умови електроосадження можна отримувати частинки різного розміру. Використання частинок MnO₂ як модифікаторів поверхні ІТО дозволяє на порядок зменшити межу виявлення гідроген пероксиду порівняно з немодифікованим електродом. Основною перевагою ІТО/MnO₂/SiO₂ електродів є мож-

ливість детектування пероксиду водню в присутності аскорбінової кислоти, сечовини, або тіосечовини без попередньої пробопідготовки. Розроблений метод модифікації є перспективним для отримання чутливих елементів амперометричних біосенсорів.

Список використаних джерел

1. Ракс В.А. Сучасна Хроматографія на Гребні Хвилі Прогресу / В.А. Ракс, А.М. Есауленко : навч. посіб. – К. : Аванпост, 2014. – 168 с.
2. Rax V.A., Esaulenko A.M. Modern Chromatography on the Crust of the Waves of Progress. Tutorial. Kyiv: Avapost, 2014, 168 p. (In Ukrainian).
3. Жеребцов Н.А. Биохимия / Н.А. Жеребцов, Т.Н. Попова, В.Г. Артюхов. – Воронеж : изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2002. – С. 265–285.
4. Zhrebtsov N.A., Popova T.N., Artyukhov V.G. Biochemistry. Voronezh: Publishing house of Voronezh State University, 2002, 265–285 p. (In Russian).
5. Катралл Р.В. Химические сенсоры / Р.В. Катралл. – М. : Науч. мир, 2000. – 144 с.
6. Katral R.V., Chemical sensors. Moscow: Nauchnyj mir, 2000, 144 p. (In Russian).
7. Биосенсоры: основы и приложения : пер. с англ. ; под ред. Э. Тёрнера, И. Карубе, Дж. Уилсона. – М. : Мир, 1992. – 614 с.
8. Biosensors: basics and applications. Ed. Turner E., Karube I., Wilson J., Moscow: Mir, 1992, 614 p. (In Russian).

5. Beyene W., Kotzian P., Schachla K., Alemuc H., Turkuši E., Coprad A., Moderegger H., Švancarab I., Vyt'rasb K., Kalcher K., Talanta, 2004, 64, 1151–1159.
6. Chunyan Guo, Hua Li, Xuan Zhang, Huanhuan Huo, Cailing Xu., Sens. Actuators B, 2015, 206, 407–414.
7. Liqiang Luo, Fang Li, Limei Zhu, Zhao Zhang, Yaping Ding, Dongmei Deng, Electrochim. Acta, 2012, 77, 179–183.
8. Sibottier E., Sayen S., Gaboriaud F., Walcarius A., Langmuir, 2006, 20, 8366–8373.
9. Nadzhafova O., Etienne M., Walcarius A., Electrochem. Commun., 2007, 9, 1189–1195.
10. Троян П.Е., Сахаров Ю.В., Жидик Ю.С. // Докл. Томск. гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники, 2014. – С. 99–101.
- Troyan P.E., Sakharov Yu.V., Zhydyk Yu.S. Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki. 2014, 99–101 p. (In Russian).

А. Ковалик, асп., anastasiakovalyk@ukr.net

О. Тананайко, канд. хим. наук

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

11. Sung-Jei Hong, Jong-Woong Kim, Jae-Won Lim, Good-Sun Choi, Minoru Isshiki, Mater. Trans., 2010, 51, 1905–1908.
12. Mazurenko I., Tananaiko O., Biloivan O., Zhybak M., Pelyak I., Zaitsev V., Etienne M., Walcarius A., Electroanalysis, 2015, 27, 1685–1692.
13. Liu S., Li L., Hao Q., Yin X., Zhang M., Li Q., Chen L., Wang T., Talanta, 2010, 81, 727–731.
14. Yu-Hui Bai, Ying Du, Jing-Juan Xu, Hong-Yuan Chen, Electrochem. Commun., 2007, 9, 2611–2616.
15. Mazurenko I., Tananaiko O., Zaitsev V., Etienne M., Walcarius A., Electrochim. Acta, 2012, 83, 359–366.
16. Колб В. Справочник по клинической химии / В. Колб, В. Камышников. – Минск: Беларусь, 1982. – 366 с.
- Kolb V., Kamyschnikov V. The reference book of clinical chemistry. Minsk: Belarus, 1982, 366 p. (In Russian).

Надійшла до редколегії 14.05.18

ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ИНДИЯ И ОЛОВА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ MnO_2 , ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Разработан чувствительный элемент вольт-амперометрического сенсора для определения пероксида водорода на основе ИТО (оксид индия и олова) электродов, модифицированных частицами MnO_2 и пленкой SiO_2 . Сочетание частиц MnO_2 с пленкой SiO_2 в качестве модификатора ИТО электрода позволяет детектировать H_2O_2 по току его окисления в диапазоне концентраций 0,1–1,0 ммоль/дм³ с пределом обнаружения 0,09 ммоль/дм³. Это на порядок ниже, чем на немодифицированном ИТО. Определению H_2O_2 на ИТО / MnO_2 / SiO_2 электроде не мешают эквивалентного количества аскорбиновой кислоты, мочевины и тиомочевина.

Ключевые слова: вольт-амперометрия, частицы MnO_2 , пероксид водорода, электрохимическое осаждение, пленки на основе SiO_2 , электроды на основе оксидов индия и олова.

A. Kovalyk, PhD Stud., anastasiakovalyk@ukr.net

O. Tananaiko, PhD

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

ITO ELECTRODES MODIFIED WITH $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ FOR THE DETERMINATION OF HYDROGEN PEROXIDE

Nanostructured transition metal oxide nanoparticles possess a catalytic activity to hydrogen peroxide. Manganese dioxide particles are one of the promising and available modifiers of the electrode surface. Nanostructured MnO_2 deposited onto the surface of the electrode enhances the electron transport from the H_2O_2 molecule to the surface. Thus selectivity and sensitivity of H_2O_2 detection can be improved. There are a lot of different methods of the impregnation of manganese dioxide particles onto electrode surface. An electrophoretic deposition is one of the most simple and rapid. By adjusting the electrodeposition parameters, particles of different sizes or films can be obtained.

A simple and novel hydrogen peroxide sensor based on layer-by-layer assembly of MnO_2 nanoparticles and SiO_2 film on the ITO electrode was developed. For this purpose MnO_2 nanoparticles were electrodeposited on the surface of ITO electrode from $\text{MnSO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$ solution. The electrochemical characteristics of the modified electrodes were investigated by cyclic voltammetry. The presence of MnO_2 on the surface of modified electrode was indicated by the appearance of clear oxidation-reduction peaks of Mn(IV)/Mn(III,II) at $E=0,65$ V in the electrolyte solution in contrast to unmodified electrode.

Optimization of measurement parameters such as the amount of MnO_2 , applied potential and pH value were studied in details. Under the optimum conditions, the calibration curve for H_2O_2 determination using modified electrode was linear in the range from 1×10^{-4} to 1×10^{-3} mol/dm³ with a detection limit of $0,09 \times 10^{-4}$ mol/dm³ ($S/N=3$). The linear rang for non-modified electrode was from 1×10^{-3} to 1×10^{-2} mol/dm³ with a detection limit of $1,8 \times 10^{-4}$ mol/dm³ ($S/N=3$). The modified ITO electrode was characterized by higher current than non modified ITO as a result of increasing of electroactive surface area and catalytic effect of electrodeposited MnO_2 . For the stabilization of MnO_2 particles and protection of the electrode surface from impurities, the ITO/ MnO_2 was covered by thin silica film. The selectivity of H_2O_2 determination at ITO modified with $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ was better than at ITO especially in the presence of ascorbic acid which is oxidized at the same potential as H_2O_2 . The oxidation current of ascorbic acid was much higher than H_2O_2 at non-modified ITO in contrast to ITO modified with $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$. The developed ITO electrode modified with $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ is a perspective element of amperometric sensor for the detection of hydrogen peroxide.

Keywords: ITO electrodes, MnO_2 , voltametric, hydrogen peroxide, electrochemical deposition, SiO_2 films, electrodes based on indium and tin oxides.

УДК 543.426

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).10](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).10)

В. Кловак, асп., vikaklovak@ukr.net,

С. Лелюшок, канд. хим. наук,

С. Куліченко, канд. хим. наук,

О. Запорожець, д-р хим. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ФЛЮОРЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЛЮОРЕСЦЕЇНУ

Досліджено вплив поверхнево-активних речовин різних типів на флюоресцентні властивості флуоресцеїну. Найбільший вплив досягається при додаванні в досліджуваній розчин катіонних ПАР. Зокрема, у системі флуоресцеїн-ЦПХ спостерігається різке зменшення інтенсивності флуоресценції барвенника з подальшим виходом на "плато". КПАР етоній діє аналогічно, що покладено в основу розробки методики визначення етонію в однойменних лікарських препаратах.

Ключові слова: флюоресценція, поверхнево-активні речовини, флуоресцеїн, цетилпіридинію хлорид, натрію додецилсульфат, етоній.

Вступ. Флюоресценція знайшла широке застосування при вирішенні багатьох наукових та прикладних задач в галузі хімії, фізики, біології, екологічного моніторингу та медичної діагностики. Використання флюоресценції як аналітичного сигналу дає можливість значною мірою знизити межі виявлення аналітів [1]. Вивчення

спектральних властивостей люмінофорів має велике значення для розробки нових методик аналізу різноманітних об'єктів. Поверхнево-активні речовини (ПАР) є чисельною і різноманітною групою хімічних сполук із специфічними, а, іноді, і унікальними властивостями. З одного боку ПАР є аналітичними реагентами, а з іншого –

© Кловак В., Лелюшок С., Куліченко С., Запорожець О., 2018

здатні ефективно впливати на фізико-хімічні властивості інших речовин у розчинах. Відомо [2, 3], що використання міцелярних систем дає можливість збільшити квантові виходи у 2–10 разів, інтенсивність флюоресценції в 3–80 разів, і, відповідно, знизити межі виявлення аналітів на 1–2 порядки. Організовані середовища на основі ПАР впливають на флюоресценцію люмінесцентних індикаторів та їх комплексних сполук завдяки зміні у міцелярному розчині їхніх фотофізичних характеристик, агрегатного стану та характеру мікрооточення [4, 5].

Серед біотоксикантів особливе місце займають катіонні поверхнево-активні речовини. Значне поширення серед них отримали четвертинні амонієві солі (ЧАС), а також солі алкілпіридинію і різних амінів, багато з яких знайшли застосування як фармацевтичні препарати [6, 7]. Низькі рівні гранично допустимих концентрацій (ГДК)

катіонних ПАР, нормовані на рівні мікрограмових кількостей, вимагають застосування чутливих методів аналізу, що поєднують простоту і доступність з надійністю та експресністю. Відомі хімічні та мікробіологічні методи визначення катіонних поверхнево-активних антисептиків, дезінфікуючих речовин та консервантів [8–12] характеризуються складністю та трудомісткістю і є не придатними для оперативного контролю їх концентрації в місцях локального використання.

Етоній – це похідна четвертинних амонієвих солей, яка є діючою речовиною в однойменних лікарських засобах (табл. 1) [13, 14], що належать до антисептичних препаратів, які мають бактерицидну, бактеріостатичну та місцевозагоювальну дію, а також стимулюють загоювання ран і регенерацію тканин.

Таблиця 1

Області використання етонію в лікарських препаратах

Лікарський засіб, що містить етоній	Галузь медицини	Вміст етонію в лікарському засобі, %	Області застосування
Мазь	Хірургія	1–2	Місцеві променеві ушкодження
	Дерматологія		Трофічні піокрові виразки, хронічна виразково-вегетуюча піодермія, сверблячі дерматози, рентгенівські дерматити, термічні опіки
Краплі	Офтальмологія	0,1	Повзучі виразки рогівки, запальні процеси мікробного походження, гнійні отити
Розчин	Урологія	0,02–0,03	Захворювання сечостатевої системи
	Оториноларингологія	0,1–0,2	Хронічні тонзиліти
Паста	Стоматологія	0,2–0,5	Травматичні і рецидивуючі афтозні стоматити, глосит, глибокий карієс зубів, пломбування каналів зубів при пульпіті, травматичні пошкодження пульпи
Емульсія			Стоматити

Етоній є малотоксичним: LD₁₀₀ – 550 мг/кг при введенні внутрішньовенно [14].

Для розв'язання проблеми кількісного визначення біотоксикантів в лікарських препаратах широко використовують методи обернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з УФ-, діодно-матричним та мас-спектрометричним детекторами [15, 16], капілярного електрофорезу [17], спектрометрії [18]. До недоліків даних методів необхідно віднести використання дорогої апаратури [16], токсичних розчинників [19] та тривалий час аналізу. Альтернативою відомим методам є флюориметричне визначення, що ґрунтується на вимірюванні власної флюоресценції біологічно активної речовини і є високочутливим та простим у виконанні.

Мета роботи – дослідження впливу ПАР різних типів на флюоресцентні властивості флуоресцеїну для розробки методики визначення вмісту етонію.

Методи та об'єкти дослідження. Як об'єкт дослідження в роботі було обрано широкоживаний ксантеновий барвник аніонного типу – флуоресцеїн, який має унікальні фотофізичні та фотохімічні властивості [20, 21]. Флуоресцеїн є зручним оптичним зондом, який часто використовують при дослідженні міцел ПАР, а також міцелоподібних колоїдних частинок – поліелектролітів [22], дендримерів [23] та наночастинок, модифікованих ПАР [24]. Як ПАР використовували натрію додецилсульфат (ДДСН, аніонна ПАР), Тритон X-100 (TX-100, неіонна ПАР), цетилпіридинію хлорид (ЦПХ) та етоній (катіонні ПАР). Реактиви кваліфікації х. ч. використовували без додаткового очищення. Розчини готували розчиненням точних наважок речовин у дистильованій воді.

Для реєстрації спектрів флюоресценції розчинів використовували люмінесцентний спектрометр Perkin Elmer LS 55 з ксеноновою лампою. Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "рН 340" зі скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Результати та їх обговорення. Першим етапом роботи було дослідження впливу кислотності розчину на інтенсивність флюоресценції флуоресцеїну в присутності ПАР різних типів (рис. 1). Показано, що в діапазоні рН від 1 до 4 для усіх систем флуоресцеїн–ПАР спостерігається найменша інтенсивність флюоресценції. Максимальна інтенсивність сигналу досягається в діапазоні рН 9–12, тобто за умов існування його в аніонній формі.

Оптимальним для подальшої роботи було обрано рН=11 (рис. 2), при якому флуоресцеїн існує в аніонній формі із зарядом 2⁻ [25]:

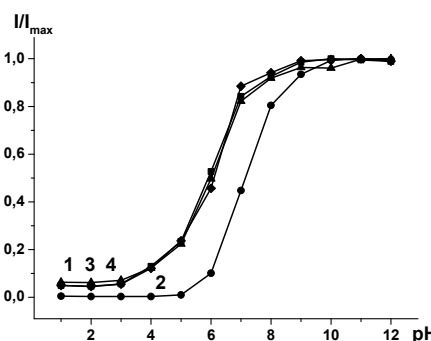
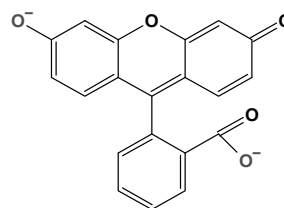


Рис. 1. Нормована залежність інтенсивності випромінювання водно-міцелярних розчинів флуоресцеїну від величини рН. С(флуоресцеїн)=1,0·10⁻⁵ моль/л. Флуоресцеїн–вода (1), флуоресцеїн–TX-100 (2), флуоресцеїн–ЦПХ (3), флуоресцеїн–ДДСН (4)

На рис. 2 і 3 наведено результати дослідження впливу концентрації ПАР на інтенсивність флуоресценції індикатора. Встановлено, що аніонна ПАР додецилсульфат натрію майже не впливає на інтенсивність сигналу. Додавання неіонної ПАР Тритону Х-100 призводить до поступового зменшення інтенсивності сигналу флуоресцеїну (рис. 2).

Зі збільшенням концентрації катіонної ПАР цетилпіридиній хлориду в інтервалі $0,01\text{--}1,0$ ммоль/л інтенсивність сигналу різко зменшується з подальшим виходом на "плато" (рис. 3), що, очевидно, зумовлено утворенням менш розчинного у воді іонного асоціату ЦПХ-флуоресцеїн.

Дослідження впливу довжини вуглеводневого радикалу КПАР (n) за присутності та відсутності мицелярного

розчину неіонної ПАР (Тритон Х-100) на інтенсивність флуоресценції барвника показало, що цей параметр не впливає на квантовий вихід флуоресцеїну (рис. 4).

Дослідження показали, що етоній, при введенні в систему флуоресцеїн-вода, проявляє аналогічні до катіонних КПАР властивості, тобто знижує інтенсивність флуоресценції барвника. Встановлено, що в діапазоні концентрацій етонію $(0,05\text{--}1) \cdot 10^{-3}$ моль/л інтенсивність зменшується лінійно (рис. 5).

Отримані у роботі дані буде покладено в основу розробки методики визначення вмісту етонію в однойменних лікарських засобах.

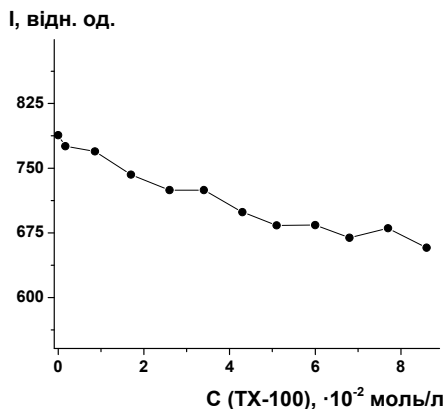


Рис. 2. Нормована залежність інтенсивності випромінювання водно-мицелярних розчинів флуоресцеїну від концентрації TX-100. С(флуоресцеїн)= $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, ККМ(TX-100)= $2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, рН=11

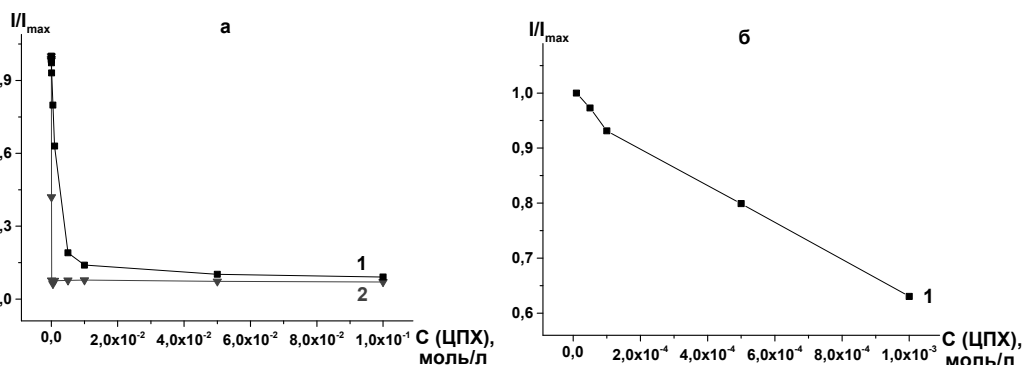


Рис. 3. Нормовані залежності інтенсивності випромінювання водно-мицелярних розчинів флуоресцеїну від концентрації ЦПХ в діапазонах $0\text{--}0,1$ моль/л (а) та $(0,01\text{--}1,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л (б). С(флуоресцеїн)= $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, С(TX-100)= $3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, ККМ(ЦПХ)= $8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, рН=11. Флуоресцеїн-ЦПХ у водному середовищі (1), флуоресцеїн-ЦПХ у середовищі TX-100 (2)

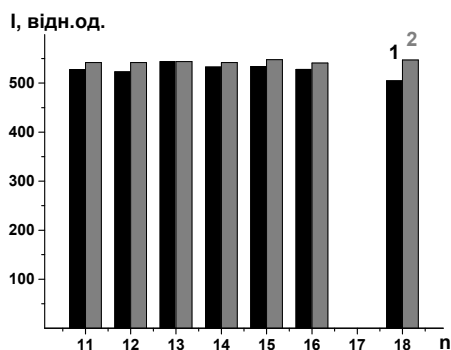


Рис. 4. Залежність інтенсивності флуоресценції водно-мицелярних розчинів флуоресцеїну від довжини ланцюга КПАР. С(флуоресцеїн)= $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, С(КПАР)= $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН=11. Флуоресцеїн-КПАР у водному середовищі (1), флуоресцеїн-КПАР у середовищі TX-100 (2)

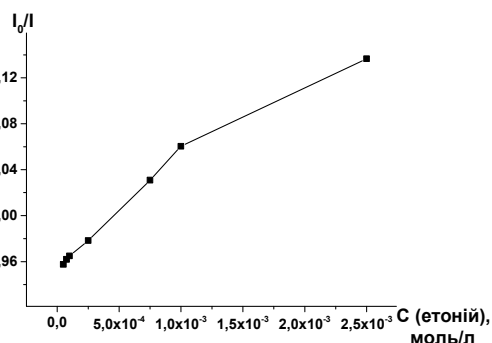


Рис. 5. Залежність інтенсивності випромінювання водних розчинів флуоресцеїну від концентрації етонію в координатах Штерна-Фольмера. С(флуоресцеїн)= $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН=11

Висновки. Досліджено вплив ПАР різної природи на флюоресцентні властивості люмінесцентного індикатора аніонного типу флуоресцеїну. При дослідженні впливу концентраційних умов ПАР встановлено, що АПАР додецилсульфат натрію майже не впливає на інтенсивність флюоресценції флуоресцеїну, НПАР Три-тон X-100 призводить до поступового зменшення інтенсивності сигналу. При введенні ЦПХ та етонію (катионних ПАР) до розчину барвника інтенсивність флюоресценції зменшується. Отримані результати буде покладено в основу розробки методики визначення вмісту етонію в лікарських засобах.

Список використаних джерел

1. Желобичкая Е.А., Парашенко И.И., Смирнова Т.Д. // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Химия. Биология. Экология, 2012. – Т. 14. – С. 10–13.
2. Zhelobichkaja E.A., Parashhenko I.I., Smirnova T.D. Izv. Sarat. un-ta. Nov. ser. Himija. Biologija. Jekologija, 2012, 14, 10–13. (In Russian).
3. Ge W., Shi H., Talmon Y., Hart D. J., Zakin J. L., J. Phys. Chem., 2011, 115, 5939–5946.
4. Liu G.-Y., Liu X.-S., Wang S.-S., Chen C.-J., Ji J., Langmuir, 2012, 28, 557–562.
5. Саввин С.Б. Поверхностно-активные вещества / С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков. – М.: Наука, 1991. – С. 173–183.
6. Savvin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. Surface-active substances. Moscow: Nauka, 1991, 173–183. (In Russian).
7. Mikhaleva N.M., Kulapina E.G., Mikhaleva O.V., Pharm. Chem. J., 2008, 42, 224–227.
8. Нашин С. М. Справочник по антибиотикам / С.М. Нашин, И.П. Фомина. М.: Медицина, 1984. – 46 с.
9. Nashin S. M., Fomina I. P. Handbook of Antibiotic. Moscow: Medicina, 1984, 46 p. (In Russian).
10. Kulapina E. G., Chernova R. K., Makarova N. M., Pogorelova E. S., J. Analyt. Chem., 2014, 69, 211–236.
11. Андреев С.В., Беляев Е.С., Иванова А.О., Новикова Э.А., Ищенко А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2018. – Т. 61. – С. 4–9.
12. Andreev S.V., Beljaev E.S., Ivanova A.O., Novikova E.A., Ishchenko A.A. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol, 2018, 61, 4–9. (In Russian).
13. Dogan A., Basci N.E., Curr. Pharm. Anal., 2011, 7, 167–175.
14. Gonçalves A.R., do Nascimento L.D., Duarte G.H.B., Simas R.S., Jesus Soares A., Eberlin M.N., Marques L.A., Chromatographia, 2016, 79, 841–849.
15. Isik B.D., Acar E.T., Chromatographia, 2018, 81, 699–706.
16. Дяченко С.А., Матвеева И.Н., Попова В.М., Кузнецова С.В. // Вестн. Курск. гос. сельскохозяйств. академии, 2015. – Т. 7. – С. 178–179.
17. Djachenko S.A., Matveeva I.N., Popova V.M., Kuznecova S.V. Vestnik Kurskoj gosudarstvennoj sel'skhozjajstvennoj akademii, 2015, 7, 178–179. (In Russian).
18. Денисенко В.Н., Сало Д.Н. // Фармация, 1974. – Т. 5. – С. 83–84.
19. Denisenko V.N., Salo D.N. Farmacija, 1974, 5, 83–84. (In Russian).
20. Goo H. R., Choi J. S., Na D. H., Arch. Pharm. Res., 2009, 32, 201–206.
21. Lin L.-Z., Harnly J.M. J., Agric. Food Chem., 2007, 55, 1084–1096.
22. Абдуллабекова В.Н. // Вестн. фармации, 2009. – Т. 45. – С. 1–5.
23. Abdullabekova V.N. Vestnik farmacii, 2009, 45, 1–5. (In Russian).
24. Ломбоева С.С. Химия растительного сырья / С.С. Ломбоева, Л.М. Танхаева, Д.Н. Оленников, 2008. – С. 65–68.
25. Lomboeva S.S., Tanhaeva L.M., Olennikov D.N. Himija rastitel'nogo syr'ja, 2008, 65–68. (In Russian).
26. Кузьмина С.С., Афанасьева А.С. : мат-лы III Всерос. конф. "Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья". – Барнаул, 2007. – С. 230–233.
27. Kuz'mina S.S., Afanas'eva A.S. Materials of the 3rd All-Russian Conference "New achievements in chemistry and chemical technology of plant materials", Barnaul, 2007, 230–233. (In Russian).
28. Mchedlov-Petrosyan N.O., Salinas Mayorga R.J., Chem. Soc., Faraday Trans., 1992, 88, 3025–3032.
29. Mchedlov-Petrosyan N.O., Kukhtic V.I., Bezugliy V.D., J. Phys. Org. Chem., 2003, 16, 380–397.
30. Vodolazkaya N. A., Mchedlov-Petrosyan N. O., Bryleva E. Y., Functional Materials, 2010, 17, 470–476.
31. Chai M., Holley A.K., Kruskamp M., Chem. Commun., 2007, 2, 168–170.
32. Bryleva E.Y., Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., J. Colloid Interface Sci., 2007, 316, 712–722.
33. Водолазкая Н.А. Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н.А. Водолазкая, Н.О. Мchedlov-Петросян. – Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2014. – С. 102–130.
34. Vodolazkaja N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O. Acid-base equilibria of indicator dyes in organized solutions. Kharkiv: V.N. Karazin Kharkiv National University, 2014, 102–130. (In Russian).

Надійшла до редколегії 24.10.18

В. Кловак, асп., vikaklovak@ukr.net

С. Лелюшок, канд. хим. наук,

С. Куличенко, канд. хим. наук,

О. Запорожец, д-р хим. наук

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФЛЮОРЕСЦЕИНА

Исследовано влияние поверхностно-активных веществ различных типов на флуоресцентные свойства флуоресцеина. Наибольшее влияние наблюдается при добавлении в исследуемый раствор катионных ПАВ. В системе флуоресцеин-ЦПХ наблюдается резкое уменьшение интенсивности флуоресценции красителя с последующим выходом на "плато". КПАВ этоний действует аналогично, что положено в основу разработки методики определения этония в одноименных лекарственных препаратах.

Ключевые слова: флуоресценция, поверхностно-активные вещества, флуоресцеин, цетилпиридиния хлорид, натрия додецилсульфат, этоний.

V. Klovak, PhD-Student, vikaklovak@ukr.net,

S. Lelyushok, PhD,

S. Kulichenko, PhD,

O. Zaporozhets, Dr. Sc.

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

INFLUENCE OF SURFACTANTS ON THE FLUORESCCEIN FLUORESCENCE PROPERTIES

The use of fluorescence as an analytical signal makes it possible to reduce the limits of detection of analytes. The study of spectral properties of luminophores is important for the development of new methods for analyzing various objects. The use of micellar systems enables to increase quantum yields by 2–10 times and fluorescence intensity by 3–80 times and reduce the limits of detecting analytes by 1–2 orders of magnitude. Organized media based on surfactants influence on the fluorescence of luminescent indicators and their complex compounds due to changes in their microspheric solution of their photophysical characteristics, aggregate state and microprobe nature. Cationic surfactants occupy a special place among cytotoxicants. Low levels of maximum permissible concentrations of cationic surfactants require the use of sensitive analytical methods that combine simplicity and availability with reliability and expressiveness. Known chemical and microbiological methods for the determination of cationic surface-active antiseptics, disinfectants and preservatives characterize by complexity and labor intensity and are not suitable for the operational control of their concentration in places of local use. Therefore, the purpose of the work was to study the influence of various types of surfactants on the fluorescence properties of fluorescein to develop a method for determining the content of ethonium.

The influence of surface-active substances of different types on the fluorescence properties of fluorescein was investigated. The anionic surfactant almost does not effect on the intensity of the dye signal. Nonionic surfactant leads to a gradual decrease in the fluorescence intensity of fluorescein. The most visible influence was observed with adding into the solution cationic surface-active substances. There is harsh intensity decrease of the dye fluorescence with subsequent exit to the "plateau" in the system of fluorescein-cetylpyridinium chloride. The cationic surfactant ethonium works the same. Received results will be laid in the basis of the method development of ethonium determination in the medical drugs.

Keywords: fluorescence, surface-active substances, fluorescein, cetylpyridinium chloride, sodium dodecyl sulfate, ethonium.

УДК 541.11

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).11](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).11)Н. Котова, канд. хім. наук, nkotova61@gmail.com,

Н. Головата, канд. хім. наук,

Н. Усенко, канд. хім. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА СХИЛЬНОСТІ ДО АМОРФІЗАЦІЇ РОЗПЛАВІВ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Mn–Al–Gd

За допомогою моделі регулярного розчину з використанням методу Редліха–Кістера–Муггіану розраховано поверхню ентальпії змішування розплавів потрійної системи Mn–Al–Gd, проведено порівняння з визначеними експериментально термодинамічними властивостями рідких сплавів потрійної системи Mn–In–Gd в комплексі з особливостями взаємодії компонентів у граничних подвійних системах, їх фазовими діаграмами та металохімічними характеристиками (електронегативність, робота виходу електрона, розмірна невідповідність компонентів). Для двох зазначених потрійних систем розраховано ентропію розмірної невідповідності та визначено параметр S_v/K_B . На підставі проведеного комплексного аналізу запропоновано критерії ймовірності утворення областей аморфізації в цих потрійних системах. Визначення топології поверхні ентальпії змішування та параметра S_v/K_B розплавів потрійних систем надає можливість обґрунтовано запропонувати концентраційні області розташування зон, де досліджені потрійні сплави виявляють схильність до легкої аморфізації при швидкому охолодженні розплаву.

Ключові слова: манган, гадоліній, алюміній, індій, рідкі сплави, ентальпія змішування, модель регулярного розчину, метод Редліха–Кістера–Муггіану, аморфізація, ентропія розмірної невідповідності.

Вступ. Потрійні сплави алюмінію, перехідного металу (М) та лантанідів (Ln) упродовж останніх десятиліть є предметом інтенсивних досліджень з метою пошуку матеріалів з необхідними для техніки магнітними, транспортними та електричними властивостями [1]. Аморфні сплави таких систем, зокрема тих, що в якості РЗМ містять гадоліній, являють значний інтерес, оскільки ці матеріали проявляють цікаві магнітні та термомагнітні властивості у поєднанні із низьким електричним опором, високою корозійною стійкістю та гарними механічними властивостями. Завдяки своїм унікальним фізичним властивостям в аморфних та кристалічних станах ці сплави мають промислове застосування, таке як корозійно стійкі елементи та компоненти радіоелектроніки. Серед усіх потрійних Gd–M–X систем (М = перехідний метал та X = р-елемент) металічне скло, що містить Mn як перехідний метал, має більш високі температури Кюрі, причому переважна більшість їх містить Al як р-елемент [2]. Такі системи можуть бути складовими багатокомпонентних систем, що легко аморфізуються і мають технологічне значення [3]. Пошук концентраційних областей потрійних сплавів з високою аморфізуючою здатністю є важливим завданням. Зокрема, авторами [2] було проведено розрахунки на базі структурної моделі пакування сфер різного діаметру, які показали, що наноккомпозити складу $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$ (X = р-елемент) можуть мати великий потенціал до аморфізації. Для з'ясування питання співіснування аморфної матриці та нанопреципітатів сполук або чистих компонентів у цій роботі було синтезовано серію металічного скла складу $Gd_{60}Mn_{30}X_{10}$ (X = Al, Ga, In), у якій Al замінили на Ga або In для дослідження природи нанопреципітатів, отриманих внаслідок такої зміни р-елементу та з'ясування впливу природи компоненту X на магнітні властивості отриманих потрійних аморфних сплавів. В роботі показано, що заміна р-елемента з алюмінію на галій або індій індукує утворення різних за складом нанокристалітів, вбудованих в аморфну матрицю.

Об'єкти та методи дослідження. Важливою проблемою при дослідженні аморфних сплавів є модельні оцінки складів сплавів, схильних до аморфізації. Термодинамічні дослідження рідкої фази є важливим етапом такої оцінки, оскільки рідкий стан є вихідним для отримання аморфних матеріалів. Дослідження термодинамічних властивостей систем, в яких наявні сплави, схильні до аморфізації, є важливим для розуміння природи взаємодії компонентів у таких системах та чинників, що впливають на їх здатність до легкого утворення скла. Раніше нами у роботі [4] було докладно досліджено ентальпії утворення рідких розплавів потрійної системи Mn–In–Gd. Натепер у літературі відсутні аналогічні відомості про систему Mn–Al–Gd. Тому, з огляду на досить широкий інтерес саме до цієї системи та той факт, що Al і In є р-елементами однієї підгрупи Періодичної системи, мета нашої роботи полягала у визначенні ентальпії змішування ($\Delta_m H$) рідких сплавів Mn–Al–Gd. Експериментальне дослідження ентальпії змішування потрійної системи Mn–In–Gd показало, що найкраще отримані дані в системі описуються формулою Редліха–Кістера–Муггіану з потрійним термом, причому потрійний терм є невеликою додатною величиною, що в своєму максимумі поблизу середини концентраційного трикутника не перевищує значення $+3$ кДж·моль⁻¹. Це дає нам підстави припустити, що оцінка ентальпії змішування в потрійній системі Mn–Al–Gd у всьому складі концентрацій за моделлю регулярного розчину із застосуванням формули Редліха–Кістера–Муггіану без урахування потрійного терму буде достатньо обґрунтованою, з огляду на подібність металохімічних властивостей In та Al.

Вихідними даними для моделювання є дані з концентраційної залежності ентальпії змішування в граничних подвійних системах, отримані раніше методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії для системи Al–Mn при 1835 К в роботі [5], для Al–Gd при 1760 К у [6] та для Mn–Gd при 1650 К у [7]. Ці дані ми обробили за поліноміальною моделлю з використанням поліномів Редліха–Кістера:

$$\Delta_m H_{Me_1-Me_2} = x_{Me_1} x_{Me_2} ({}^0L_{Me_1-Me_2} + {}^1L_{Me_1-Me_2} (x_{Me_2} - x_{Me_1}) + {}^2L_{Me_1-Me_2} (x_{Me_2} - x_{Me_1})^2 + {}^3L_{Me_1-Me_2} (x_{Me_2} - x_{Me_1})^3),$$

де x_{Me} – мольні частки компонентів, ${}^iL_{Me_1-Me_2}$ – параметри взаємодії для інтегральної ентальпії змішування в рідких сплавах подвійних систем. У табл. 1 наведено отримані нами параметри взаємодії для інтегральної ентальпії змішування в рідких сплавах подвійних систем Al–Mn(Gd) та Mn–Gd. На рис. 1 представлено загальний

вигляд концентраційних залежностей інтегральних ентальпій змішування для граничних подвійних систем, що утворюють потрійну Mn–Al–Gd, оскільки саме від них залежить загальна топологія ентальпії змішування в потрійній системі. Також для порівняння на рис. 1 наведено дані для граничних систем, що утворюють потрійну Mn–In–Gd, а саме In–Mn(Gd).

Порівняння ентальпій змішування в парах аналогічних подвійних систем Gd–Al та Gd–In, а також Mn–Al та Mn–

In, показує, що співвідношення між ними добре пояснюється відмінностями у традиційних металохімічних характеристиках компонентів, які наведено в табл 2

Таблиця 1

Параметри подвійної взаємодії для інтегральної ентальпії змішування в рідких сплавах граничних систем, що утворюють потрійну Mn–Al–Gd, кДж·моль⁻¹

$iL_{Me_1-Me_2}$	Система $Me_1 - Me_2$		
	Al–Mn	Al–Gd	Mn–Gd
${}^0L_{Me_1-Me_2}$	-72,127	-133,719	-7,528
${}^1L_{Me_1-Me_2}$	8,224	-87,938	5,117
${}^2L_{Me_1-Me_2}$	0,469	-62,906	3,438
${}^3L_{Me_1-Me_2}$	-13,764	134,375	-4,184
${}^4L_{Me_1-Me_2}$	–	155,469	-1,530
${}^5L_{Me_1-Me_2}$	–	-85,938	0,997
${}^6L_{Me_1-Me_2}$	–	-89,844	–

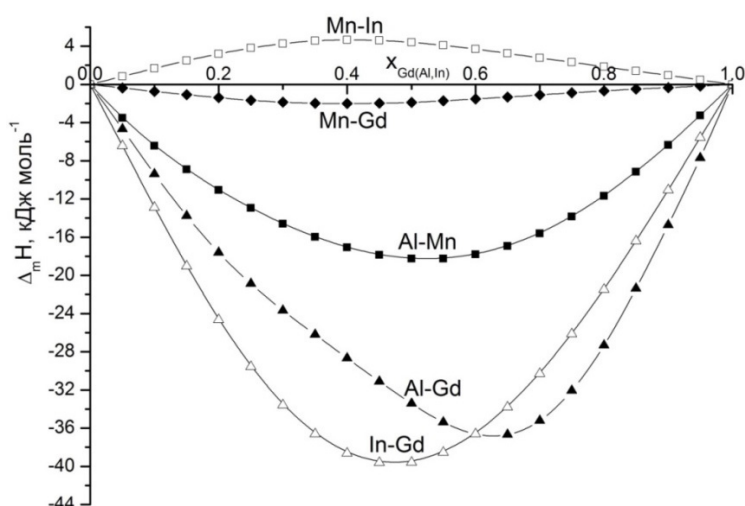


Рис. 1. Інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів граничних подвійних систем: Al–Mn при 1835 К [5] (■), Al–Gd при 1760 К [6] (▲), Mn–Gd при 1650 К [7] (◆), In–Gd при 1600 К [8] (△) та Mn–In при 1600 К [4] (□)

Таблиця 2

Металохімічні фактори компонентів досліджених потрійних систем

Me	r_{Me} , пм	$\varepsilon_F \approx -W_{сux}$	χ_{Me}
Mn	1,33	-3,8	1,3
Gd	1,83	-3,1	1,0
Al	1,41	-4,2	1,4
In	1,62	-4,1	1,5

Дані про роботу виходу ($W_{сux}$) електронів з металу взято з [9], вони дозволяють в першому наближенні зробити висновок стосовно взаємного розташування рівнів Фермі (ε_F) компонентів (при цьому за нуль відліку приймається енергія електрону у вакуумі). Більша різниця енергій Фермі компонентів сприяє більш екзотермічним тепловим ефектам сплавоутворення. Це саме стосується і такого металохімічного фактора як електронегативність компонента χ_{Me} , при цьому для пояснення теплових ефектів утворення металічних сплавів до розгляду було взято значення для кристалічних електронегативностей елементів, рекомендовані в оглядовій роботі [10]. Дані про розміри атомів металів наведено для рідких металів згідно з даними [11] про радіуси першої координаційної сфери у розплаві. Близькість атомних розмірів компонентів сприяє більш екзотермічним ентальпіям змішування за рахунок ефективного перекривання зовнішніх електронних

орбіталей, при цьому не виникають додатні внески в енергію міжатомної взаємодії за рахунок деформації умовних комірок Вігнера–Зейтца атомів в рідкому сплаві [11].

Як видно з рис. 1, ентальпії змішування в системах Gd–Al та Gd–In дуже близькі за абсолютною величиною, в розплавах цих систем спостерігається найбільша взаємодія між різносортовними атомами, при цьому концентраційний хід і розташування мінімумів ентальпії змішування дещо відрізняється для цих двох систем. У подвійній системі Al–Gd максимум становить $\Delta_m H_{екстр.} = -36,7$ кДж моль⁻¹ при $x_{Gd} = 0,35$, а в In–Gd $\Delta_m H_{екстр.} = -39,6$ кДж моль⁻¹ при $x_{Gd} = 0,54$. У цілому співвідношення ентальпій добре пояснюється значною різницею електронегативностей (або рівнів Фермі) компонентів. У випадку системи Gd–Al більш негативний внесок в енергетику сплавоутворення за рахунок більшої $\Delta\varepsilon_F$ компонентів компенсується додатним внеском за

рахунок їх більшої розмірної невідповідності. Обидві фазові діаграми систем Al–Gd та In–Gd характеризуються наявністю 5 сполук, три з яких мають однакову стехіометрію (Me_3Gd , MeGd та MeGd_2), причому в системі In–Gd чотири з них плавляться конгруентно, а в системі Al–Gd конгруентно плавиться лише AlGd [12, 13].

У системі Mn–In, що характеризується найменшою різницею електронегативностей компонентів, а також їх значною розмірною невідповідністю, спостерігаються додатні значення ентальпій змішування. Натомість рідким сплавам системи Mn–Al притаманні виражені від'ємні ентальпії змішування, що пов'язано, в основ-

ному, зі зменшенням розмірної невідповідності компонентів. Відмінності в ентальпіях сплавування корелюють також з фазовими діаграмами подвійних систем Mn–Al(In). Наприклад, на фазовій діаграмі системи Mn–In існує тільки одна сполука InMn_3 , що плавиться інконгруентно, в той час як діаграма стану системи Mn–Al характеризується наявністю значної кількості сполук із широкими областями гомогенності [12, 14].

З використанням наведених даних для граничних подвійних систем ми змоделювали концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування розплавів потрійної системи Mn–Al–Gd у всьому інтервалі складу за формулою Редліха–Кістера–Муггіану, яка має вигляд

$$\Delta_m H_{\text{Me}_1-\text{Me}_2-\text{Me}_3} = x_{\text{Me}_1} x_{\text{Me}_2} \sum_{i=0}^{n_1} i L_{\text{Me}_1-\text{Me}_2} (x_{\text{Me}_2} - x_{\text{Me}_1})^i + x_{\text{Me}_1} x_{\text{Me}_3} \sum_{i=0}^{n_2} i L_{\text{Me}_1-\text{Me}_3} (x_{\text{Me}_3} - x_{\text{Me}_1})^i + x_{\text{Me}_3} x_{\text{Me}_2} \sum_{i=0}^{n_3} i L_{\text{Me}_3-\text{Me}_2} (x_{\text{Me}_2} - x_{\text{Me}_3})^i$$

Результати дослідження. Проекції ізоліній розрахованих значень ентальпій змішування в потрійній системі Mn–Al–Gd було нанесено на концентраційний трикутник

Гіббса. Отримана топологія ізоентальпій змішування представлена на рис. 2а, а на рис. 2б наведено аналогічні дані для системи Mn–In–Gd за даними [4].

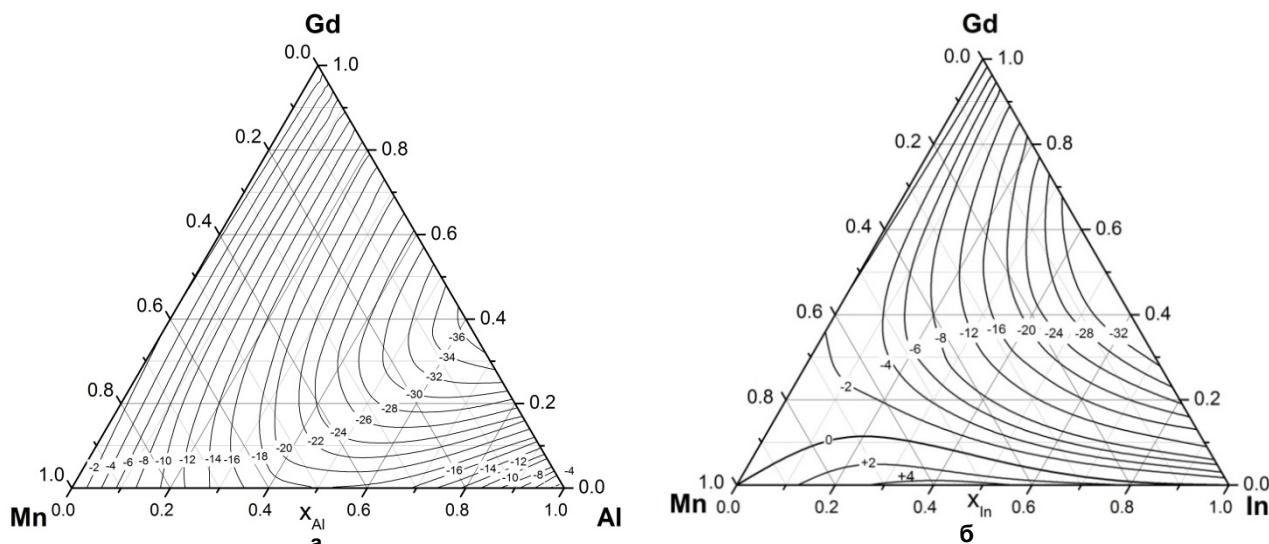


Рис. 2. Проекції ізоліній інтегральної ентальпії змішування в розплавах потрійних систем: Mn–Al–Gd, змодельовані з використанням методу Редліха–Кістера–Муггіану (а) і Mn–In–Gd при 1600–1650 К [4] (б), кДж моль⁻¹

Порівняння топології ізоентальпій змішування в зазначених потрійних системах (рис. 2а, б) дозволяє зробити висновок про значний внесок саме подвійної системи Mn–Al у відмінність енергетики сплавування у системі Mn–Al–Gd порівняно з Mn–In–Gd. Із рис. 2а видно, що умовна лінія, проведена через максимуми ізоентальпій змішування в системі Mn–Al–Gd, зміщена до граничної подвійної системи Mn–Al, що суттєво розширює область значних екзотермічних теплових ефектів в цій потрійній системі.

Обидві згадані потрійні системи характеризуються великою розмірною невідповідністю компонентів, і при цьому мають достатньо екзотермічні ефекти змішування,

що може слугувати ознаками існування областей аморфізації в досліджуваних системах. Дійсно, як зазначалося вище, в роботі [2] було отримано аморфні зразки складу $\text{Gd}_{60}\text{Mn}_{30}\text{Al}(\text{In})_{10}$. За допомогою моделі рідкого стану металічних розплавів, відомої як модель жорстких сфер, невідповідність атомних розмірів компонентів сплаву завжди призводить до появи додатного ентропійного внеску в термодинаміку утворення неупорядкованої фази, так званої ентропії розмірної невідповідності (size mismatch entropy, S_σ) [15, 16]. Згідно з підходом авторів [17] такий додатний внесок сприяє появі областей легкої аморфізації. Тож для двох розглянутих потрійних систем нами було обраховано відповідний внесок S_σ в ентропію змішування. Обрахунки S_σ проводились за формулами:

$$S_\sigma = k_B \left[\frac{3}{2} (\zeta^2 - 1) y_1 + \frac{3}{2} (\zeta - 1)^2 y_2 - \left\{ \frac{1}{2} (\zeta - 1) (\zeta - 3) + \ln \zeta \right\} (1 - y_3) \right],$$

де k_B – константа Больцмана, параметр ζ пов'язаний з коефіцієнтом пакування сфер ζ як $\zeta = 1/(1 - \zeta)$, коефіцієнт пакування в наших розрахунках приймали рівним 0,64, що згідно з [17] відповідає рандомному пакуванню жорстких сфер в аморфній фазі. Безрозмірні параметри y_1 , y_2 ,

та y_3 , визначали згідно з такими рівняннями, враховуючи, що для них виконується співвідношення $y_1 + y_2 + y_3 = 1$:

$$y_1 = \frac{1}{\sigma^3} \sum_{j>i=1}^3 (d_i + d_j) (d_i - d_j)^2 c_i c_j,$$

$$y_2 = \frac{\sigma^2}{(\sigma^3)^2} \sum_{j>i=1}^3 d_i d_j (d_i - d_j)^2 c_i c_j,$$

$$y_3 = \frac{(\sigma^2)^3}{(\sigma^3)^2},$$

$$\sigma^k = \sum_{i=1}^3 c_i d_i^k; k = 2, 3.$$

Ізоліїні отриманих значень S_{σ}/k_B для потрійних систем Mn–Al–Gd та Mn–In–Gd, нанесені на концентраційний трикутник Гіббса, наведено на рис. 3а та 3б, відповідно.

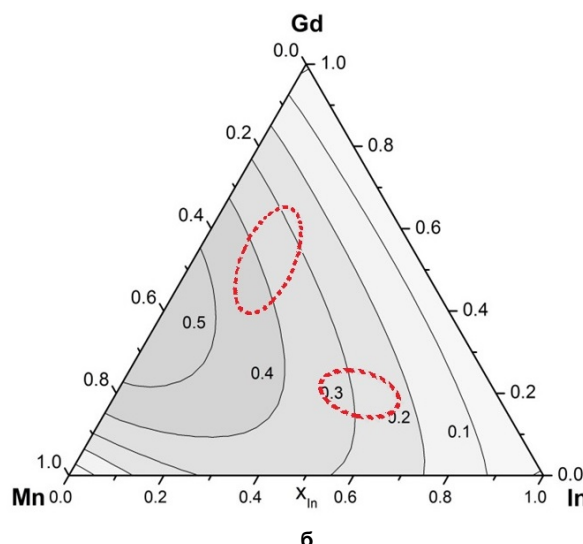
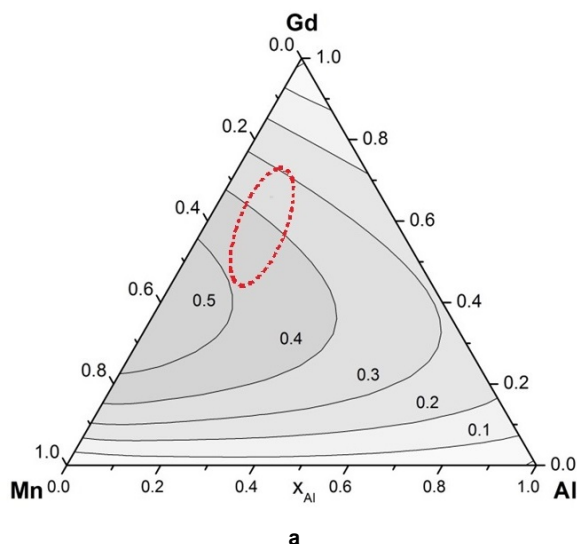


Рис. 3. Проекції ізолій параметру S_{σ}/k_B для систем Mn–Al–Gd (а) і Mn–In–Gd (б) (суцільні лінії) та області ймовірного легкого утворення аморфних сплавів (пунктирні лінії)

Порівняння топології поверхонь S_{σ}/k_B та ентальпії змішування в сукупності з даними про подвійні [12] та потрійні сполуки [18, 19], що були знайдені в цих системах, дозволило нам зробити достатньо обґрунтовані припущення стосовно можливих областей легкої аморфізації сплавів, які нанесені на рис. 3 пунктирною лінією. При цьому було враховано, що ділянка з максимальною величиною $S_{\sigma}/k_B > 0,5$ припадає на область існування сполуки $GdMn_2$ із структурою фази Лавеса, а отже аморфізація сплавів в цій області малоймовірна. Значно більш ймовірно є поява області аморфізації поблизу евтектичної точки в подвійній системі Gd–Mn, яка припадає на склад подвійного сплаву з $x_{Mn} = 0,35$. Оскільки екзотермічність ентальпії змішування з додаванням третього компоненту (як Al, так і In), значно підвищується, це сприяє появі схильності сплавів до легкої аморфізації. Критеріями ймовірності виникнення області аморфізації було прийнято значення абсолютної величини ентальпії змішування не менше $6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, значення S_{σ}/k_B поблизу 0,3–0,4, а також віддаленість зазначених областей від складу потрійних чи подвійних сполук. Слід зазначити, що відповідно до зазначених критеріїв в потрійній системі Mn–In–Gd можна очікувати появу ще однієї області легкої аморфізації сплавів, яка не може спостерігатися в системі Mn–Al–Gd через наявність твердих розчинів складу $GdMn_xAl_{12-x}$ на основі потрійної сполуки $GdMn_6Al_6$.

Висновки. У роботі за моделлю регулярного розчину з використанням методу Редліха–Кістера–Муггіану розраховано поверхню ентальпії змішування розплавів потрійної системи Mn–Al–Gd, проведено порівняння з визначеними експериментально термохімічними властивостями рідких сплавів потрійної системи Mn–In–Gd у комплексі з особливостями взаємодії компонентів у граничних подвійних системах, їх фазовими діаграмами та металохімічними характеристиками (електронегативність, робота виходу електрона, розмірна невідповідність компонентів). Для двох зазначених потрійних систем розраховано ентропію розмірної невідповідності

та визначено параметр S_{σ}/k_B . На підставі проведеного комплексного аналізу запропоновано критерії ймовірності утворення областей аморфізації у цих потрійних системах. Таким чином, визначення топології поверхні ентальпії змішування та параметру S_{σ}/k_B розплавів потрійних систем надає можливості обґрунтовано запропонувати концентраційні області розташування зон, де досліджені потрійні сплави виявляють схильність до легкої аморфізації при швидкому охолодженні розплаву.

Список використаних джерел

1. Fulfer B.W., Haldolaarachchige N., Young D.P., Chan J.Y., J. Solid State Chem., 2012, 194, 143–150.
2. Mayer C, Chevalier B, Gorsse S., J. Alloys Compd., 2010, 507, 370–375.
3. Oliveira A.B., Silva R.A.G., Mater. Chem. Phys., 2018, 209, 112–120.
4. Ivanov M., Usenko N., Kotova N., Int. J. Mater. Res., 2018, 109(4), 291–300.
5. Sudavtsova V.S., Kotova N.V., Romanova L.A., Inorg. Mater., 2009, 45(6), 631–634.
6. Kanibolotsky D.S., Golovataya N.V., Lisnyak V.V., J. Therm. Anal. Calorim., 2004, 76, 323–327.
7. Ivanov M., Berezutski V., Usenko N., Int. J. Mater. Res., 2011, 102(3), 277–281.
8. Shevchenko M.A., Ivanov M.I., Berezutski V.V., Sudavtsova V.S., Russ. J. Phys. Chem. A, 2016, 90(1), 1–10.
9. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов: справочник. 4-е изд. / В.С. Фоменко. – Киев: Наук. думка, 1981. – 340 с.
10. Фоменко В.С. Emission properties of materials. Handbook, 4 ed. Kiev: Naukova dumka, 1981, 340 p. (In Russian).
11. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости / С.С. Бацанов. М.: Диалог, 2002. – 292 с.
12. Bacanov S.S. Structural chemistry. Facts and relationships. Moscow: Dialog, 2002, 292 p. (In Russian).
13. Островский О.И. Строение металлических расплавов / О.И. Островский, В.А. Григорян, А.Ф. Вишкарёв. – М.: Металлургия, 1988. – 304 с.
14. Ostrovskij O.I., Grigorjan V.A., Vishkarev A.F. The structure of metal melts. Moscow: Metallurgija, 1988, 304 p. (In Russian).
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т. / под. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
16. Diagrammy sostojanija dvojnyh metallicheskih sistem: Spravochnik. Vol. 1. Ed. by N.P. Ljakishev. Moscow: Mashinostroenie, 1996, 992 p. (In Russian).
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т. / под. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2. – 1024 с.
18. Diagrammy sostojanija dvojnyh metallicheskih sistem: Spravochnik. Vol. 2. Ed. by N.P. Ljakishev. Moscow: Mashinostroenie, 1997, 1024 p. (In Russian).

14. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 3 т. / под. ред. Н.П. Лякишева М. : Машиностроение, 2001. – Т. 3, Кн. 1. – 872 с.

Diagrammy sostojanija dvojnih metallicheskih sistem: Spravochnik. Vol. 3, Chapter 1. Ed. by N.P. Ljakishev. Moscow: Mashinostroenie, 2001, 872 p. (In Russian).

15. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W., J. Chem. Phys., 1971, 54, 1523–1525.

16. Singh P., Khanna K.N., Physica, 1984, 124B, 369–374.

17. Takeuchi A., Inoue A., Mater. Trans., JIM, 2000, 41(11), 1372–1378.

18. Kotur B.Ya., Palasyuk A.M., Bauer E., Michor H., Hilscher G. J., Phys.: Condens. Matter, 2001, 13, 9421–9431.

19. Negri S. De, Kaczorowski D., Grytsiv A., Alleno E., Giovannini M., Gorzelnik R., Rogl P., Godart C., Saccone A., Ferro R., J. Alloys Compd., 2004, 365, 58–67.

Надійшла до редколегії 11.06.18

Н. Котова, канд. хим. наук, nkotova61@gmail.com,

Н. Головатая, канд. хим. наук,

Н. Усенко, канд. хим. наук

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СКЛОННОСТИ К АМОРФИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Mn–Al–Gd

Методом Редлиха–Кистера–Муггиану рассчитана поверхность энтальпии смешения расплавов тройной системы Mn–Al–Gd; проведено сравнение с определенными экспериментально термодинамическими свойствами жидких сплавов тройной системы Mn–In–Gd в комплексе с особенностями взаимодействия компонентов в граничных двойных системах, их фазовыми диаграммами и металлотермическими характеристиками (электроотрицательность, работа выхода электрона, размерное несоответствие компонентов). Для двух указанных тройных систем рассчитана энтропия размерного несоответствия и определен параметр S_{α}/k_B . На основе проведенного комплексного анализа предложены критерии вероятности образования областей аморфизации в этих тройных системах. Определение топологии поверхности энтальпии смешения и параметра S_{α}/k_B расплавов тройных систем обеспечивает возможность обоснованно предполагать концентрационные области расположения зон, где исследованные тройные сплавы проявляют склонность к легкой аморфизации при быстром охлаждении расплава.

Ключевые слова: марганец, гадолиний, алюминий, индий, жидкие сплавы, энтальпия смешения, модель регулярного раствора, формула Редлиха–Кистера–Муггиану, аморфизация, энтропия размерного несоответствия.

N. Kotova, PhD, nkotova61@gmail.com,

N. Golovata, PhD,

N. Usenko, PhD,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

MODELING OF THERMOCHEMICAL PROPERTIES AND GLASSFORMING TENDENCY OF THE MELTS OF TERNARY Mn–Al–Gd SYSTEM

In the present work, the enthalpies of mixing of liquid alloys of the ternary Mn–Al–Gd system have been calculated using the regular solution model by the Redlich–Kister–Muggianu formula. Also a comparison was made of calculated values of enthalpies of mixing in this system with the experimentally determined thermochemical properties of liquid alloys of the Mn–In–Gd ternary system obtained previously. In general, we estimate that the values of the enthalpies of mixing in the Mn–Al–Gd ternary system should be more exothermic than in the Mn–In–Gd one. This fact can be explained taking into consideration the main features of the component interaction in the boundary binary systems, namely, such important characteristics as electronegativity of the components, their electron work functions and large difference in size of atoms. It can be concluded that it is the binary Mn–Al system that makes a significant contribution to the formation energy of ternary alloys. An imaginary line drawn through the points of maximum curvature of the isoenthalpic lines is considerably shifted towards the binary Mn–Al boundary, thus expanding significantly the region of rather exothermic enthalpies of mixing in the corresponding ternary system. For the two indicated ternary systems the size mismatch entropy has been calculated within the framework of hard spheres model and the S_{α}/k_B parameter has been determined. On the basis of the comprehensive analysis carried out, the criteria for the probability of occurrence of regions of easy amorphization in these ternary systems are proposed. The determination of the topology of the mixing enthalpy surface and the S_{α}/k_B parameter for the melts of studied ternary systems together with the data on binary and ternary compounds existing in these systems allowed to reasonably assume the concentration regions where the investigated ternary alloys have tendency for easy amorphization while rapid cooling of the melt. The simultaneous realization of the following three conditions was taken as a criterion for the possible existence of a region of easy amorphization: the absolute value of the enthalpies of mixing is at least 6 kJ / mol, the S_{α}/k_B parameter is not less than 0.3–0.4 and a certain distance from the concentration region corresponding to the exact composition of binary or ternary compounds.

Keywords: manganese, gadolinium, aluminium, indium, liquid alloys, enthalpy of mixing, model of regular solution, Redlich–Kister–Muggianu formula, amorphization, size mismatch entropy.

УДК 547.24; 547.422.2; 547.449; 542.943

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).12](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).12)

Є. Івон, асп., ivonevgeniy@gmail.com,

В. Ле, студ.,

З. Войтенко, д-р хім. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ФЕНІЛАЦЕТИЛ МІДА БОРОНАТІВ ШЛЯХОМ ОКИСНЮВАЛЬНОГО РОЗЩЕПЛЕННЯ ВІЦИНАЛЬНИХ ДІОЛІВ

Розроблено синтетичний підхід до отримання ацил(Н-метилімінодиацетил)боронатів, виходячи з 1-заміщених алкенілборонатів. Проведено порівняння різних методів окиснювального розщеплення α -борильованого С–С-зв'язку. Виявлено, що процедура дигідроксилювання алкенілборонату з подальшим розщепленням віцинального діолу є оптимальною послідовною. Результати показано на прикладі модельної сполуки – фенілацетил МІДА боронату. Проведено попереднє вивчення стабільності даної сполуки.

Ключові слова: ацилборонати, дигідроксилювання алкенів, розщеплення діолів.

Вступ. Ацилборонати є новим класом органічних сполук, довготривале існування та можливість виділення цих речовин донедавна ставились під сумнів [1, 2]. Нестабільність простих ацилборонатів зумовлена високою електрофільністю трикоординованого атому бору. Натомість було виявлено, що синтез ацилборонатів з повністю заповненою

зовнішньою електронною оболонкою, тобто з тетракоординованим атомом бору є можливим. Перші представники даного класу було одержано в 2007–2012 роках [3–5]. Даний клас можна поділити на дві групи: ацилтрифлуороборати калію **1** та ацил(Н-метилімінодиацетил)боронати (ацил МІДА боронати) **2** (рис. 1).

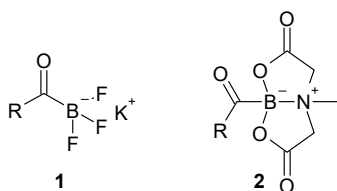


Рис. 1. Підкласи ацилборонатів

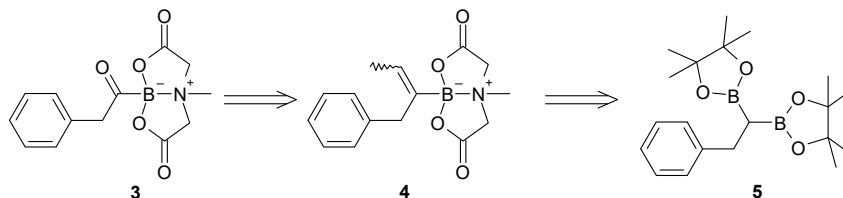
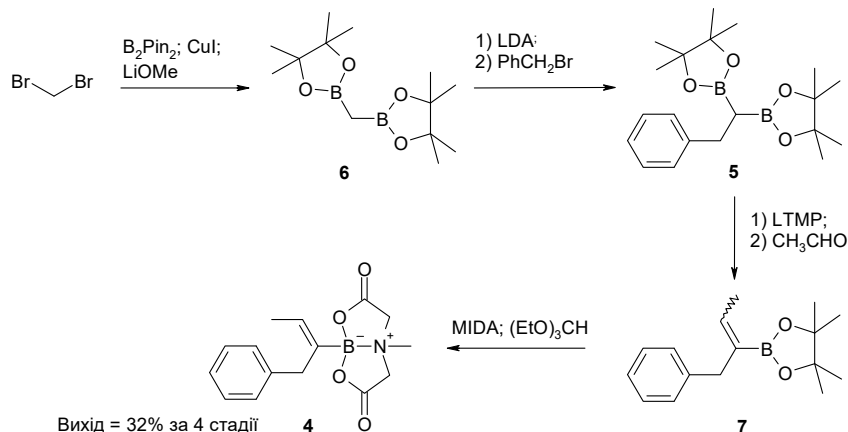
Підходи до синтезу ацилтрифлуороборатів калію є відносно простими й короткими та базуються на використанні еквівалентів ациланіонів [6, 7]. Сполуки даної групи є солеподібними, що обмежує їхню розчинність в апротонних розчинниках, а також реакційну здатність. Ацил MIDA боронати є розчинними в більшості органічних розчинників середньої та високої полярності та мають значно ширше коло реакційної здатності [5, 8, 9]. Відомо два підходи до синтезу сполук даної групи: перший є складним багатостадійним процесом, що дозволяє одержувати цільові сполуки в міліграмових кількостях [5], ключовою стадією другого є озonoліз, що вимагає наявності спеціального обладнання [10].

Нашою метою стала розробка нового підходу до синтезу MIDA ацилборонатів. Як модельну сполуку для

відпрацювання методу обрано фенілацетил MIDA боронат **3**. Слід зазначити, що дана сполука була раніше одержана за складною 8-ми стадійною методикою (виходячи з комерційно доступних сполук) в кількості близько 1 ммоль [5].

Ретросинтетичний аналіз даної структури показав, що перспективною вихідною може бути алкенілборонат **4**, що в свою чергу може бути одержаний з гемінального диборонату **5** (рис. 2).

Результати та їх обговорення. Одержання борильованого алкену **4** було розпочато з синтезу біс(пінаколо)диборилметану **6**, що був одержаний за відомою методикою каталітичного борилування дибромометану [11]. Алкілування аніона даного диборилметану бензил бромідом призвело до утворення сполуки **5**, що не потребувала додаткової очистки [12]. За участі даної сполуки було проведено олефінування ацетальдегіду. Даний процес відомий як реакція "бора-Віттіга" [13, 14]. Одностадійна заміна захисної групи (з пінакового естеру на N-метилімінодиацетильний фрагмент) привела до бажаного алкеніл MIDA боронату **4**. Під час хроматографічної очистки був виділений мажорний діастереомер (*Z*-**4**), який було використано для дослідження окиснювального розщеплення C–C зв'язку (рис. 3).

Рис. 2. Ретросинтетичний аналіз фенілацетил MIDA боронату **3**Рис. 3. Синтез алкеніл MIDA боронату **4**.

Використані скорочення: B_2Pin_2 – біспінаколатодиборан; LDA – літію діізопропіламід; LTMP – літію тетраметилпіперидиламід; MIDA – N-метилімінодиацетова кислота

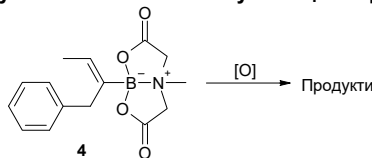
Відомо, що алкіл та алкенілборани та їх похідні легко вступають в реакції окиснення з розривом зв'язку C–B [15]. З огляду на це, поставлена мета, а саме збереження даного зв'язку при окисненні карбонового ланцюга, є достатньо складним завданням. Відомими методами, що потенційно можуть бути придатні для вирішення цієї проблеми є реакції окиснення за участі: а) $KMnO_4$; б) RuO_4 (генерований *in situ* з $RuCl_3$ та $NaIO_4$); в) епоксидування з наступним доокисненням H_5IO_6 або $NaIO_4$; г) каталізоване OsO_4 дигідроксилювання з наступним доокисненням H_5IO_6 або $NaIO_4$ [16]. Були проведені експерименти з використанням усіх чотирьох груп окисників та варіюванням умов проведення реакцій. Найбільш показові результати цих експериментів наведено в табл. 1.

Окиснення перманганатом калію як в нейтральних, так і в кислих умовах призводило до утворення α -гідроксикетону **8**, що виявився стійким до подальшого окиснення за допомогою як $KMnO_4$, так і H_5IO_6 або $NaIO_4$. Окиснення тетроксидом Рутенію виявилось нетолерантним до зв'язку C–B, внаслідок окиснювального розриву якого було виділено фенілоцтову кислоту. Епоксидування алкену **4** проходить з кількісним виходом, але одержаний епоксид **9** є стійким до подальшого окиснення. Нещодавні дослідження канадських вчених засвідчили, що 2-монозаміщені ацилборонати можуть бути окиснені до віцинальних діолів за участі тетроксиду осмію [17]. Нами було виявлено, що дигідроксилювання алкенілборонату **4** за стандартних умов [18] відбувається з високим виходом. Після хроматографічної очистки діолу **10**

було проведено низку експериментів з його розщеплення. Найпоширеніший метод для розщеплення діолів до дикарбонільних сполук полягає у використанні періодату натрію. У реакційній суміші було виявлено 2 продукти: бажаний фенілацетил MIDA боронат (вміст за даними ПМР <15 %) та основний – фенілоцтову кислоту.

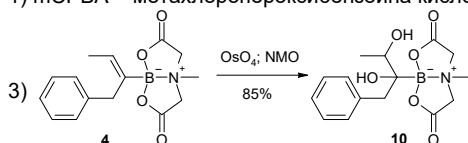
Взаємодія сполуки **10** з періодатною кислотою дала позитивний результат: цільовий фенілацетил MIDA боронат **3** був виділений з виходом 71 % (табл. 1, п. 10). Слід зазначити, що довготривалий контакт сполуки з окисником призводить до переокиснення до фенілбензойної кислоти (табл. 1, п. 9).

Таблиця 1

Підбір умов окиснення алкену **4** в ацилборонат **3**

	Умови	Результат		Умови	Результат
1	KMnO₄ ; H ₂ O/ацетон 0°C→25°C; 16 год	 8 92 %	6	1) mCPBA ¹ ; CH ₂ Cl ₂ ; 0°C→25°C; 16 год; 2) NaIO₄ ; H ₂ O/ацетон 25°C; 16 год	 9 99 %
2	KMnO₄ ; NaH ₂ PO ₄ ; H ₂ O/ацетон 0°C→25°C; 16 год	 8 83 %	7	1) mCPBA ¹ ; CH ₂ Cl ₂ ; 0°C→25°C; 16 год; 2) H₅IO₆ ; ТГФ 25°C; 16 год	 9 98 %
3	1) KMnO₄ ; H ₂ O/ацетон 0°C→25°C; 16 год 2) NaIO₄ ; H ₂ O/ацетон 25°C; 16 год або H₅IO₆ ; ТГФ 25°C; 16 год	 8 81 %	8	1) OsO₄ (катал.); NMO ² ; CH ₃ CN/H ₂ O 25°C; 16 год ³ ; 2) NaIO₄ ; H ₂ O/ацетон 0°C→25°C; 10 хв	 3 <15 %
4	RuCl₃ (катал.); NaIO₄ ; H ₂ O/ЕтОАс; 15–20°C; 10 хв	 87 %	9	1) OsO₄ (катал.); NMO ² ; CH ₃ CN/H ₂ O 25°C; 16 год ³ ; 2) H₅IO₆ ; ТГФ 0°C; 1 год	 92 %
5	RuCl₃ (катал.); NaIO₄ ; H ₂ O/CCl ₄ /CH ₃ CN; 15– 20°C; 10 хв	 95 %	10	1) OsO₄ (катал.); NMO ² ; CH ₃ CN/H ₂ O 25°C; 16 год ³ ; 2) H₅IO₆ ; ТГФ 0°C; 10 хв	 3 69 %

1) mCPBA – метаклоропероксибензойна кислота; 2) NMO – N-метилморфоліну оксид;



Слід зазначити, що під час проведення даного дослідження, групою канадських вчених було запропоновано схожий за хімічною ідеологією метод окиснення діолів за допомогою періодату натрію [19]. Основними відмінностями запропонованого нами методу (з використанням періодатної кислоти) є гомогенні та більш м'які умови проведення реакції, оскільки даний окисник є добре розчинним в апротонному розчиннику (тетрагідрофурані), а сама взаємодія реагентів відбувається за температури 0°C протягом 10 хв.

В літературі є лише обмежена кількість інформації щодо стабільності подібних сполук. Тож було проведено попереднє вивчення стабільності фенацетил MIDA боронату при тривалому зберіганні та по відношенню до різноманітних стандартних умов обробки реакційних сумішей та методів очистки. Було з'ясовано, що очищена

перекристалізацією сполука **3** може зберігатись за звичайних умов (кімнатна температура, відсутність доступу вологи) протягом 2 тижнів без змін; сполука є помірно стійкою до дії води та спиртів: дозволяється водна екстракційна обробка та розчинення в етанолі з наступним випарюванням за $t \approx 40^\circ\text{C}$, але є нестійкою до нагрівання в даних розчинниках. Екстракційна обробка холодними водними розчинами Na₂S₂O₃, NaHCO₃ та розведених неорганічних кислот є толерантною до даного ацилборонату, але він деградує при контакті з розчином NaOH та тривалому контакті з водними розчинами сильних кислот та окисників (NaIO₄, H₅IO₆). Спроби хроматографічної очистки сполуки **3** призвели до суттєвих втрат. При цьому дана сполука є стійкою до нагрівання в апротонних розчинниках до $t \approx 60^\circ\text{C}$ (очистка проводилась шляхом кристалізації з CHCl₃/MTBE).

Експериментальна частина. ЯМР спектри на ядрах ^1H та ^{13}C були одержані на спектрометрах Bruker 500 MHz (з робочою частотою 499,9 МГц для протонів та 124,9 МГц для ядер ^{13}C) та Varian 400 MHz (з робочою частотою 400,4 МГц для протонів та 100,7 МГц для ядер ^{13}C); хімічні зсуви визначено за шкалою δ відносно SiMe_4 . Слід зазначити, що сигнали ядер вуглецю, безпосередньо зв'язаного з атомом бору, не спостерігаються в спектрах ЯМР внаслідок спин-спінової взаємодії C–B, що призводить до надзвичайно низької інтенсивності цих сигналів. Зйомка масс-спектрів проводилась в умовах хімічної іонізації.

(Біспінаколато)диборилметан (6). В атмосфері аргону до розчину MeOLi (68 г, 1,79 моль) в 1,8 л диметилформаміду додають CuI (11,3 г, 59,3 ммоль), $\text{B}_2(\text{Pin})_2$ (302 г, 1,19 моль). Після перемішування протягом 30 хв до реакційної суміші додають краплями CH_2Br_2 (83,5 мл, 1,19 моль) при $t \leq +40^\circ\text{C}$ та перемішують протягом ночі за кімнатної температури. Заливають 100 мл насиченого розчину NH_4Cl , реакційну суміш розбавляють 1,5 л води та 0,5 л гексану. Відфільтровують осад, який потім промивають ще 2 л води і 0,5 л гексану. Органічну фазу в фільтраті відділяють, з водної фази екстрагують гексаном (0,5 л), об'єднані екстракти сушать над Na_2SO_4 , розчинник випарюють. Одержують продукт у вигляді білих голчастих кристалів (88,5 г, 56 %), який далі використовували без додаткової очистки. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ 1,22 (с, 24H), 0,34 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (125 МГц, CDCl_3) δ 83,0 (C), 24,8 (CH_3). $T_{\text{топл.}} = 42\text{--}45^\circ\text{C}$.

1,1-Ди(пінаколатоборил)-2-фенілпропан (5). В атмосфері аргону до розчину сполуки **6** (60,2 г, 225 ммоль) у ТГФ (670 мл) при $t = 0^\circ\text{C}$ додають краплями розчин LDA (2,1 М у ТГФ/гептан/етилбензен, 118 мл, 248 ммоль). Після 10 хв перемішування при 0°C додають краплями бензил бромід (24 мл, 202 ммоль) і залишають перемішуватись впродовж ночі за кімнатної температури. Додають 100 мл насиченого розчину NH_4Cl , ТГФ випарюють. Залишок розбавляють водою (150 мл) та двічі екстрагують гексаном об'ємом 150–200 мл. Органічну фазу сушать над Na_2SO_4 , розчинник випарюють. Отриманий продукт (74 г, кількісний вихід, жовтувата рідина) далі використовували без додаткової очистки. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7,28–7,18 (м, 5H); 2,88 (д, $J = 8,3$ Гц, 2H); 1,17 (с, 12H); 0,88 (т, $J = 8,3$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 144,5; 128,3; 127,9; 125,3; 83,1; 31,3; 24,5.

2-(Пінаколоборил)-1-фенілбут-2-ен (7). В атмосфері аргону до розчину 2,2,6,6-тетраметилпіперидину (41 мл, 243 ммоль) у ТГФ (570 мл) при 0°C додають краплями розчин *n*-бутиллітію (2,5 М у гексані, 93 мл), після перемішування протягом 20 хв додають краплями розчин **5** (72,4 г, 202 ммоль) у ТГФ (100 мл). Перемішують 10 хв при 0°C , потім охолоджують реакційну суміш до -80°C . Додають краплями розчин ацетальдегіду (13,05 мл, 232 ммоль) у 10 мл ТГФ за температури -80°C . Витримують 2 год в інтервалі температур -60°C ... -80°C . Додають 20 мл насиченого розчину NH_4Cl , перемішують 10 хв, ТГФ випарюють. Одержаний залишок розбавляють 200 мл води та двічі екстрагують гексаном порціями об'ємом 400 мл. Органічну фазу сушать над Na_2SO_4 , розчинник випарюють. Одержують продукт у вигляді помаранчевої рідини (50,5 г, 97 %) і використовують в наступній стадії без додаткової очистки. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7,25–7,10 (м, 5H); 6,53 (кв, $J = 6,7$ Гц, 1H); 3,50 (с, 2H); 1,78 (д, $J = 6,7$ Гц, 3H); 1,18 (с, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 141,2; 128,6; 128,0; 125,3; 83,2; 33,8; 24,7; 14,7.

Z-2-(N-метилімінодиацетилборил)-1-фенілбут-2-ен (4). До розчину сполуки **7** (50,5 г, 196 ммоль) у ДМСО (780 мл) додають N-метилімінодиацетову кислоту (1,21 моль) та триетилортоформат (140 мл, 785 ммоль). Розчин перемішують протягом 2 діб при температурі

$+110^\circ\text{C}$. Охолоджену до кімнатної температури реакційну суміш виливають у 3 л води/0,5 л EtOAc, перемішують впродовж 30 хв та розділяють фази. Водну фазу екстрагують 0,5 л EtOAc, об'єднані екстракти промивають водою (0,5 л) і напівнасиченим розчином NaCl (двічі об'ємом 300 мл), сушать над Na_2SO_4 , розчинник випарюють. Одержаний залишок хроматографують на силікагелі з використанням EtOAc як елюенту. Отримують сполуку **4** у вигляді твердої аморфної речовини (17 г, 32 % за 4 стадії). $R_f(\text{EtOAc}) = 0,55$. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6) δ 7,26–7,12 (м, 5H); 5,96 (кв, $J = 17$ Гц, 1H); 4,15 (д, $J = 17$ Гц, 2H); 3,80 (д, $J = 17$ Гц, 2H); 3,37 (с, 2H); 2,60 (с, 3H); 1,69 (д, 3H). ^{13}C ЯМР (125 МГц, DMSO-d_6) δ 169,7 (C=O); 141,7 (C); 135,0 (CH); 128,9 (CH); 128,6 (CH); 125,9 (CH); 62,1 (CH_2); 47,1 (CH_3); 34,5 (CH_2); 15,3 (CH_3). MS (CI), m/z : 305 (MH_2O^+), 288 (MH) $^+$.

2-(N-метилімінодиацетилборил)-1-фенілбутан-2,3-діол (10). До розчину алкену **4** (16,2 г, 56 ммоль) у $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (180/50 мл) за кімнатної температури послідовно додають N-метилморфоліну оксид (14,5 г, 124 ммоль) та OsO_4 (1 % розчин в H_2O , 14,3 мл, 0,56 ммоль). Одержаний розчин перемішують впродовж 16 год за кімнатної температури, після чого додають 10 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (500 мл). Двофазну суміш перемішують протягом 1 год, після чого продукт екстрагують EtOAc (400+2×200 мл). Екстракт сушать над Na_2SO_4 . Після випарювання розчинника одержаний залишок кристалізують з суміші $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (20:1). Одержують діол **10** у вигляді білих кристалів (15,3 г, 85 %). $T_{\text{топл.}} = 167\text{--}169^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6) δ 7,26 (д, $J = 7,2$ Гц, 2H); 7,2 (т, $J = 7,1$ Гц, 2H); 7,13 (т, $J = 7,1$ Гц, 1H); 4,54 (ш.с, 1H); 4,21 (д, $J = 17,4$ Гц, 1H); 3,91 (д, $J = 16,0$ Гц, 1H); 3,76 (д, $J = 16,0$ Гц, 1H); 3,72–3,66 (м, 2H); 3,62 (ш.с, 1H); 2,89 (д, $J = 13,5$ Гц, 1H); 2,61 (д, $J = 13,5$ Гц, 1H); 2,56 (с, 3H); 1,09 (д, $J = 6,3$ Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, DMSO-d_6) δ 170,3 (C=O), 168,9 (C=O), 140,2 (C), 131,5 (CH), 128,0 (CH), 126,0 (CH), 71,1 (CH), 63,3 (CH_2), 63,1 (CH_2), 47,0 (CH_3), 39,8 (CH_2), 18,6 (CH_3).

MS (CI), m/z : 339 (MH_2O^+), 304 (M-OH) $^+$.

Фенілацетил(N-метилімінодиацетил)боронат 3. Розчин діолу **10** (3,5 г, 11 ммоль) у ТГФ (20 мл) охолоджують до 0°C , додають краплями розчин H_5IO_6 (2,73 г, 12 ммоль) у ТГФ (20 мл). Суміш перемішують протягом 15 хв при температурі 0°C ... $+5^\circ\text{C}$. Додають 20 мл 10 % розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, розбавляють водою (60 мл), двічі екстрагують EtOAc об'ємом 60 мл. Об'єднані екстракти сушать над Na_2SO_4 , розчинник випарюють. Одержаний залишок перекристалізують з $\text{CHCl}_3/\text{MTBE}$ (3:2). Одержують продукт у вигляді білих кристалів (2,08 г, 69 %). $T_{\text{топл.}} = 180\text{--}182^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6) δ 7,29 (т, $J = 7,3$ Гц, 2H); 7,23 (т, $J = 7,3$ Гц, 1H); 7,11 (д, $J = 7,3$ Гц, 2H); 4,35 (д, $J = 17,1$ Гц, 2H); 4,04 (д, $J = 17,1$ Гц, 2H); 3,96 (с, 2H); 2,77 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, DMSO-d_6) δ 169,4 (C=O), 134,7 (C), 130,4 (CH), 128,6 (CH), 126,7 (CH), 62,6 (CH_2), 53,1 (CH_2), 47,2 (CH_3).

Висновки. В результаті проведеної роботи розроблено метод синтезу ацил MIDA боронатів виходячи з алкенів MIDA боронатів, що у свою чергу можуть бути одержані з диборометану та алкілюючих реагентів у 4 стадії. Оптимізацію методу проведено на прикладі фенацетил MIDA боронату. Проведено попереднє вивчення стійкості даної сполуки щодо різних умов виділення та очистки.

Подяка. Автори висловлюють свою подяку канд. хім. наук М.В. Горічко, канд. хім. наук А.В. Тимцуніку та д-ру хім. наук проф. А.А. Толмачову.

Список використаних джерел

1. Smith K., Swaminathan K., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1975, 17, 719–720.

2. Kabalka G.W., Gotsic J.T., Pace R.D., Li N.S., Organometallics, 1994, 13, 5163–5165.
3. Yamashita M., Suzuki Y., Segawa Y., Nozaki K., J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 9570–9571.
4. Molander G.A., Raushel J., Ellis N.M., J. Org. Chem., 2010, 75, 4304–4306.
5. He Z., Trinchera P., Adachi S., Denis J.D.St., Yudin A.K., Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 11092–11096.
6. Dumas A.M., Bode J.W., Org. Lett., 2012, 14, 2138–2141.
7. Eros G., Kishida Y., Bode J.W., Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 7604–7607.
8. Adachi S., Liew S.K., Lee C.F., Lough A., He Z., Denis J.D. St., Poda G., Yudin A.K., Org. Lett., 2015, 17, 5594–5597.
9. Diaz D.B., Scully C.C.G., Liew S.K., Adachi S., Trinchera P., Denis J.D.St., Yudin A.K., Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 12659–12663.
10. Taguchi J., Ikeda T., Takahashi R., Sasaki I., Ogasawara Y., Dairi T., Kato N., Yamamoto Y., Bode J. W., Ito H., Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 13847–13851.

11. Zhang Zhen-Qi, Yang Chu-Ting, Liang Lu-Jun, Xiao Bin, Lu Xi, Liu Jing-Hui, Sun Yan-Yan, Marder Todd B., Fu Yao, Org. Lett., 2014, 16, 6342–6345.
12. Potter B., Szymaniak A.A., Edelstein E.K., Morken J.P., J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 17918–17921.
13. Matteson D.S., Moody R.J., Organometallics, 1982, 1, 20–28.
14. Coombs J.R., Zhang L., Morken J.P., Org. Lett., 2015, 17, 1708–1711.
15. Brown H.C., Isr. J. Chem., 1985, 25, 84–94.
16. Handbook of Reagents for Organic Synthesis. Oxidizing and Reducing Agents. Ed. : S.D. Burke, R.L. Danheiser. New York : John Wiley and Sons, 1999, 564 p.
17. Lee C.F., Holownia A., Bennett J.M., Elkins J.M., Denis J.D.St., Adachi S., Yudin A.K., Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 6264–6267.
18. VanRheenen V., Kelly R.C., Cha D.Y., Tetrahedron Lett., 1976, 17, 1973–1976.
19. Lepage M. L., Lai S., Peressin N., Hadjeri R., Patrick B.O., Perrin D.M., Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 15257–15261.

Надійшла до редколегії 30.05.18

Е. Ивон, асп., ivonevgeniy@gmail.com,

В. Ле, студ.,

З. Войтенко, д-р хим. наук

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ ФЕНИЛАЦЕТИЛ МИДА БОРОНАТОВ ПУТЁМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ВИЦИНАЛЬНЫХ ДИОЛОВ

Разработан новый синтетический подход к ацил(N-метилиминодиацетил)боронатам, исходя из 1-замещённых алкенилборонатов. Проведено сравнение разных методов окислительного расщепления α-борилированной C–C связи. Было обнаружено, что оптимальной является пошаговая процедура дигидроксиллирования алкенилбороната с последующим расщеплением вицинального диола. Результаты показаны на примере модельного соединения – фенилацетил MIDA бороната. Осуществлено предварительное изучение стабильности данного соединения.

Ключевые слова: ацилборонаты, дигидроксиллирование алкенов, расщепление диолов.

Ye. Ivon, PhD Stud., ivonevgeniy@gmail.com,

V. Le, stud.,

Z. Voitenko, Dr. Sci.

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS OF PHENYLACETYL MIDA BORONATES BY OXIDATIVE CLEAVAGE OF VICINAL DIOLS

A synthetical approach to acyl(N-methyliminodiacetyl)boronates starting from 1-substituted alkenylboronates has been developed. A comparison of different methods of oxidative cleavage of an α-borylated C–C bond was made. It was found, that the best results can be obtained by sequential osmium tetroxide-catalyzed dihydroxylation of an alkene moiety followed by cleavage of the obtained vicinal diol. The cleavage procedure takes place at 0°C in homogeneous conditions (solution of periodic acid in THF) and it is complete in 10 minutes (more prolonged contact with an oxidant solution results in degradation of the target compound). On the other hand, using of ruthenium tetroxide-based reagents results in overoxidation with simultaneous loss of boron moiety. Potassium permanganate protocols leads to the α-borylated-α-hydroxyketone, which is prone to further oxidation. Although 1-alkyl-vinylboronates react smoothly with 3-chloroperbenzoic acid to give corresponding oxiranes (without cleavage of C–B bond), the latter ones are stable toward action of sodium meta-periodate or periodic acid. The results were shown on the model compound – phenylacetyl MIDA boronate. Precursor of this compound, namely, Z-2-(N-methyliminodiacetylboron)yl-1-phenylbut-2-ene was prepared in four steps, starting from common-use reagents with 32% overall yield. Thus the new approach allows acetyl MIDA boronates to be prepared just in 6 linear steps. It is remarkable, that mild and homogeneous conditions of the oxidation step permit to carry out this transformation on gram scale.

A preliminary investigation of these substances stability towards common methods of working up and purification procedures was made. It was found, that phenylacetyl MIDA boronate and preceding diol, both are stable to storage at ambient conditions (tightly closed vessel, ambient temperature) at least for one month, showing no changes in its NMR spectra. Also, these compounds are stable to extractive work up with NaHCO₃, Na₂S₂O₃ and diluted acids. Stability toward chromatography on silica, prolonged contact with water or alcohols is limited. Structures and purity of compounds in this work was established by ¹H, ¹³C – NMR and HPLC-analyses.

Keywords: acylboronates, dihydroxylation of alkenes, diol cleavage.

УДК 547.814

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).13](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).13)

Т. Шокол, канд. хим. наук, shokol_tv@univ.kiev.ua,

Н. Горбуленко, канд. хим. наук,

В. Хиля, д-р хим. наук, чл.-кор. НАН України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ 7-ГІДРОКСИ-2,8-ДИМЕТИЛ-4-ОКСО-3-ФЕНОКСИ-4Н-6-ХРОМЕНКАРБАЛЬДЕГІДУ

Розроблено метод синтезу 7-гідрокси-6-формілхромонів на основі 7-гідрокси-6-діалкіламінометилхромонів та гексаметилентетраміну за умов реакції Даффа на прикладі синтезу 7-гідрокси-2,8-диметил-4-оксо-3-фенокси-4Н-6-хромонкарбальдегіду з 6-диметиламінометил-7-гідрокси-2,8-диметил-3-фенокси-4Н-4-хроменону. Вихідний 6-диметиламінометил-7-гідрокси-2,8-диметил-3-фенокси-4Н-4-хроменон було синтезовано з 1-(2,4-дигідрокси-3-метилфеніл)-2-феноксиетанолу в три стадії: шляхом ацилювання оцтовим ангідридом в присутності триетиламіну, подальшого зняття ацетильного захисту та введення одержаного 7-гідроксихромону в реакцію Манніха з бідиметиламінометаном.

Ключові слова: 7-гідрокси-6-діалкіламінохромони, 7-гідрокси-6-формілхромони, реакція Даффа.

Орто-гідроксиформілхромони є зручними синтонами для побудови гетаренохромонів лінійної та ангулярної будови [1–6]. Реакція Даффа, що являє собою формілювання фенолів в орто-положення нагріванням з уротропіном (гексаметилентетраміном) з наступним

кислотним гідролізом проміжного іміну є основним методом синтезу 7-гідрокси-8-формілхромонів [6]. Для синтезу 7-гідрокси-6-формілхромонів також була застосована реакція Даффа [4, 7, 8], проте в цьому випадку виникають певні труднощі. Шосте положення 7-гідроксихромонів є

значно менш активним до електрофільної атаки порівняно з восьмим. Отже для одержання 7-гідрокси-6-формілхромонів необхідно використовувати 8-заміщені похідні і проводити формілювання протягом тривалого часу [4, 7, 8], проте цей метод не завжди приводить до бажаного результату. Тому зазвичай 7-гідрокси-6-формілхромони синтезують окисненням природних лінійних фурохромонів: віснагіну і келліну (рис. 1) та їх синтетичних аналогів [1–3, 9–11]. Таким чином були синтезовані похідні 7-гідрокси-6-формілхромону та флавону.

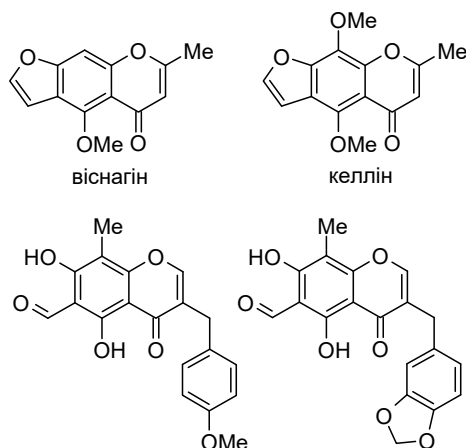


Рис. 1. Структурні формули віснагіну, келліну і 6-формілгомізофлавонів з *Ophiopodon Japonicus*

З коріння *Ophiopodon Japonicus* було виділено два гомізофлавоїди, що містять 6-формільну групу в орто-положенні до гідроксильної: 5,7-дигідрокси-3-(4-метоксибензил)-8-метил-4-оксо-4H-6-хроменкарбальдегід та 3-(1,3-бензодіоксол-5-ілметил)-5,7-дигідрокси-8-метил-4-оксо-4H-6-хроменкарбальдегід (рис. 1), перший з яких виявив помітну цитотоксичну активність проти клітин легеневої карциноми [12, 13]. Цього року в результаті поглибленого вивчення стебел *Pisonia umbellifera*, що використовується в народній китайській медицині, був виділений і досліджений на протизапальну та цитотоксичну активність 5,7,2'-тригідрокси-6-формілізофлавоїд, якому було надано назву пізонон Н [14].

3-Фенокси-аналоги 7-гідрокси-6-формілізофлавоїдів в літературі не описані.

Метою цієї роботи була розробка методу синтезу 7-гідрокси-6-формілхромонів, які є цікавими як в плані біологічної активності, так і в синтетичному плані для побудови лінійних гетаренохромонів, насамперед фуро- і піранохромонів, виходячи з відповідних основ Манніха за умов реакції Даффа. Реалізацію цього методу запропоновано на прикладі синтезу 7-гідрокси-2,8-диметил-4-оксо-3-фенокси-4H-6-хроменкарбальдегіду (1). Як вихідну сполуку використано 1-(2,4-дигідрокси-3-метилфеніл)-2-феноксиетанон (2), який вводили в реакцію гетероциклізації з оцтовим ангідридом в присутності триетиламіну (рис. 2). Таким чином був синтезований 2,8-диметил-4-оксо-3-фенокси-4H-7-хроменіл ацетат (3). В ІЧ-спектрі цієї сполуки присутні валентні коливання C=O двох карбонільних груп: ацетильної при 1756 см⁻¹ та хромоногового циклу при 1648 см⁻¹. Гідролізом ацетату 3 у кислому середовищі одержано 7-гідрокси-2,8-диметил-3-фенокси-4H-4-хроменон (4), у спектрі ЯМР ¹H якого присутні тільки два трипротонні синглети метильних груп у другому та восьмому положеннях хромоногового циклу при 2,26 і 2,39 м.ч. за відсутності синглету протонів ацетильної групи при 2,45 м.ч., характерного для ацетату 3, та з'являється слабкопольний синглет ОН групи в сьомому положенні молекули при 10,37 м.ч. Амінометилування 7-гідроксихромону 3 проводили при довготривалому кип'ятінні у діоксані з надлишком бісдиметиламінометану. Слід відзначити, що через пасивність положення 6 до електрофільної атаки, реакція не дійшла до кінця навіть за 20 год та за використання 5-тикратного надлишку бісдиметиламінометану. Після охолодження реакційної суміші був відфільтрований осад вихідного хромоногового 4, а з маточного розчину виділено амінометильну похідну 5 з виходом 48 %, що підтверджується наявністю шестипротонного синглету протонів метильної групи диметиламінометильного фрагменту при 3,80 м.ч. у спектрі ЯМР ¹H цієї сполуки. Сигнал протонів гідроксильної групи частково обмінюється з D₂O і спостерігається при 3,92 м.ч.

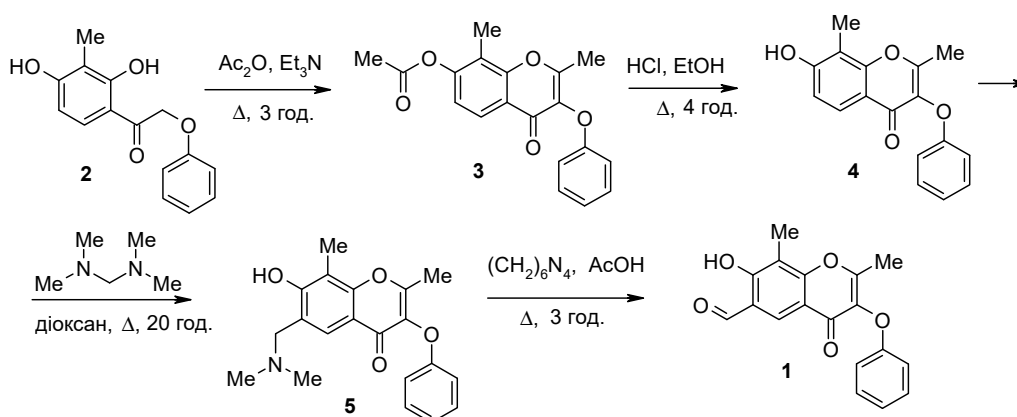


Рис. 2. Схема синтезу 7-гідрокси-2,8-диметил-4-оксо-3-фенокси-4H-6-хроменкарбальдегіду (1)

Для одержання 7-гідрокси-6-формілхромону 1 до основи Манніха 5 застосували умови реакції Даффа. Сполуку 5 нагрівали на водяній бані в оцтовій кислоті з двократним надлишком уротропіну протягом 3 год і після охолодження виливали на лід з 2 мл хлороводневої кислоти. Реакційну суміш кип'ятили 5 хв, розводили водою і після охолодження виділяли продукт 5а, у спектрі ЯМР ¹H якого присутні такі ж самі сигнали, що характерні для основи Манніха 5, проте спостерігається зміщення в слабке поле сигналів протонів 8-CH₃-групи (2,38 м.ч.),

метиленової групи диметиламінометильного фрагменту (4,48 м.ч.), протону Н-5 (8,03 м.ч.) та ОН-групи (10,56 м.ч.). Сполука 5а дає позитивну пробу Бейльштейна. Таким чином за вище згаданих умов одержати 6-формілхромон 1 не вдалося, а з реакційної суміші був виділений продукт 5а, що є гідрохлоридом основи Манніха 5.

Модифікація умов реакції, а саме проведення цієї реакції при кип'ятінні амінометильної похідної 5 з уротропіном в оцтовій кислоті з подальшим кислотним гідролізом дозволили із задовільним виходом виділити продукт 1, у

спектрі ЯМР ^1H якого відсутні сигнали диметиламінометильного угруповання. Натомість з'явився слабкополюний синглет формільної групи при 10,15 м.ч., а сигнал ОН-групи змістився до 11,57 м.ч. у слабе поле.

Таким чином, виходячи з 1-(2,4-дигідрокси-3-метилфеніл)-2-феноксietанону у три стадії був синтезований перший представник 7-гідрокси-4-оксо-3-фенокси-4Н-6-хроменкарбальдегідів. Оскільки пряме формілювання 7-гідроксихроменів по шостому положенню є проблематичним, запропоновано підхід, який передбачає одержання відповідної основи Манніха з подальшим застосуванням модифікованих умов реакції Даффа до 6-амінометильної похідної.

Експериментальна частина. Спектри ЯМР ^1H записували на спектрометрі Varian Mercury 400 (400 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$, внутрішній стандарт ТМС. ІЧ-спектри реєстрували на спектрометрі Perkin Elmer BX II в таблетках КВг. Температури плавлення вимірювали на малогабаритному столі типу Voetius з приладом для спостережень РНМК 0.5 фірми VEB Analytic.

1-(2,4-дигідрокси-3-метилфеніл)-2-феноксietанон (2) одержаний відповідно до методу [15]. Вихід 85 %. Безбарвні кристали, т. пл. 204–205°C (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J, Гц): 1,99 (3H, с, CH_3); 5,30 (2H, с, CH_2); 6,44 (1H, д, $J = 8,8$, H-5); 6,89 (3H, м, H-2', H-6', H-4'); 7,24 (2H, д, $J = 8,0$, H-3', H-5'); 7,61 (1H, д, $J = 8,8$, H-6). Знайдено, %: C 69,67; H 5,49. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Розраховано, %: C 69,76; H 5,46.

2,8-Диметил-4-оксо-3-фенокси-4Н-7-хроменіл ацетат (3). Розчин 1,43 г (5,5 ммоль) 1-(2,4-дигідрокси-3-метилфеніл)-2-феноксietанону (2) у суміші з 2,6 мл (28 ммоль) оцтового ангідриду і 3 мл (22 ммоль) триетиламіну кип'ятили протягом 3 год (контроль за ТШХ), охолоджували, виливали у 200 мл води, відфільтровували осад. Перекристалізовували з етанолу. Вихід 1,73 г (97 %). Безбарвні кристали, т. пл. 158–159°C (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J, Гц): 2,32 (3H, с, 2- CH_3); 2,38 (3H, с, 8- CH_3); 2,45 (3H, с, CH_3CO); 6,89 (2H, т, $J = 8,0$, H-2', H-6'); 6,99 (1H, т, $J = 8,0$, H-4'); 7,16 (1H, д, $J = 8,0$, H-6); 7,25 (2H, д, $J = 8,0$, H-3', H-5'); 7,93 (1H, д, $J = 8,0$, H-5). ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1756 (C=O), 1648 (C=O_{цикл}). Знайдено, %: C 70,41; H 4,90. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Розраховано, %: C 70,36; H 4,97.

7-Гідрокси-2,8-диметил-3-фенокси-4Н-4-хроменон (4). До розчину 7-ацетоксихромену 3 у 25 мл етанолу додавали 1 мл 36 % HCl і кип'ятили протягом 4 год (контроль за ТШХ), охолоджували, відфільтровували осад. Вихід 1,3 г (91 %). Безбарвні кристали, т. пл. 309–310°C (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J, Гц): 2,26 (3H, с, 2- CH_3); 2,39 (3H, с, 8- CH_3); 6,85 (2H, т, $J = 8,0$, H-2', H-6'); 6,92–6,98 (2H, м, H-6, H-4'); 7,23 (2H, д, $J = 8,0$, H-3', H-5'); 7,68 (1H, д, $J = 8,0$, H-5), 10,37 (1H, с, 7-OH). ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3429 (OH), 1622 (C=O). Знайдено, %: C 67,04; H 6,45; N 9,93. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Розраховано, %: C 67,12; H 6,34; N 9,78.

6-Диметиламінометил-7-гідрокси-2,8-диметил-3-фенокси-4Н-4-хроменон (5). До суспензії 0,46 г (1,6 ммоль) сполуки 4 в 10 мл діоксану додавали 0,44 мл (3,2 ммоль) бісдиметиламінометану і кип'ятили 20 год. Охолоджували, відфільтровували осад вихідного

хромену, що не розчинився, маточний розчин випарювали у вакуумі, залишок розтерли в етилацетаті і відфільтрували осад. Вихід 0,26 г (48 %). Безбарвні кристали, т. пл. 178–179°C (EtOAc) Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J, Гц): 2,27 (3H, с, 2- CH_3); 2,37 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2,40 (3H, с, 8- CH_3); 3,80 (2H, с, CH_2); 3,92 (1H, с, 7-OH); 6,85 (2H, т, $J = 8,0$, H-2', H-6'); 6,97 (1H, т, $J = 8,0$, H-4'); 7,25 (2H, д, $J = 8,0$, H-3', H-5'); 7,56 (1H, с, H-5). Знайдено, %: C 70,68; H 6,28; N 4,18. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Розраховано, %: C 70,78; H 6,24; N 4,13.

7-Гідрокси-2,8-диметил-4-оксо-3-фенокси-4Н-6-хроменкарбальдегід (1). Розчин 0,34 г (1 ммоль) основи Манніха 5 і 0,28 г (2 ммоль) гексаметилентетраміну в 3 мл оцтової кислоти кип'ятили впродовж 3 год. Реакційну суміш охолоджували, виливали на лід з 2 мл HCl , кип'ятили 5 хв, розбавляли 10 мл води, відфільтровували осад, що утворився. Вихід 0,11 г (35 %). Світложовті кристали, т. пл. 202–203°C (AcOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J, Гц): 2,34 (3H, с, 2- CH_3); 2,44 (3H, с, 8- CH_3); 6,91 (2H, д, $J = 8,0$, H-2', H-6'); 7,01 (1H, т, $J = 8,0$, H-4'); 7,27 (2H, т, $J = 8,0$, H-3', H-5'); 8,44 (1H, с, H-5); 10,15 (1H, с, CHO); 11,57 (1H, с, 7-OH). ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3422 (OH), 1645 (C=O). Знайдено, %: C 67,55; H 4,70. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Розраховано, %: C 69,67; H 4,55.

Гідрохлорид 6-диметиламінометил-7-гідрокси-2,8-диметил-3-фенокси-4Н-4-хроменону (5a) одержаний зі сполуки 5 при проведенні реакції за попередньою методикою при нагріванні реакційної суміші на водяній бані. Безбарвні кристали, т. пл. 229–230°C (AcOH·H₂O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J, Гц): 2,38 (3H, с, 2- CH_3); 2,41 (3H, с, 8- CH_3); 2,77 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4,48 (2H, с, CH_2); 6,87 (2H, т, $J = 8,0$, H-2', H-6'); 6,98 (1H, т, $J = 8,0$, H-4'); 7,25 (2H, д, $J = 8,0$, H-3', H-5'); 8,03 (1H, с, H-5); 10,56 (1H, с, 7-OH). ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3326 (OH), 1627 (C=O). Знайдено, %: C 64,08; H 5,88; N 3,68. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4$. Розраховано, %: C 63,91; H 5,90; N 3,73.

Список використаних джерел

1. Hishmat O.H., El-Ebrashi N.M.A., El-Naem Sh.E., Abd El Rahman A.H., Synthesis, 1982, 12, 1075–1077.
2. Gammill R.B., Nash S.A., J. Org. Chem., 1986, 51, 3116–3123.
3. Gohar A.-K. M.N., Abdel-Latif F.F., El-Katany M.S., Indian J. Chem., Sect. B, 1987, 26, 274–276.
4. Jayaprakash Rao Y., David Krupadanam G.L., Indian J. Chem., Sect. B, 2000, 39, 610–613.
5. El-Desoky E.-S.I., Al-Shihry S.S., J. Het. Chem., 2008, 45, 1855–1864.
6. Shokol T., Lozinski O., Gorbuleiko N., Khilya V., Fr.-Ukr. J. Chem., 2017, 5(2), 68–94.
7. Murti V.V.S., Seshadri T.R., Sundaresan V., Venkataramani B., Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, 1959, 50, 192–195.
8. Mohan S.B., Murti V.V.S., Indian J. Chem., Sect. B., 1982, 21, 887–888.
9. Schonberg A., Badran N., Starkowsky N.A., J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 4992–4995.
10. Schonberg A., Badran N., Starkowsky N., J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 5439–5440.
11. Ragab Y., El-Naa A., Eur. J. Med. Chem., 2014, 82, 506–510.
12. Zhu Y., Yan K., Tu G., Phytochemistry, 1987, 26, 2873–2874.
13. Zhou C.-X., Zou L., Mo J.-X., Wang X.-Y., Yang B., He Q.-J., Gan L.-S., Helv. Chim. Acta, 2013, 96, 1397–1405.
14. Liu Z., Zheng X., Wang Y., Tang M., Chen S., Zhang F., Li L., Zhang C., Sun Y., RSC Advances, 2018, 8, 16383–16391.
15. Vasil'ev S.A., Boyarchuk V.L., Luk'yanchikov M.S., Khilya V.P., Pharm. Chem. J., 1991, 25, 816–821.

Надійшла до редколегії 05.06.18

Т. Шокол, канд. хим. наук, shokol_tv@univ.kiev.ua,
Н. Горбуленко, канд. хим. наук,
В. Хилія, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ 7-ГИДРОКСИ-2,8-ДИМЕТИЛ-4-ОКСО-3-ФЕНОКСИ-4Н-6-ХРОМЕНКАРБАЛЬДЕГИДА

Разработан метод синтеза 7-гидрокси-6-формилхромонов на основе 7-гидрокси-6-диалкиламинометилхромонов и гексаметилентетрамина с использованием условий реакции Даффа на примере синтеза 7-гидрокси-2,8-диметил-4-оксо-3-фенокси-4Н-6-хроменкарбальдегида из 6-диметиламинометил-7-гидрокси-2,8-диметил-3-фенокси-4Н-4-хроменона. Исходный 6-диметиламинометил-7-гидрокси-2,8-диметил-3-фенокси-4Н-4-хроменон был синтезован из 1-(2,4-дигидрокси-3-метилфенил)-2-феноксietанона в три стадии: путем ацилирования укусным ангидридом в присутствии триэтиламина, последующего снятия ацетильной защиты и введения полученного 7-гидроксихромена в реакцию Манниха с бисдиметиламинометаном.

Ключевые слова: 7-гидрокси-6-диалкиламинохромоны, 7-гидрокси-6-формилхромоны, реакция Даффа.

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

SYNTHESIS OF 7-HYDROXY-2,8-DIMETHYL-4-OXO-3-PHENOXY-4H-6-CHROMENECARBALDEHYDE

Ortho-hydroxyformylchromones are convenient synthones for the construction of linear and angular hetarenochromones. Usually, 7-hydroxy-6-formylchromones were synthesized by oxidation of natural linear furochromones: visnagin and kellin and their synthetic analogues. The Duff reaction, which is the formylation of phenols in the ortho-position by heating with hexamethylenetetramine followed by acidic hydrolysis of intermediate imine, was also used to convert 7-hydroxychromones into 7-hydroxy-6-formylchromones, but in this case there were some difficulties because of the passivity of position 6 in 7-hydroxychromones compared to position 8 to the electrophilic attack. Thus, for the preparation of 7-hydroxy-6-formylchromones, it is necessary to use 8-substituted derivatives and to provide formylation for a long time. A method for the synthesis of 7-hydroxy-6-formylchromones based on 8-substituted 7-hydroxy-6-dialkylaminomethylchromones and hexamethylenetetramine was developed using the Duff reaction conditions. This method was demonstrated on the synthesis of 7-hydroxy-2,8-dimethyl-4-oxo-3-phenoxy-4H-6-chromenecarbalddehyde from 6-dimethylaminomethyl-7-hydroxy-2,8-dimethyl-3-phenoxy-4H-4-chromenone and hexamethylenetetramine in glacial acetic acid at reflux. It should be noted that when carrying out this reaction under heating on a water bath with subsequent hydrochloric acid hydrolysis only Mannich base hydrochloride was isolated from the reaction mixture.

The starting 6-dimethylaminomethyl-7-hydroxy-2,8-dimethyl-3-phenoxy-4H-4-chromenone was synthesized from 1-(2,4-dihydroxy-3-methylphenyl)-2-phenoxyethanone in three steps. Acylation of the latter with acetic anhydride in the presence of trimethylamine followed by condensation afforded 2,8-dimethyl-4-oxo-3-phenoxy-4H-7-chromenylacetate. Subsequent removal of acetyl protection resulted in 7-hydroxy-2,8-dimethyl-3-phenoxy-4H-4-chromenone, which on introduction into the Mannich reaction with bisdimethylaminomethane in dioxane gave rise to the desired 6-dimethylaminomethyl derivative.

Keywords: 6-dialkylaminomethyl-7-hydroxy-4H-4-chromenones, 7-hydroxy-4-oxo-4H-6-chromenecarbalddehydes, Duff reaction.

УДК 547.759.4

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).14](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).14)

С. Крикун, асп., krykun.serhii@gmail.com,

І. Левков, канд. хім. наук,

Т. Єгорова, канд. хім. наук,

З. Войтенко, д-р хім. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ОКИСНЕНОЇ ФОРМИ ДИТІЄНО-ТТФ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОКРИСТАЛІЗАЦІЇ

Показано ефективну методику для отримання кристалів окисненої форми, проаналізовано вплив розчинників, температури та підтримуючого електроліту на перебіг процесу. Показано, що сполука дитієно-ТТФ кристалізується у формі солі катіон-радикалу, на відміну від очікуваного дикатіона.

Ключові слова: електрокристалізація, тетратіофульвален, ТТФ.

Вступ. Сполуки з чітко вираженими оборотними окисно-відновними властивостями представляють інтерес у багатьох галузях науки і техніки. Одним із основних способів характеристики електронних властивостей є електрохімія [1–3], найпоширенішими методами якої є циклічна вольтаметрія, хроноамперометрія, контрольований електроліз, спектроелектрохімія та скануюча електрохімічна мікроскопія (SECM). Одним з найпотужніших інструментальних методів електрохімії є електрокристалізація, що дозволяє отримати в чистому вигляді кристали окисненої форми для подальших досліджень.

Перші експерименти у цій галузі почалися практично відразу після відкриття постійного струму, однак спочатку основною сферою використання методу була неорганічна хімія, починаючи ще з експериментів Фарадея і до промислового застосування в електропокрітті та гальванодормуванні. Перший електролітичний експеримент, внаслідок якого вдалось отримати монокристал органічної сполуки, було описано в 1971 р. [4]. За рахунок гальваностатичного окиснення аренів, таких як перилен, пірен чи азулен, в розчині ТТФ з $n\text{-Bu}_4\text{ClO}_4$ в ролі електроліту було отримано темні кристали, які за результатами елементного та рентгеноструктурного аналізу ідентифікували як солі змішаної валентності $(\text{Ar})_2\text{ClO}_4$. При цьому автор відмітив, що кристали проводять струм і тому продовжують рости на електроді. Це стало основою для розвитку нової методики отримання солей окиснених форм органічних сполук. Подальший поштовх відбувся в 1973 р. після відкриття металічної провідності [5, 6] для солі з переносом заряду, отриманої шляхом хімічного окиснення суміші донорного тетратіофульвалену (ТТФ, TTF [7, 8]) та акцепторного тетраціанохінодіметану (ТЦНХ, TCNQ [9]) з утворенням комплексу ТТФ-ТЦНХ (ТТФ-TCNQ). Як наслідок, було синтезовано різноманітні донорних молекул на базі ТТФ [10], які далі було пов'язано з ТЦНХ та тетрафтортетраціанохінодіметаном (ТЦНХ F_4) для дослідження ефектів хімічних та структурних модифікацій базової системи ТТФ-

ТЦНХ. Також була показана гальваностатична електрокристалізація чистого ТТФ у присутності різних протиіонів ($\text{X}^- = \text{NO}_3^-, \text{Br}^-, \text{HCO}_3^-, \text{BF}_4^-$) з утворенням солей із змішаною валентністю ТТФ X_n [11]. Було проілюстровано явище надпровідності ($T_c = 9 \text{ K}$) для тетраметилтетраселенофульвалену $(\text{TMTSCF})_2\text{PF}_6$ при 12 кбар і пізніше для $(\text{TMTSCF})_2\text{ClO}_4$ ($T_c = 1.2 \text{ K}$) при атмосферному тиску [12].

Структурний фрагмент ТТФ та його похідні продовжують бути актуальними завдяки використанню в галузях молекулярних напівпровідників [13–16], органічних транзисторів [17], фотовольтаїці [18] та сонячних комірок [19].

Обговорення. Одною з основних властивостей структурного фрагменту ТТФ є здатність до оборотного окиснення з утворенням спочатку катіон-радикала ТТФ $^{+\bullet}$, а потім дикатіона ТТФ $^{2+}$ (рис. 1).

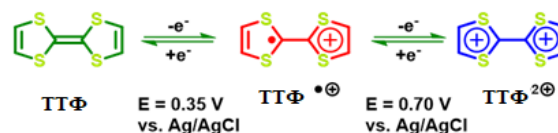


Рис. 1. Схема окиснення ТТФ

Для подальшого контролю застосовується модифікація ТТФ або шляхом введення замісників біля атомів карбону (рис. 2а), або ж утворенням так званого пророзширеного рТТФ фрагменту, коли олефіновий зв'язок замінюється іншою структурою із кратними зв'язками із збереженням спряженої будови (рис. 2в).

В попередніх роботах було продемонстровано широкий спектр використання рТТФ у молекулярній електроніці [20], яка має можливість оборотно змінювати геометрію при окисненні від вигнутої форми для нейтральної молекули до планарної форми дикатіона (рис. 3). Пізніше нашою групою було отримано самозбірні капсули з оборотним інкапсулюванням молекули-гостя та вивільненням за рахунок зміни геометрії ліганду і відповідно капсули при окисненні [21–23].

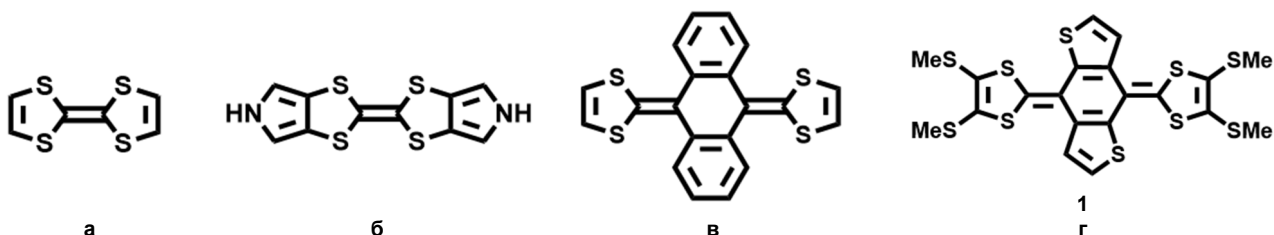


Рис. 2. ТТФ та його похідні: ТТФ (а); біс-піроло-ТТФ (б); π -розширена-ТТФ (рТТФ, exTTF) (в); дітієно-ТТФ (г)

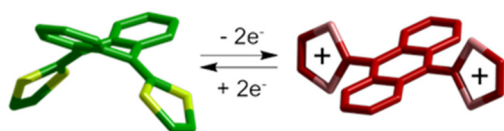


Рис. 3. Геометрія рТТФ(exTTF) у нейтральному та окисненому стані

У даній роботі ми були зацікавлені в дослідженні подальшої модифікації рТТФ фрагменту шляхом зміни структури ароматичного фрагменту в центрі сполуки. Так, для серії біс-тіазолопохідних з бензо[1,2-d:4,5-d']біс(тіазольним) ядром (BBT) [24] було розраховано та проілюстровано на модельних сполуках вплив нековалентних взаємодій S–S на стабілізацію геометрії молекули. Нам вдалось отримати рентгеноструктурні дані для нейтральної молекули, однак для підтвердження геометрії окисненої форми було застосовано метод електрокристалізації.

Основні вимоги використання даного методу полягають у використанні сполук, що при окисненні дають стабільний радикал, який далі переходить в розчин. Однак при правильному підборі таких умов, як концентрація, розчинник, температура, густина струму та протиіон, можна досягти утворення кристалів (рис. 4). Використання

стабільного постійного струму дозволяє мати гнучкий контроль за кінетикою окиснення, що, в свою чергу, відповідає концентрації окисненої форми та регулює швидкість росту кристалів. Решта вищезгаданих параметрів впливає на розчинність окисненої форми. Саме від їх вдалого поєднання залежить успіх експерименту.

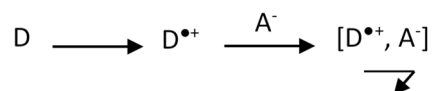


Рис. 4. Утворення солі катіон-радикалу $[D^{\bullet+}, A^-]$

Для експерименту використовується стандартна U-подібна електролітична комірка (рис. 5). Пориста скляна перегородка розділяє два відділення та не дозволяє змішуватись продуктам, що утворюються на аноді та катоді, при цьому зберігаючи електричне коло. Це дозволяє уникнути забруднення цільових кристалів домішками інших продуктів відновлення, якщо такі є. Особливо важливою є чистота комірки, тому перед кожним експериментом використовувалась баня із суміші H_2SO_4/H_2O_2 із наступною промивкою водою, метанолом, ацетоном та сушкою в печі.

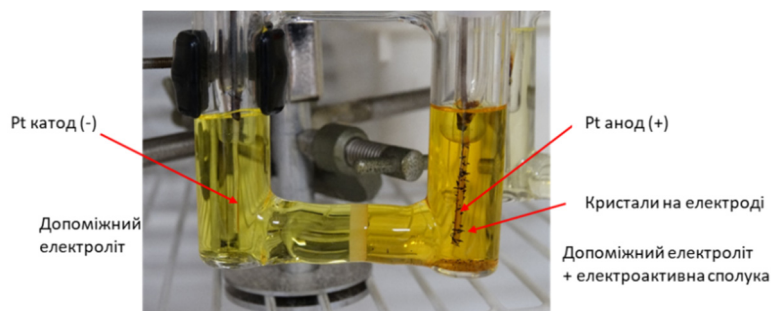


Рис. 5. Будова електрохімічної комірки

Як електроди використовується платиновий дріт діаметром 1 мм та довжиною ~2 см. Якість поверхні електроду також є надзвичайно важливою, тому перед експериментом електроди спочатку механічно поліруються наждачним папером, після чого піддаються електролізу в 1M H_2SO_4 .

Вплив параметрів експерименту. У даному розділі наведено аналіз даних літератури щодо впливу основних параметрів експерименту на ефективність методики.

Розчинник. Одна з основних вимог до розчинника – стабільність протягом експерименту. Наступною вимогою є висока розчинність вихідної сполуки та підтримуючого електроліту у поєднанні з низькою розчинністю солі окисненої форми. Використання суміші розчинників також є припустимим. Дуже важливим параметром є чистота, у більшості випадків достатньо використання розчинників високого рівня чистоти (HPLC) із наступною очисткою на основному оксиді алюмінію. Загальний об'єм розчинника становить 10–15 мл. Перед закриттям

комірки до початку експерименту обидва відділення дегазуються пропусканням аргону.

Параметри струму. Є два основних методи проведення електрокристалізації: гальваностатичний (контроль інтенсивності) та потенціостатичний (контроль потенціалу). У даній роботі використовувався гальваностатичний режим. Це дає змогу контролювати кількість електронів, перенесених на катод, і тим самим контролювати кількість катіонів, утворених на аноді. У результаті ми маємо сталу швидкість росту кристалів, що дозволяє отримати кристали кращої якості. Інтенсивність струму, як правило, дорівнює порядку μA . Можна визначити час, необхідний для повного окиснення сполуки, за наступними рівняннями:

$$Q = i \cdot t = n \cdot N \cdot F, \quad t = \frac{nNF}{i},$$

де Q – заряд (Кл), i – силу струму (А), t – час (с), n – кількість електронів, що беруть участь в електрохімічному процесі, N – кількість моль електроактивної сполуки, F – константа Фарадея.

Відповідно, чим нижче сила струму, тим повільніше ростуть кристали, що в свою чергу сприяє отриманню кристалів кращої якості. А потенціостатичний режим рідко використовується для отримання монокристалів внаслідок нестабільного темпу росту, що, у свою чергу, негативно впливає на якість кінцевих кристалів. На практиці використовується значення в 0,5–1 μA .

Концентрація. Стандартним діапазоном роботи є концентрації від $(0,1-1) \cdot 10^{-3} \text{ M}$, що дозволяє отримувати оптимальні результати без надлишкового використання вихідних речовин. Допоміжний електроліт використовується в надлишку (зазвичай 0,1 M), що забезпечує як достатню провідність розчину, так і достатню кількість протиіонів для утворення солі. При використанні більш дорогих електролітів допустимо знижувати концентрацію до 0,01 M, але це вважається менш бажаним.

Температура. Вважається одним із важливих чинників, що дозволяє контролювати швидкість кристалізації утвореної солі. Розчинність є функцією температури: чим вона вища, тим краща розчинність солі. Відповідно, зниження температури приводить до повільнішого осадження, що сприяє утворенню більш якісних кристалів. Проте не варто занадто сильно охолоджувати розчин, оскільки можуть втратити розчинність вихідні сполуки. На практиці оптимальний діапазон лежить у межах 5–

45 °C. Для підтримки сталої температури використовуються бані або термостатичні шафи.

Допоміжний електроліт. Основне завдання допоміжного електроліту полягає в забезпеченні достатньої провідності, що досягається відповідною концентрацією. Іншим, гнучкішим параметром є вплив аніона, який далі переходить в цільову сіль окисненої форми. На практиці використовується велике різноманіття допоміжних електролітів. Як катіони найчастіше використовують тетрабутил-, тетрагексиламоній або тетрафенілфосфін залежно від вибору розчинника. Вибір аніонів дуже широкий, їх зазвичай класифікують за геометрією: моноатомні (Cl^- , Br^-), плоскі (NO_3^-), тетраедричні (ClO_4^- , ReO_4^-), октаедричні (PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^-), лінійні (I_3^- , AuI_2^- , $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$), двовимірні ($\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$). Основним обмеженням є стабільність в умовах експерименту. Допоміжний електроліт очищується перекристалізацією.

Експериментальна частина. Розчинники високої чистоти (HPLC grade) тетрагідрофуран та дихлорометан додатково очищали шляхом пропускання через основний Al_2O_3 , використовували комерційні допоміжні електроліти, які додатково перекристалізовували перед експериментом. 4,8-Біс(4,5-біс(метилтіо)-1,3-дитіол-2-ілден)-4,8-дигідробензо[1,2-b:4,5-b']дитіофен отримували відповідно до літературних методів.

Таблиця 1

Експериментальні умови електрокристалізації

Розчинник	Аніон	Температура, °C	Сила струму, мкА	Результат
CH_2Cl_2	$n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$	20	0,5	Декілька кристалів, не вдалось отримати структуру
CH_2Cl_2	$n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$	20	0,5	Фіолетовий осад
CH_2Cl_2	$n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$	20	0,5	Фіолетовий осад
CH_2Cl_2	$n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$	10	0,5	Фіолетовий розчин і осад
ТГФ	$n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$	10	0,5	Темні голчасті кристали

У результаті було отримано сіль катіон-радикалу $(1^{+\bullet})\text{PF}_6^-$. При цьому варто зазначити, що продукт є відмінним від більш поширених солей дикатіона для інших сполук на основі рТТФ. Це, імовірно, зумовлено відносно швидким випаданням в осад солі катіон-радикалу та відповідним утворенням кінетичного продукту [25]. Вдалий підбір умов дозволив спостерігати утворення кристалів вже на 3 день і через 7 днів розчин був прозорим із темними голчастими кристалами на електроді.

Висновки. На основі аналізу даних літератури розроблено та випробувано низку умов для електрокристалізації. Використання помірної концентрації розчиненої речовини (порядку 10^{-3} M) дозволило оптимізувати загальну кількість речовини, необхідної для серії експериментів. Сила струму підтримувалась на рівні 0,5 μA , що дозволило поєднати ефективну швидкість росту кристалів із загальним часом експерименту в межах 1–2 тижнів. Як допоміжний електроліт було використано більш поширені тетрабутиламонієві солі з аніонами ClO_4^- та PF_6^- . Через особливості вихідної речовини вибір розчинників було обмежено дихлорометаном та тетрагідрофураном, при цьому саме останній виявився найбільш ефективним. У результаті електрокристалізації було отримано бажані кристали солі катіон-радикалу $(1^{+\bullet})\text{PF}_6^-$.

Список використаних джерел

1. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. 2nd Ed. New York ; London : Wiley-Interscience, 2000, 856 p.
2. Bond A.M. Broadening Electrochemical Horizons: Principles and Illustration of Voltammetric and Related Techniques. Oxford : Oxford University Press., 2002, 513 p.
3. Compton R.G., Laborda E., Ward K.R. Understanding voltammetry: Simulation of electrode processes. London : Imperial College Press, 2014, 249 p.
4. Chiang T.C., Reddoch A.H., Williams D.F., J. Chem. Phys., 1971, 54(5), 2051–2055.

5. Coleman L.B., Cohen M.J., Sandman D.J., Yamagishi F.G., Garito A.F., Heeger A.J., Solid State Commun., 1973, 12(11), 1125–1132.
6. Ferraris J., Cowan D.O., Walatka V., Perlstein J.H., J. Am. Chem. Soc., 1973, 95(3), 948–949.
7. Wudl F., Smith G.M., Hufnagel E.J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1970, 21, 1453–1454.
8. Wudl F., Acc. Chem. Res., 1984, 17(6), 227–232.
9. Melby L.R., Harder R.J., Hertler W.R., Mahler W., Benson R.E., Mochel W.E., J. Am. Chem. Soc., 1962, 84(17), 3374–3387.
10. Schukat G., Fanghänel E., Sulfur Rep., 1993, 14(1), 245–383.
11. Kathirgamanathan P., Mucklejohn S.A., Rosseinsky D.R., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 2, 86–87.
12. Bechgaard K., Carneiro K., Rasmussen F.B., Olsen M., Rindorf G., Jacobsen C.S., Pedersen H.J., Scott J.C., J. Am. Chem. Soc., 1981, 103(9), 2440–2442.
13. Mishra A., Bäuerle P., Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51(9), 2020–2067.
14. Zhilyaeva E.I., Torunova S.A., Shilov G.V., Flakina A.M., Yudanov E.I., Lyubovskaya R.N., Russ. Chem. Bull., 2017, 66(6), 986–990.
15. Ashoka Sahadevan S., Monni N., Abhervé A., Auban-Senzier P., Canadell E., Mercuri M.L., Avarvari N., Inorg. Chem., 2017, 56(20), 12564–12571.
16. de Caro D., Faulmann C., Valade L., Jacob K., Cormary B., Fr.-Ukr. J. Chem., 2016, 4(1), 65–75.
17. Murphy A.R., Fréchet J.M.J., Chem. Rev., 2007, 107(4), 1066–1096.
18. Lin Y., Li Y., Zhan X., Chem. Soc. Rev., 2012, 41(11), 4245–4272.
19. Zhao X., Wang M., Mater. Today Energy, 2018, 7, 208–220.
20. Brunetti F.G., Lopez J.L., Atienza C., Martin N., J. Mater. Chem., 2012, 22(10), 4188–4205.
21. Croué V., Goeb S., Szalóki G., Allain M., Sallé M., Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55(5), 1746–1750.
22. Szalóki G., Croué V., Allain M., Goeb S., Salle M., Chem. Commun., 2016, 52(65), 10012–10015.
23. Szalóki G., Croué V., Carré V., Aubriet F., Alévêque O., Levillain E., Allain M., Aragón J., Ortí E., Goeb S., Sallé M., Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56(51), 16272–16276.
24. Conboy G., Spencer H.J., Angioni E., Kanibolotsky A.L., Findlay N.J., Coles S.J., Wilson C., Pitak M.B., Risko C., Coropceanu V., Bredas J.-L., Skabara P.J., Mater. Horizons, 2016, 3(4), 333–339.
25. Yoshiro Y., Katsuhiko O., Shoji T., Kenichi I., Hiroo I., Adv. Mater., 1994, 6(4), 295–298.

Надійшла до редколегії 30.05.18

С. Крикун, асп., krykun.serhii@gmail.com,
И. Левков, канд. хим. наук,
Т. Егорова, канд. хим. наук,
З. Войтенко, д-р хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ ОКИСЛЕННОЙ ФОРМЫ ДИТИЕНО-ТТФ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Исследован эффективный метод получения кристаллов окисленной формы, проанализировано влияние на ход процесса растворителей, температуры и поддерживающего электролита. Показано, что соединение дитиено-ТТФ кристаллизуется в форме соли радикал-катиона, в отличие от ожидаемого дикатиона.

Ключевые слова: электрокристаллизация, тетратиафулвален, ТТФ.

S. Krykun, PhD Student, krykun.serhii@gmail.com,
I. Levkov, PhD,
T. Yegorova, PhD,
Z. Voitenko, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS OF THE OXIDIZED FORM OF DITHIENO-TTF BY ELECTROCRYSTALLIZATION

General principles of the electrocrystallization technique in application to organic molecules are shown, as some historical background. Based on this, we were able to rationalize main variables in the experiment which are needed in order to get crystals of the oxidized form, that are suitable for further applications such as for example single crystal x-ray diffraction analysis or conductivity measurements. The biggest impact comes from such factors as choice of solvent and supporting electrolyte, which influence directly the solubility of both the starting compound and its oxidized form. Purity of all components is also paramount. In order to avoid formation of by-products, experiment is usually performed in a sealed U-shaped electrochemical cell with a glass filter between the anodic and cathodic compartments and under inert atmosphere such as argon or nitrogen. Other parameters considered here, such as temperature of the solution and intensity of the current, help to fine-tune the result, but have less impact on whether the crystallization will occur at all. It is also critical to maintain both parameters at constant values in order to obtain high quality single crystals. Galvanostatic oxidation mode is more favourable comparing to the potentiostatic as it allows steady rate of oxidation by providing fixed intensity of the electrical current and subsequently more stable rate of crystal grows, although potentiostatic mode or alternating current can be used to grow bigger amounts when quality of the single crystal is less important. Further we used this approach to electrocrystallize previously obtained by our group dithieno-TTF, based on the exTTF scaffold. According to the literature cyclic voltammetry data, dithieno-TTF undergoes reversible single-wave two electron oxidation to form bis-cation similar to classic exTTF, but in our case only radical-cation salt was obtained in a form of shiny, dark-red, needle-like single crystals. This could be attributed to its extremely low solubility and corresponding formation of the kinetic product, which correlate well with relatively fast crystallization just within 3 days. Another possibility is a comproportionation reaction involving the starting neutral molecule and oxidized dication.

Keywords: electrocrystallization, tetrathiafulvalene, TTF.

УДК 541.64:615.272

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).15](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).15)

Л. Куницька, канд. хим. наук,
Т. Желтоножська, д-р хим. наук
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

ЗАКОНОМІРНОСТІ КИСЛОТНОГО ГІДРОЛІЗУ БЛОК-КОПОЛІМЕРІВ, ЩО МІСТЯТЬ ПОЛІАКРИЛАМІД ТА ПОЛІЕТИЛЕНОКСИД

Досліджено особливості кислотного гідролізу міцел диблок-кополімерів ПЕО-б-ПАА (ДБК) і триблок-кополімерів ПАА-б-ПЕО-б-ПАА (ТБК) у водному середовищі. Методом потенціометричного титрування розглянуто кінетичні закономірності протікання реакції кислотного гідролізу ДБК та ТБК при різній довжині ПЕО- та ПАА-блоків порівняно з поліакриламідом (ПАА). Встановлено, що процес гідролізу диблок- та триблок-кополімерів залежить від довжини ПЕО- і ПАА-ланцюгів і є більш ефективним для блок-кополімерів з більшою довжиною обох блоків.

Ключові слова: блок-кополімери, поліакриламід, поліетиленоксид, кислотний гідроліз.

Вступ. Міцели полімерів успішно замінили традиційні носії лікарських препаратів, такі як мицелярні та везикулярні структури ліпідів, неорганічні і полімерні наночастинки, нано- та мікрочастинки емульсій [1–4]. Більшість робіт в цій галузі виконувалась за межами України. Між тим, на кафедрі хімії мономерів і полімерів розроблено нові мицелярні наноконтейнери, які є продуктами самозбирання асиметричних блок-кополімерів з хімічно комплементарними блоками, що містять поліакриламід (ПАА) та поліетиленоксид (ПЕО) [5–7]. Встановлена їх висока ефективність при інкапсуляції протиракового препарату доксорубіцину [8–10].

Здійснення адресної доставки лікарських препаратів за допомогою мицелярних наноконтейнерів передбачає наявність лігандів-сахаридів в верхніх шарах гідрофільної "корони" міцел [11]. Тільки в такому випадку на поверхні клітин реалізується взаємодія лігандів з рецепторами, яка запустить механізм ендоцитозу і подальшого проникнення наноконтейнерів в середину клітин, де відбуватиметься їх біодеградація і вивільнення лікарської речовини [12]. Щоб мати ліганди-сахариди в верхніх шарах мицелярної "корони", необхідно вводити їх в гідрофільні блоки мицелотворюючих блок-кополімерів

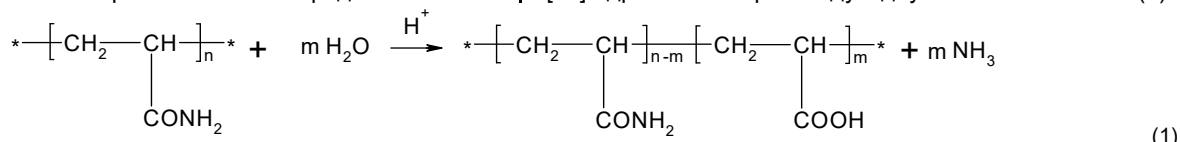
безпосередньо в ході їх синтезу, або в процесі подальшої функціоналізації синтезованих кополімерів.

Сьогодні значна увага прикута до галактози як вектору на мицелярних носіях. Рецептори, що розпізнають галактозу (азіалоглікопротеїн), містять клітини печінки та легенів, які вважаються первинним місцем знаходження метастазів пухлин [13, 14]. Найпоширенішим і доступним препаратом галактози, який випускається багатьма хімічними концернами світу, є галактозамін. Його можна легко в м'яких умовах "пришити" до тих чи інших полімерних ланцюгів, що містять активні гідроксильні, карбоксильні та амінні групи, за допомогою зшиваючого агенту карбонілдіімідазолу [15–17], який також є доступним на ринку. Таким чином, головною проблемою на шляху введення "векторів" галактози у верхні шари міцел стає створення однієї або декількох –ОН, –COOH або –NH₂ груп в кінцевих частинах гідрофільних блоків відповідних блок-кополімерів.

Для блок-кополімерів за участю ПАА існує можливість легкого перетворення активних амідних груп в карбоксильні або амінні шляхом реакцій гідролізу або амінометилування акриламідних ланок [18]. Проте, використання для створення –COOH груп реакції лужного

гідролізу не дасть необхідний результат, оскільки утворені в таких умовах карбоксилат-іони зруйнують систему Н-зв'язків між блоками ПЕО і ПАА, тобто вихідні міцелярні структури. Подібне руйнування міцелярних структур диблок- і триблок-кополімерів на основі ПЕО і поліакрилової кислоти (ПАК) спостерігали в роботі [19] при зарядженні частини карбоксильних груп на блоках ПАК.

Ідея створення активних функціональних груп у зовнішніх шарах гідрофільної міцелярної "корони" з метою введення в неї лігандів-сахаридів стала приводом для проведення часткового гідролізу диблок-кополімерів ПЕО-*b*-ПАА (ДБК) та триблок-кополімерів ПАА-*b*-ПЕО-*b*-ПАА (ТБК) в кислому середовищі, оскільки саме такі умови дозволять створити активні незаряджені –COOH



При цьому ступінь гідролізу ПАА може досягати досить високого значення. Однією з особливостей проведення кислотного гідролізу ПАА при температурах 85–110 °C [22] є поява частково або повністю нерозчинних продуктів реакції внаслідок протікання процесу імідизації, що призводить до утворення небажаних тривимірних структур [23]. Враховуючи вплив імідизації на протікання процесу кислотного гідролізу ПАА при високих температурах, ми обрали такі концентраційні та температурні умови проведення цієї реакції для блок-кополімерів, при яких утворення побічних продуктів було практично неможливе. У роботі використовували два зразки ДБК та два зразки ТБК, що мали різну довжину блоків ПЕО, одержаних за реакцією радикальної матричної блок-кополімеризації ПАА з ПЕО у присутності солей церію як

групи у верхніх шарах міцелярної "корони" без руйнування системи Н-зв'язків в ядрі міцел.

В даній роботі вперше проведено дослідження кінетики і продуктів кислотного гідролізу двох зразків ДБК та двох зразків ТБК, що мають різну довжину блоків ПЕО і ПАА, у водному середовищі в м'яких умовах.

Експериментальна частина. Реальність проведення гідролізу акриламідних ланок ПАА в кислому середовищі при підвищеній температурі широко обговорювалась в роботі [20], однак інформація щодо кислотного гідролізу блок-кополімерів, що містять поліакриламід та поліетиленоксид, відсутня. Відомо, що в присутності мінеральних та деяких органічних кислот [21] гідроліз поліакриламідів відбувається за схемою (1):

ініціатора радикального процесу за раніше наведеною методикою [24]. Методом ^1H ЯМР підтверджували хімічний склад кополімерів і визначали молекулярну масу (ММ) блоків ПАА та макромолекул в цілому. Спектри розчинів ПАА, ДБК і ТБК в D_2O ($C=10 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) записували на ЯМР спектрометрі Mercury-400 фірми "Varian" (США) при кімнатній температурі. Інтерпретацію спектрів та розрахунки ММ ПАА і блок-кополімерів проводили за відомими формулами, використовуючи співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів протонів метильних та метиленових груп ПАА, а також протонів метиленових груп ПЕО, відповідно до даних попередніх досліджень [25]. Результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри блок-кополімерів за даними ^1H ЯМР спектроскопії

Кополімер	Мп _{ПЕО} , кДа	Мп _{ПАА} ¹ , кДа	Мп _{ДБК/ТБК} ² , кДа	W _{ПЕО} ³ , %
ДБК1	2	28	30	6,7
ДБК2	5	223	228	2,2
ТБК1	6	416	422	1,42
ТБК2	35	1897	1932	1,81

¹Середньочислова ММ блоку ПАА. ²ММ триблок-кополімеру: $M_{\text{ТБК}} = M_{\text{ПЕО}} + 2 \cdot M_{\text{ПАА}}$. ³Вагова частка ПЕО у кополімерах.

Отримані зразки ДБК, ТБК, а також зразок ПАА з $M_n=117 \text{ кДа}$, що використовували для порівняння, модифікували шляхом кислотного гідролізу амідних груп при $\text{pH}=3$, $T=50^\circ\text{C}$ та концентрації полімерів $C=10 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$. Необхідного значення pH у вихідних розчинах блок-кополімерів досягали додаванням певної кількості 0,2 М НСІ. Умови реакції та співвідношення реагентів підбирали таким чином, щоб досягти відносно невеликого ступеню перетворення амідних груп (до 5 %).

З метою встановлення кінетичних закономірностей реакції гідролізу ДБК та ТБК відбирали певний об'єм розчину модифікованих зразків через 10, 20, 60, 120, 180 та 240 хв від початку реакції, переосаджували ацетоном, розчиняли у деіонізованій воді і визначали кількість гідролізованих акриламідних ланок методом потенціометричного титрування шляхом розрахунку кривих поглинання гідроксил-іонів (залежності величини поглинання гідроксил-іонів $\sigma_{\text{ОН}^-}$ від pH) для модифікованих зразків та індивідуального ПАА. Титрування проводили при температурі $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ у термостатованій комірці за умов перемішування розчину ДБК, ТБК або ПАА магнітною мішалкою та постійного пропускання потоку аргону. Як титрант використовували 0,2 М розчин NaOH. Кожна наступна порція титранту додавалась через 2 хв, що були необхідні для встановлення рівноваги

в системі. Е.р.с. комірки (скляний і хлорсрібний електроди) вимірювали на pH-метрі П-215 (Білорусь). Значення е.р.с. переводили в одиниці pH аналітичним способом за коефіцієнтами калібрувальної прямої, яку отримували за стандартними буферними розчинами. Точність визначення pH становила 0,02 одиниці. В аналогічних умовах титрували деіонізовану воду ("холостий розчин"). За результатами титрування ДБК, ТБК, ПАА та деіонізованої води лугом розраховували величину поглинання гідроксил-іонів ($\sigma_{\text{ОН}^-}$) за формулою (1):

$$\sigma_{\text{ОН}^-} = \frac{C}{g} (1 - 10^{\text{pH} - \text{pH}_0}) \quad (1)$$

де C – концентрація добавленого титранту з урахуванням його розведення при титруванні, $\text{ммоль}\cdot(100 \text{ см}^3)^{-1}$; g – концентрація блок-кополімеру, $\text{г}\cdot(100 \text{ см}^3)^{-1}$; pH – значення від'ємного логарифму концентрації протонів в розчині кополімеру при певних значеннях C ; pH_0 – аналогічні значення в "холостому розчині" за тих самих значень C .

Оскільки гранична величина поглинання відповідала загальній кількості перетворених амідних груп, за формулою (2) визначали ступінь гідролізу акриламідних ланок А:

$$A = \frac{\sigma_{\text{гр}} \times 10^{-3}}{n_{\text{ПАА}}} \times 100\% \quad (2)$$

де $\sigma_{\text{гр}}$ – гранична величина поглинання гідроксил-іонів (при $\text{pH} \sim 9-10$), $\text{мг-екв}\cdot\text{г}^{-1}$, $\rho_{\text{ПAA}}$ – кількість ланок ПAA у вихідному зразку ДБК або ТБК, $\text{осн-моль}\cdot\text{г}^{-1}$.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 наведено дані титрування, одержані шляхом розрахунку кривих поглинання гідроксил-іонів (залежності величини поглинання гідроксил-іонів σ_{OH^-} від pH) для модифікованих зразків ДБК, ТБК та індивідуального ПAA.

Як показали розрахунки (табл. 2 та рис. 2), у продуктах реакції вже через 20 хв досягався майже незмінний ступень гідролізу А, який становив 1-2 %. Цей ефект можна вважати закономірним, оскільки умови реакції підбирали таким чином, щоб досягти невеликого (до 5 %) ступеня перетворення амідних груп. Цікавим виявився той факт, що серед зразків диблок-кополімерів, так саме як і триблок-кополімерів, при температурі проведення

реакції 50°C більш активно піддаються гідролізу такі, які мають більш довгі ПEO та ПAA блоки, тобто ДБК2 та ТБК2, відповідно. Це явище може бути пов'язане з особливостями процесів міцелоутворення, що відбуваються в розчинах блок-кополімерів. Наприклад, міцелярні структури ДБК2 і ТБК2 є більш стабільними, оскільки мають розвинуте гідрофобне ядро, утворене ділянками взаємодії довгих ПAA та ПEO блоків, та велику корону, утворену нез'язаними сегментами ПAA. В такому випадку амідні групи ПAA в "короні" міцел є більш доступними для агента гідролізу, в результаті чого реакція відбувається активніше та досягає більшого ступеню перетворення. Зразки ДБК1 та ТБК1, що містять відносно короткі блоки ПEO та ПAA, утворюють міцелярні структури з менш розвинутим "ядром" і малою "короною", яка, очевидно, не забезпечує достатню концентрацію акриламідних ланок, тому реакція гідролізу в них відбувається повільніше.

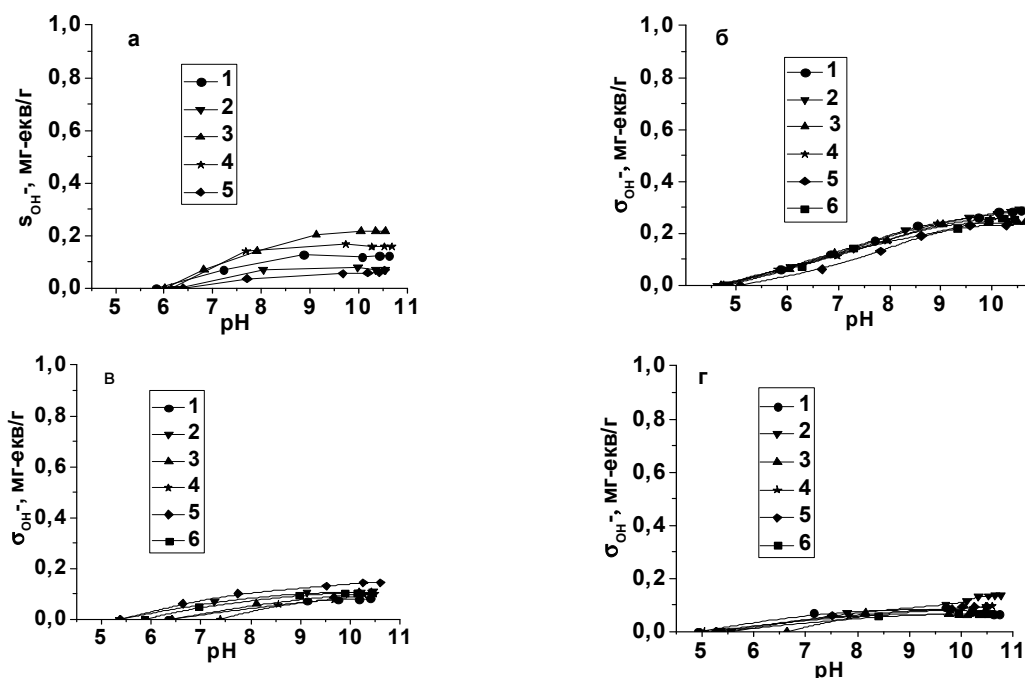


Рис. 1. Залежності величини поглинання гідроксил-іонів від pH для ДБК1 (а), ДБК2 (б), ТБК1 (в) та ТБК2 (г), модифікованих протягом 10 (1), 20 (2), 60 (3), 120 (4), 180 (5) та 240 (6) хв, $T=25^\circ\text{C}$

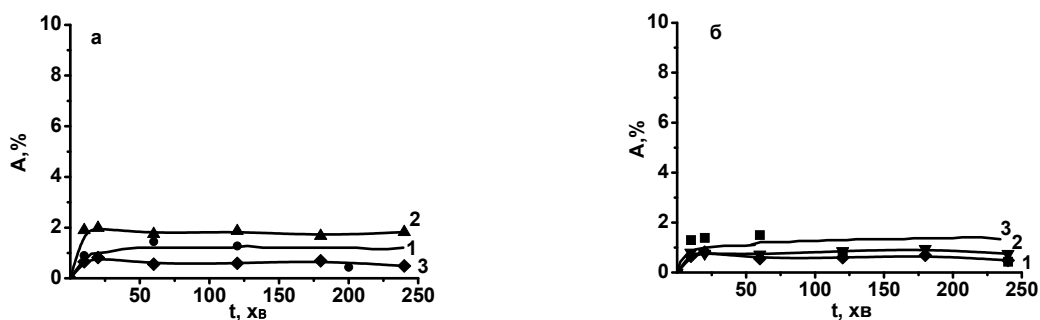


Рис. 2. Зміна ступеню гідролізу в часі для (а) ДБК1 (1), ДБК2 (2), ПAA (3) та (б) ТБК1 (1), ТБК2 (2), ПAA (3), $T=20^\circ\text{C}$

Кінетичні параметри реакції гідролізу ДБК та ТБК при $T=50^\circ\text{C}$

Кополімер	$V_{\text{гидр}} \cdot 10^5$ ¹⁾ , $\text{осн-моль}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$	$A_{\text{гр}}^{2)}$, %
ПAA	0,12	1,4
ДБК1	0,14	1,7
ДБК2	0,17	2,0
ТБК1	6,33	0,7
ТБК2	6,79	0,8

1) Швидкість реакції гідролізу; 2) Ступінь гідролізу.

Слід відзначити, що гідроліз ДБК в цілому відбувається інтенсивніше, ніж ТБК і досягє більшого ступеню перетворення. Значну роль в цьому відіграє, на наш погляд, різна будова мицелярних структур. Безперечно, що макромолекули ТБК утворюють більш складні мицелярні структури, ніж ДБК. При цьому виникають стеричні ускладнення, які не можуть не впливати на кінетику полімераналогічних перетворень в ланцюгах ПАА.

Висновки. В результаті проведеної роботи вперше знайдено умови одержання модифікованих кополімерів поліакриламід та поліетиленоксиду шляхом реакції кислотного гідролізу акриламідних ланок із малим ступенем перетворення (до 2 %). Показано, що реакції кислотного гідролізу диблок- та триблок-кополімерів на основі поліакриламід та поліетиленоксиду типу ПЕО-*b*-ПАА та ПАА-*b*-ПЕО-*b*-ПАА при температурі 50°C відбуваються досить швидко, і протягом першої години встановлюється хімічна рівновага. Встановлено, що процес гідролізу диблок- та триблок-кополімерів при температурі 50°C залежить від довжини ПЕО блоку і є більш ефективним для блок-кополімерів з більшою його довжиною. Одержані результати можуть бути корисними при опрацюванні загальної методології функціоналізації диблок- та триблок-кополімерів поліакриламід та поліетиленоксиду для адресної доставки ліків в мицелярних наноконтейнерах.

Список використаних джерел

1. Attia Z.Y., Ong J.L., Hedrick P.P., Lee P.L., Ee R., Hammond P.T., Yang Y.-Y., Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2011, 16, 182–194.
2. Osada K., Christie R.J., Kataoka K., J. Royal Soc. Interface, 2009, 6, S325–S339.
3. Dane K.Y., Nembrini C., Tomei A.A., Eby J.K., O'Neil C.P., Velluto D., Swartz M.A., Inverardi L., Hubbell J.A., J. Control. Release, 2011, 156, 154–160.
4. Zhang Q., Ko N.R., Oh J.K., Chem. Commun., 2012, 48, 7542–7552.
5. Zheltonozhskaya T., Permyakova N., Momot L. In: Hydrogen-bonded interpolymer complexes: formation, structure and applications. Eds. V. Khutoryanskiy, G. Staikos. World Scientific Publ. Co., 2009, Chapter 5, 85–153.
6. Zheltonozhskaya T.B., Partsevskaya S.V., Klymchuk D.O., J. Proc. Int. Conf. "Nanomaterials: Application and Properties", 2012, 1(1), 01PCN05.
7. Permyakova N., Zheltonozhskaya T., Revko O., Grischenko L., Macromol. Symp., 2012, 317–318(1), 63–74.
8. Zheltonozhskaya T., Nedashkovskaya V., Khutoryanskiy V., Gomza Yu., Fedorchuk S., Klepko V., Partsevskaya S., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2011, 536, 380–391.
9. Zheltonozhskaya T.B., Maksin V.I., Kaplunenko V.G., Revko O.V., J. Proc. Int. Conf. "Nanomaterials: Application and Properties", 2012, 1(1), 01PCN37.
10. Kunitskaya L., Aleinichenko V., Khayetsky I., Berkova S., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2011, 536, 398–404.
11. Freichels H., Jérôme R., Jérôme C., Carbohydr. Polym., 2011, 86, 1093–1106.
12. Torchilin V.P. Pharm. Res., 2007, 24, 1–16.
13. Ashwell G., Harford J., Annu. Rev. Biochem., 1982, 51, 531–554.
14. Zhang H.L., Ma Y., Sun X.L., Med. Res. Rev., 2010, 30, 270–289.
15. Ho J., Al-Deen F.M.N., Al-Abboodi A., Selomulya C., Xiang S.D., Plebanski M., Forde G.M., Colloids Surf. B: Biointerfaces, 2011, 83, 83–90.
16. Wu D-Q, Oiu F., Jiang X-J., Zhang X-Z., Zhuo R-X., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2009, 1(2), 319–327.
17. Oiu F., Feng J., Wu D-Q, Zhang X-Z., Zhuo R-X., Eur. Polym. J., 2009, 45, 1024–1031.
18. Kunitskaya L.R., Zheltonozhskaya T.B., Permyakova N.M., Stoika R.S., Boiko N.M., Shlyakhtina Ye.A., J. Proc. Int. Conf. "Nanomaterials: Application and Properties", 2012, 2, 02NNBM10.
19. Permyakova N., Zheltonozhskaya T., Ignatovskaya M., Maksin V., Iakubchak O., Klymchuk D., Colloid Polym. Sci., 2018, 296, 295–307.
20. Полиакриламид / Л.И. Абрамова, Т.А. Байбурдов, Е.П. Григорян и др. – Москва: Химия, 1992. – 192 с.
21. Abramova L.I., Baidurov T.A., Grigorian E.P., Zilberman E.N., Kurenkov V.F., Myagchenkov V.A. Polyacrylamide. Moscow: Khimiya, 1992, 192 p. (In Russian)
22. MacWilliams D.C. Functional monomers acrylamide and other alpha, beta unsaturated amides. Eds. R.H. Vacum, E.B. Nyquist. New York: Marcel Dekker, 1973, 1, 1–197.
23. Moens J., Smets G., J. Polym. Sci., 1957, 23 (4), 931–948.
24. Kunitskaya L., Zheltonozhskaya T., Berkova S., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2008, 497, 282–291.
25. Zheltonozhskaya T., Partsevskaya S., Fedorchuk S., Klymchuk D., Gomza Yu., Permyakova N., Kunitskaya L., Eur. Polym. J., 2013, 49(2), 405–418.

Надійшла до редколегії 12.10.18

Л. Куницкая, канд. хим. наук,

Т. Желтоножская, д-р хим. наук

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАКРИЛАМИД И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД

*Исследованы особенности кислотного гидролиза мицелл диблок-сополимеров ПЕО-*b*-ПАА (ДБК) и триблок-сополимеров ПАА-*b*-ПЕО-*b*-ПАА (ТБК) в водной среде. Методом потенциометрического титрования изучены кинетические закономерности протекания реакции кислотного гидролиза ДБК и ТБК, содержащих ПЕО- и ПАА-блоки разной длины. Установлено, что процесс гидролиза диблок- и триблок-сополимеров зависит от длины ПЕО- и ПАА-цепей и проходит более интенсивно в случае блок-сополимеров, которые имеют в своем составе блоки большей длины.*

Ключевые слова: блок-сополимеры, полиакриламид, полиетиленоксид, кислотный гидролиз.

L. Kunitskaya, PhD,

T. Zheltonozhskaya, Dr. Sci.

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

BEHAVIOR OF ACID HYDROLYSIS IN BLOCK COPOLYMERS COMPRISING POLYACRYLAMIDE AND POLY(ETHYLENE OXIDE)

*Polymeric micelles self-assembled from amphiphilic block copolymers have been intensively investigated as nano-carrier systems for tumor-targeted drug delivery. Diblock copolymers PEO-*b*-PAAm (DBC) and triblock copolymers PAAm-*b*-PEO-*b*-PAAm (TBC) contained biocompatible chemically complementary polyacrylamide and poly(ethylene oxide) formed micellar structures in aqueous solutions which have hydrophobic complex "core" formed by the hydrogen-bonded PEO/PAAm chains and hydrophilic "corona" of the surplus segments of PAAm blocks. The ability of DBCs and TBCs to bind the anticancer drug doxorubicin was established. This opened the new prospects for using such copolymers as nanocontainers for toxic and poorly soluble drugs. Successful implementation of DBC and TBC micelles for drug delivery requires the presence a special vectors, particularly galactose, in the micellar "corona". 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 galactose vectors into DBC or TBC micelles, the corona forming PAA blocks have to contain the corresponding active groups, such as –OH, –COO[–], –NH₂. Therefore, the methods of DBCs (TBCs) functionalization are particularly important since it allows to input the necessary saccharides and also to expand the applications of micellar nanocarriers to encapsulate and delivery of both the drug substances and genetic materials. In the present work, the polymer-analogous conversion of DBCs and TBCs by the acid hydrolysis of PAAm blocks at 50°C was studied. Kinetic investigations of the hydrolysis reaction of DBCs (TBCs) in comparison with pure PAAm were performed by potentiometric titration. It was established that the process of acid hydrolysis of diblock- and triblock copolymers depends on the blocks length and occurs more intensive in the block copolymers which have longest PEO and PAA chains. The reasons for this phenomenon are discussed. The fact is that hydrolysis of DBCs samples develops efficiently in comparison with TBCs ones attributed to the steric obstacles which appears in TBCs micelles because of their more complicated structure.*

Keywords: block copolymers, polyacrylamide, polyethylenoxide, acid hydrolysis.

УДК 541.64

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).16](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).16)

Н. Юхименко, канд. хім. наук, yukhimenko.n@gmail.com,
О. Харченко, канд. хім. наук,
В. Смокал, канд. хім. наук,
О. Колендо, д-р хім. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОСТАБІЛІЗУЮЧОЇ ДІЇ НА ПОЛІСТИРОЛ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ АУРОНУ

Синтезовано 6-гідрокси- і 4'-гідроксиаурон реакцією конденсації 6-гідроксибензофуран-3-ону з бензальдегідом та бензофуран-3-ону з 4-гідроксибензальдегідом. Їхнім ацилюванням хлорангідридом метакрилової кислоти одержано метакрилові мономери – (2Z)-2-бензиліден-6-метакрилокси-1-бензофуран-3(2H)-он та новий 4-[(Z)-(3-оксо-1-бензофуран-2-(3H)іліден)метил]феніл-2-метилакрилат для створення полімерів спеціального призначення. Будову синтезованих сполук доведено спектральними методами. Досліджено внутрішньомолекулярну стабілізуючу дію похідних аурону на деструкцію полістиролу. Встановлено, що досліджені добавки при ковалентному введенні в полістирол інгібують процес його деструкції.

Ключові слова: 6-гідроксиаурон, 4'-гідроксиаурон, метакрилові мономери, термостабілізація.

Вступ. Постійне підвищення вимог до експлуатаційних характеристик полімерних матеріалів, їх економічності та екологічної нешкідливості ставить завдання збільшення їхньої стійкості до дії зовнішніх чинників: високих температур, кисню, світла, озону, радіації та ін. Питання про термостабільність полімерів та пошуки шляхів її підвищення виникає на кожній стадії існування полімерних матеріалів – при їх виробництві та зберіганні, при переробці у вироби та подальшому використанні [1]. Дослідження в галузі старіння та стабілізації полістиролу (ПС), який широко застосовується в різних сферах промисловості, є актуальним і має практичне спрямування на пошук нових ефективних та відносно недорогих стабілізаторів.

Природний підклас флавоноїдів – 2-бензиліденбензофуран-3-(2H)-они або аурони та їх синтетичні аналоги виявляють високий терапевтичний ефект [2, 3]. В рослинах вони відіграють роль пігментів [4] та фітоалексинів, що виробляються у відповідь на інфекцію патогенів, забезпечуючи захист від бактеріальних та грибкових збудників.

Досліджено, що синтетично отримані аурони мають Z-конфігурацію екзоциклічного подвійного зв'язку і здатні до фотоізомеризації у відповідні E-ізомери при їх УФ-опроміненні [5], що може знайти застосування в оптоелектроніці. Цікавість до ауронів різнобічна: з одного боку одержання нових синтетичних похідних, що мають біологічну активність, з іншого – їх мономери для можливого застосування в оптоелектроніці та як можливі внутрішньомолекулярні інгібітори процесу деструкції полістиролу.

Експериментальна частина. Спектри ЯМР ^1H записано на спектрометрі Varian Mercury 400 (400 МГц) у $\text{DMSO}-d_6$, внутрішній стандарт ТМС. Температури топлення речовин виміряні на малогабаритному столі типу Boetius з приладом для спостережень РНМК 0.5 фірми VEB Analytic.

Термогравіметричні дослідження одержаних полімерних зразків проведено за допомогою синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H. Зразки нагрівали на повітрі зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ від кімнатної температури до 600°C . Як стандартний матеріал для порівняння використовувався $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наважки полімерів становили 2–5 мг. Для кожного зразка одночасно реєстрували втрату маси і швидкість втрати маси та будували ТГ та ДТГ криві. З експериментальних даних визначали температуру початку ($T_{\text{поч.}}$) та кінця ($T_{\text{кін.}}$) процесу деструкції, температуру максимальної швидкості процесу за максимумом на кривій ДТГ ($T_{\text{макс.}}$) і температури, яким відповідають різні втрати маси зразками ($T_{10\%}$, $T_{20\%}$ та $T_{40\%}$).

(2Z)-2-бензиліден-6-гідрокси-1-бензофуран-3(2H)-он (1a). Синтез проводили відповідно до методики, наведеної у [6]. Жовта кристалічна речовина. $T_{\text{пл}}$ $259\text{--}260^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ , 6,68 (3H, m, 5, 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-бензиліден-6-метакрилокси-1-бензофуран-3(2H)-он (1b). Синтез проводили відповідно до методики, наведеної у [6]. Світло-жовті кристали з $T_{\text{пл}} = 129^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ , 2,07 (3H, s, CH_3); 5,90 (s, $-\text{C}=\text{CH}$ (cis)); 6,36 (s, $-\text{C}=\text{CH}$ (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, $-\text{C}=\text{CH}$); 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').

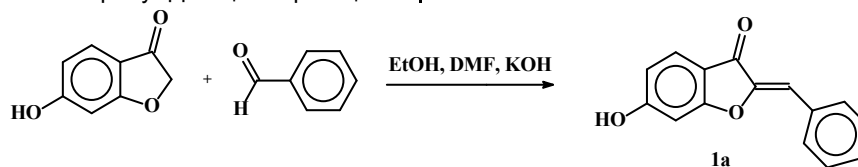
(2Z)-2-(4-гідроксибензиліден)-1-бензофуран-3(2H)-он (2a). До 2 г (15 ммоль) 3-(2H)-бензофуранону в 75 мл дихлорметану, додають 2,2 г (18 ммоль) 4-гідроксибензальдегіду та 8,1 г (75 ммоль) оксиду алюмінію при 20°C та постійному перемішуванні. Через 12 год з реакційної суміші відфільтровують сіль алюмінію, а розчин упарюють у вакуумі. Осад, що утворився відфільтровують. Перекристалізацію проводять з ізопропанолом. Жовті кристали з $T_{\text{пл}} = 255^\circ\text{C}$. Вихід: 76 %. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ , м.ч.: 6,85 синглет (2H); 6,9 синглет (1H); 7,25 триплет (1H); 7,5 дублет (1H); 7,75 мультиплет (2H); 7,85 дублет (2H).

4-[(Z)-(3-оксо-1-бензофуран-2-(3H)іліден)метил]феніл-2-метилакрилат (2b). До розчину (6,30 ммоль) (2Z)-2-(4-гідроксибензиліден)-1-бензофуран-3(2H)-ону (2a) в 10 мл диметилформаміду, додають 1,28 мл (12,67 ммоль) триетиламіну та, краплями, 0,66 мл (6,31 ммоль) хлорангідриду метакрилової кислоти при 0°C та постійному перемішуванні. Через 4 год реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують, промивають водою та сушать. Перекристалізацію проводять з суміші толуол:гексан (1:2). Вихід 97 %. Світло-жовті кристали з $T_{\text{пл}} = 129^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ , 2,0 (3H, s, CH_3); 5,9 (s, $-\text{C}=\text{CH}$ (cis)); 6,3 (s, $-\text{C}=\text{CH}$ (trans)); 7,0 м.ч. (1H, s); 7,35 (3H, m, H-5,6,7); 7,55 (1H, d, H-4); 7,0 (1H, d); 7,8 (2H, d, H-3', 5'); 8,05 (2H, d, H-2', 6').

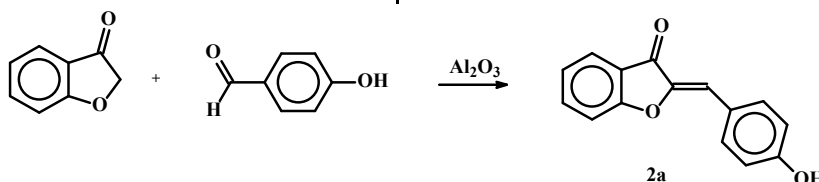
Методика синтезу ПС і його модифікованих зразків. ПС та його модифіковані зразки одержано радикальною термоініційованою полімеризацією. Для цього в колбу на 100 мл з ефективним зворотнім холодильником поміщали 50 мл етилацетату і 3 мл (0,0262 моль) свіжо-перегнаного стиролу та 1 %, від загальної маси мономерів, ініціатору – азо-біс-ізобутиронітрилу (АІБН). У випадку модифікованих зразків, додавали 3 % моль модифікатора. Після повного розчинення компонентів вміст колби кип'ятили протягом 16 год. Реакційну суміш упарювали до 25 мл загального об'єму, охолоджували до кімнатної температури і висаджували в 50 мл етанолу. Полімер відфільтровували та очищали подвійним переосадженням з етилацетату в етанол та висушували до постійної маси у вакуумі. Вихід становив 30 ± 2 %.

Результати дослідження та їх обговорення. Метою роботи був синтез метакрилових мономерів на основі аурону та дослідження стабілізуючої дії похідних аурону на деструкцію полістиролу. Для цього реакцією

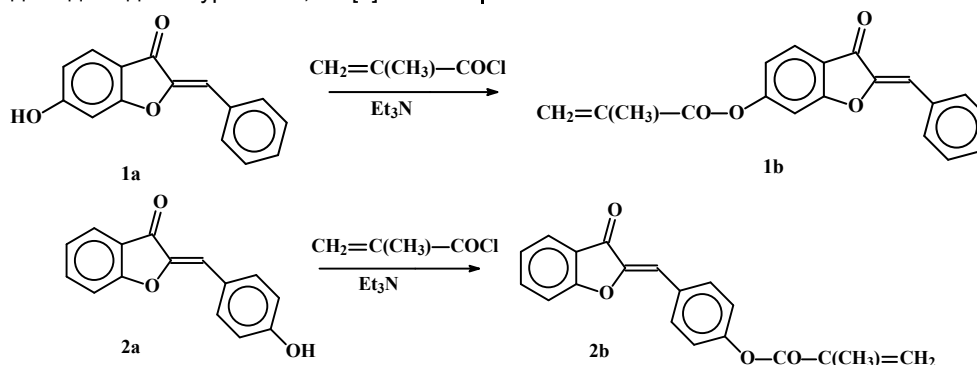
конденсації 6-гідроксибензофуран-3-ону з бензальдегідом в суміші етанолу, ДМФА та розчину лугу одержано 6-гідроксиаурон **1a** [6]:



За реакцією конденсації бензофуран-3-ону з п-гідроксибензальдегідом на оксиді алюмінію одержано другий вихідний 4'-гідроксиаурон **2a**:



Далі, ацилюванням гідроксипохідних **1a** та **1b** хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетаноламіну як акцептора HCl при охолодженні одержано метакрилові похідні відповідних ауронів **2a**, **2b** [6]:



Будову одержаних сполук доведено за даними ПМР-спектроскопії. Нові метакрилові похідні являють собою не глибоко забарвлені кристалічні мономери з досить високими температурами топлення та стійкі при збереженні на повітрі. Полістирол та його модифіковані зразки було одержано радикальною термоініційованою (ініціатор – азо-біс-ізобутиронітрил) полімеризацією при температурі 78°C (час полімеризації 16 год) в етилацетаті.

Попередні дослідження молекулярної маси модифікованих зразків ПС імідофенілметакрилатами показали, що введення 1–7 % додатків майже не впливає на молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл ПС, а полідисперсність модифікованих зразків залишається близькою до немодифікованих і становить $1,02 \pm 0,01$ [7].

Деструкцію модифікованого полістиролу вивчали за допомогою дериватографічних вимірів. На рис. 1 наведено термогравіметричні (ТГ) криві деструкції полістиролу, одержаного за умов кополімеризації, промислового Швейцарського полістиролу марки (Styron) та полістиролу, модифікованого добавками 4'-метакрилоксиаурону та 6-метакрилоксиаурону при введенні 3 % моль.

Видно (рис. 1а та 1б), що термоокиснювальна деструкція ПС та його модифікованих зразків відбувається в дві стадії: I стадія при $250\text{--}430^\circ\text{C}$ та II стадія при більш високих температурах ($370\text{--}550^\circ\text{C}$). I стадія термоокиснювальної деструкції ПС супроводжується окисненням полімеру та його деполімеризацією.

Особливих відмінностей в характері кривих ТГА для ПС і модифікованих зразків немає, але останні стійкіші до термоокиснювальної деструкції за рахунок зниження

її інтенсивності в області температур від 300 до 400°C (див. криві ТГ і ДТГ) і підвищення температури максимальної швидкості розкладання на цій стадії на 13 та 38°C (криві ДТГ).

Як видно з рис. 1, застосовані добавки 4'-метакрилоксиаурону **2b** та 6-метакрилоксиаурону **1b** не змінюють характер термоокиснювальної деструкції ПС, але по-різному впливають на характеристичні температури процесу: температури T_{10} , T_{20} і T_{40} %, та температуру максимальної швидкості процесу деструкції – $T_{\text{макс}}$ (табл. 1). Деструкція всіх зразків починається при однаковій температурі, але модифікованих спочатку відбувається трохи повільніше. Після втрати 10 % маси швидкість деструкції зразка модифікованого добавкою 4'-метакрилоксиаурону стає трохи меншою, ніж для інших (значення ΔT збільшуються від T_{10} % до T_{40} %), а для зразка, модифікованого добавкою 6-метакрилоксиаурону після досягнення 20 % втрати маси значення ΔT від T_{20} % до T_{40} % майже не змінюється. Уцілому полістирол, модифікований добавками 4'-метакрилоксиаурону та 6-метакрилоксиаурону, виявився термостабільнішим, ніж лабораторний немодифікований та промисловий зразок ПС марки STYRON. Так, T_{10} % модифікованих зразків перевищує відповідну для ПС марки STYRON на $14\text{--}34^\circ\text{C}$, причому додаток з метакрильною групою в 6 положенні аурону виявився набагато ефективнішим, ніж з метакрильною групою в 4'-му положенні. Тобто останній додаток можна пропонувати для практичного використання при створенні термостабілізованого ПС.

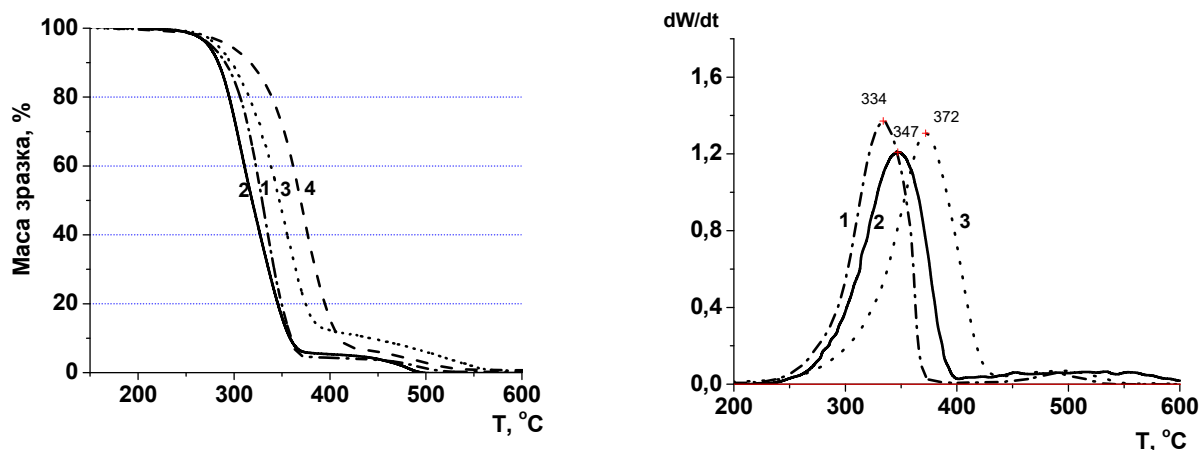


Рис. 1. Фрагменти ТГ (а) та ДТГ (б) кривих деградації в атмосфері повітря ПС – (1), промисловий полістирол Styron (Швейцарія) – (2), ПС-1b – (3), ПС- 2b – (4), при введенні 3 % моль додатка

Таблиця 1

Характеристичні температури деградації зразків полістиролу

Зразок	T ₁₀ %, °C	ΔT ₁₀ %, °C	T ₂₀ %, °C	ΔT ₂₀ %, °C	T ₄₀ %, °C	ΔT ₄₀ %, °C	T _{макс.} °C	ΔT _{макс.} °C
ПС	290	0	307	0	323	0	334	0
ПС-4'-метакрилоксиаурон	297	7	315	8	339	16	347	13
ПС-6-метакрилоксиаурон	317	27	339	32	361	38	372	38

* – різниця між значеннями відповідних характеристичних температур для зразків, що містять додаток, і немодифікованого ПС.

Висновки. У результаті проведеної роботи реакцією конденсації бензофуран-3-ону з 4-гідроксибензальдегідом синтезовано 4'-гідроксиаурон, ацилюванням якого хлорангідридом метакрилової кислоти одержано новий метакриловий мономер – 4-[(Z)-(3-оксо-1-бензофуран-2-(3H)іліден)метил]феніл-2-метилакрилат. Дослідження внутрішньомолекулярної термостабілізуючої дії нового мономера на деградацію полістиролу проведено в порівнянні з синтезованим нами раніше ізомерним (2Z)-2-бензиліден-6-метакрилокси-1-бензофуран-3(2H)-оном. Встановлено, що досліджені добавки при ковалентному введенні в полістирол інгібують процес його деградації, причому додаток з метакриловою групою в 6 положенні аурону виявився набагато ефективнішим, ніж з метакриловою групою в 4'-му положенні. Тобто останній додаток можна пропонувати для практичного використання при створенні термостабілізованого ПС.

Список використаних джерел

1. Iepishkina Iu., Iukhymenko N., Kolendo A., Demchenko O., Shyichuk A., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2008, 486, 340/[1382]-347/[1389].
2. Запрометов М. Н. Основы биохимии фенольных соединений / М.Н. Запрометов. – М.: Высш. шк., 1974. – 211 с.
3. Zaprometov M. N. Fundamentals of the biochemistry of phenolic compounds. Moscow: Vysshaya shkola, 1974, 211 p. (In Russian).
4. Haudecoeur R., Boumendjel A., Curr. Med. Chem., 2012, 19, 2861–2875.
5. Ono E., Fukuchi-Mizutani M., Nakamura N., Fukui Y., Yonekura-Sakakibara K., Yamaguchi M., Nakayama T., Tanaka T., Kusumi T., Tanaka Y., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2006, 103, 11075–11080.
6. Brady B. A., Kennedy J. A., O'Sullivan W. I., Tetrahedron, 1973, 29, 359–362.
7. Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо О. // Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка, 2016. – Вип. 1(52). – С. 80–83.
8. Harchenko O., Smokal V., Krupka O., Kolendo O., Visnyk Kyiv's'kogo natsional'nogo universitetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimii, 2016, 1(52), 80–83.
9. Епишкина Ю.С. / Ю.С. Епишкина, Н.Н. Юхименко, А.Ю. Колендо и др. // Вопросы химии и химической технологии, 2007. – Т. 8(3). – С. 96–100.
10. Epishkina Yu.S., Yukhymenko N.N., Kolendo A.Yu., Shyichuk A.V., Demchenko O.V. Voprosy himii i himicheskoy tehnologii, 2007, 8(3), 96–100.

Надійшла до редколегії 18.10.18

Н. Юхименко, канд. хим. наук, yukhimenko.n@gmail.com,
О. Харченко, канд. хим. наук,
В. Смокал, канд. хим. наук,
А. Колендо, д-р хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НА ПОЛИСТИРОЛ НОВЫХ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ АУРОНА

Реакцией конденсации 6-гидроксibenзофуран-3-она с бензальдегидом и бензофуран-3-она с 4-гидроксibenзальдегидом синтезированы 6-гидрокси- и 4'-гидроксиаураны. Их ацилированием хлорангидридом метакрилоевой кислоты получены метакриловые мономеры – (2Z)-6-метакрилокси-2-(4-R-бензилиден)-1-бензофуран-3-(2H)-он и новый 4-[(Z)-(3-оксо-1-бензофуран-2-(3H)илиден)метил]фенил-2-метилакрилат для создания полимеров специального назначения. Строение синтезированных соединений подтверждено спектральными методами. Исследовано внутрицепное стабилизирующее действие производных аурона на деградацию полистирола. Установлено, что исследованные добавки при их ковалентном введении в полистирол ингибируют процесс его деградации.

Ключевые слова: 6-гидроксиаурон, 4'-гидроксиаурон, метакриловые мономеры, термостабилизация.

N. lukhymenko, PhD, yukhimenko.n@gmail.com,
O. Kharchenko, PhD,
V. Smokal, PhD,
A. Kolendo, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko Kyiv National University, Kyiv

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THERMOSTABILITIVE ACTION ON POLYSTYRENE OF NEW METHACRYLIC MONOMERS BASED ON AURONE

In this work, 6-hydroxy- and 4'-hydroxyaurones were synthesized by condensation reaction of 6-hydroxybenzofuran-3-one with benzaldehyde and benzofuran-3-one with 4-hydroxybenzaldehyde. Methacrylic monomers – (2Z)-6-methacryloxy-2-(4-R-benzylidene)-1-benzofuran-3-(2H)-one and a new 4'-(Z)-(3-oxo-1-benzofuran-2-(3H)ilidene)methyl]phenyl-2-methyl acrylate were obtained by acylation with the methacryloyl chloride in the presence of triethylamine as HCl acceptor at the temperature 0–5°C. These monomers were synthesized to create special purpose polymers. New methacrylic derivatives are not deeply painted and stable in air crystalline monomers. The structure of the synthesized compounds was confirmed by spectral methods. ¹H NMR (400 MHz) spectra were recorded on a Mercury (Varian) 400 spectrometer with tetramethylsilane as internal standard in DMSO-d₆. The intrachain thermostabilizing effect of these monomers on the polystyrene destruction processes was studied. Polystyrene and its modified samples were obtained by radical thermoinitiated polymerization (initiator – azo-bis-isobutyronitrile – 1 mass percent) in ethyl acetate at the temperature 78°C during 16 hours. In a case modified samples, 3 mol percent of aurone containing monomers were added. Destruction of modified polystyrene was studied by using dynamic thermogravimetric analysis. Destruction of modified polystyrene was carried out in a Simultaneous Differential Thermogravimetric Analyzer which combines a heat-flux type DTA with a TGA (Shimadzu, DTG-60, Japan). Simultaneous TG, DTG and DTA curves were obtained and sample weight loss as functions of time and temperature were recorded continuously under dynamic conditions. Sintered α-alumina was used as the reference material. Sample with mass of 4 mg was inserted directly into platin crucible and temperature was ramped from 20 to 600°C. The heating rates were controlled at 10 °C/min. Experiments were performed under an air atmosphere. It was established, that the investigated additives covalently attached to the polystyrene are inhibited the polystyrene destruction processes. Moreover, the additive with the methacrylic group in 6-position of the aurone is significantly more efficient than with the methacrylic group in 4'- position. It has been shown that samples of modified polystyrene by the applications of 4'-methacryloxy aurone and 6-methacryloxy aurone are more thermostable than the industrial sample of polystyrene of brand STYRON (Switzerland). It was shown that the temperature of 10% of the mass loss of modified samples is higher on 14–34 degrees than for the sample of polystyrene of brand STYRON. Thus, the new additives could be proposed for thermostabilizing of polystyrene production.

Keywords: 6-hydroxyaurone, 4'-hydroxyaurone, methacrylic monomers, thermostabilization.

УДК 547.775; 535.015

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).17](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).17)

Д. Вишневський, інж. 1 кат., vyshnevsky@protonmail.com,

В. Овденко, канд. хім. наук, valeryovdenko@gmail.com,

В. Павлов, пров. інж.,

О. Мокринська, канд. хім. наук,

М. Давиденко, д-р фіз.-мат. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВОГО СИМЕТРИЧНОГО ПІРАЗОЛВІСНОГО ГЕТЕРОЦИКЛУ І ПЕРСПЕКТИВА СТВОРЕННЯ ГОЛОГРАФІЧНИХ СЕРЕДОВИЩ НА ЙОГО ОСНОВІ

Шляхом взаємодії симетричного біс-альдегіду з 1-феніл-3-метилпіразолоном-5 отримано новий симетричний барвник, здатний до фотоіндукованої ізомеризації. Створено реєструючі середовища на основі синтезованого барвника та м'якої полімерної матриці. Досліджено інформаційні властивості голографічних реєструючих середовищ з різним відсотковим вмістом барвника. Встановлено, що ці реєструючі середовища характеризуються більшими значеннями дифракційної ефективності при паралельній поляризації порівняно з перпендикулярною.

Ключові слова: піразолон, ізомеризація, поляризаційна голографія, реєструючі середовища.

Вступ. Створення нових полімерних матеріалів для запису та зберігання інформації – один з перспективних напрямків досліджень вже протягом кількох десятиліть [1]. Завдання, які ставляться перед дослідниками, варіюються залежно від очікуваного комплексу властивостей готового середовища. Одним із таких завдань може бути одержання полімерних композицій для динамічної поляризаційної голографії [2-3].

Досить відомими матеріалами, що використовуються у даній галузі, є різноманітні полімери з азо-фрагментами у бічному або основному ланцюзі, що здатні до фотоіндукованої ізомеризації і, як результат, утворення рельєфу на поверхні полімерної плівки при опроміненні світлом із заданою довжиною хвилі. Вдалося досягти значних результатів та одержати великі значення дифракційних ефективностей при записі голограм на таких матеріалах. Окрім азо-бензенів, ще ціла низка фотоактивних матеріалів може бути досліджена як складові реєструючих середовищ (РС). Серед них такі аналоги азобензену, як азометини, стильбени, бензиліденові сполуки.

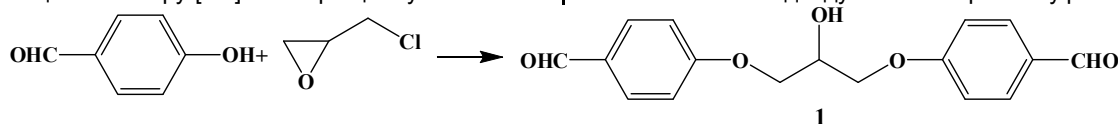
Фотохромні молекули можуть бути введені у полімерну матрицю як допанти [3-4], або ж міститись в основному чи бічному ланцюзі полімеру [5-6]. Але при цьому зазвичай і

допанти, і бічні спейсери у полімері містять структурні фрагменти з одним фотохромним центром. Застосування аналогічних молекул з двома фотоактивними центрами має потенційно збільшувати дифракційну ефективність РС та, відповідно, покращити його інформаційні властивості. Адаже у випадку молекул з двома фотоактивними центрами при опроміненні вони одночасно зазнають змін за рахунок фотоіндукованої ізомеризації.

Об'єктом даного дослідження стала симетрична сполука на основі біс-альдегіду та 1-феніл-3-метилпіразолону-5, а **метою роботи** було одержання нових полімерних композитів з комплексом властивостей для використання у голографії.

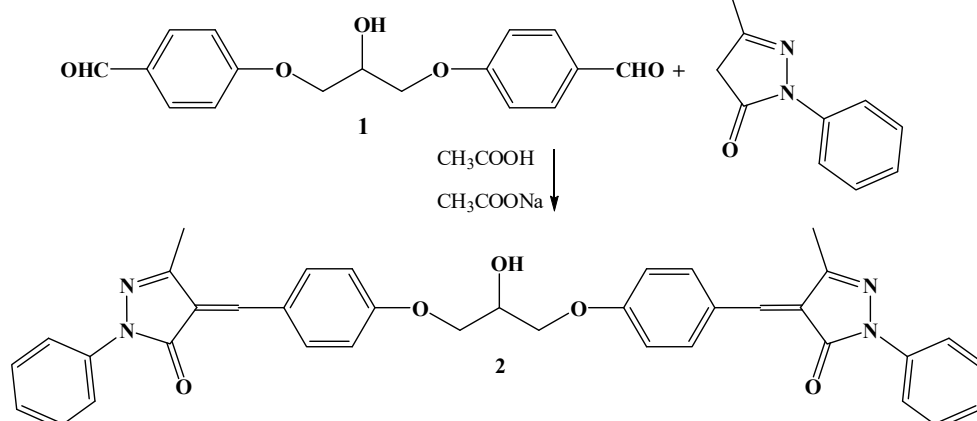
Експериментальна частина. Контроль проходження реакції та чистоти продуктів здійснювався методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254, елюент – суміш етилацетату з гексаном (1:1). Спектри ¹H ЯМР одержаних продуктів записано на спектрометрі Varian Mercury 400 (400 МГц) у розчині ДМСО-d₆, внутрішній стандарт – ТМС. ІЧ-спектри реєстрували у діапазоні 4000–400 см⁻¹ за допомогою спектрофотометра Perkin Elmer BX, у таблєтках з KBr.

Синтез біс-альдегіду 1 описано раніше у роботах [7, 8].



Синтез 4,4'-((2-гідроксипропан-1,3-діл)біс(окси))дибензальдегіду. В двогорлій колбі ємністю 500 мл до розчину попередньо розтертого в ступці 0,16 моль КОН (9,23 г) у 300 мл води додають 0,16 моль 4-гідроксибензальдегіду (20 г). Розчин нагрівають до 60°C і витримують при інтенсивному перемішуванні 40 хв, після чого повільно додають за допомогою крапельної лійки 0,08 моль епіхлоргідрину (5,8 мл) протягом години. Реакційну суміш перемішують впродовж 4 год при температурі 70°C. Осад, що виділився, відфільтровують, промивають водою і висушують на повітрі. Неочищений

продукт перекристалізують із суміші етанол/вода (1:1). 4,4'-((2-Гідроксипропан-1,3-діл)біс(окси))дибензальдегід – аморфна речовина бежевого кольору. Вихід 65 %. $T_{пл} = 80-81^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч. (J, Гц): 9,89 (s, 2H, COH); 7,85–7,83 (d, 4H, Ar); 7,13–7,11 (d, 4H, Ar); 5,44 (d, 1H, -OH); 4,23 (s, 1H, CH); 4,19 (m, 4H, CH₂). Основні сигнали в ІЧ-спектрі (KBr, cm^{-1}): 3488 (O-H), 3072 (Ar u), 2936 (-CH₂- ацикл. u.as), 2874 (>CH- ацикл. u), 2760 (альдегід CH u), 1680 (C=O), 1322 (>CH- ацикл. δ), 1134 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1118 (Ar, C-H δ), 1006 (етерна C-O-C u), 900 (альдегід CH δ), 832 (1,4-заміщена Ar, C-H δ).



Синтез (4,4'-((4,4'-(2-гідроксипропан-1,3-діл)біс(окси))біс(4,1-фенілен))біс(метан-1-іл1-іліден))біс(3-метил-1-феніл-1Н-піразол-5(4Н)-он) 2. У колбі ємністю 50 мл, обладнаній зворотнім холодильником, розчиняють суміш біс-дальдегіду **1** (1 г, 0,0033 моль), 1-феніл-3-метилпіразолону-5 (1,2 г, 0,007 моль) та ацетату натрію (0,25 г, 0,0033 моль) у 15 мл льодяної оцтової кислоти. Суміш кип'ятять протягом 3 год, після чого третину розчинника відганяють у вакуумі. Реакційну суміш виливають у 100 мл холодної води. Осад, що утворився, відфільтровують та висушують. Вихід 61 %. $T_{пл} = 132-134^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч. (J, Гц): 8,67–8,65 (m, 2H, Ar); 7,95–7,93 (m, 2H, Ar); 7,75–7,73 (s, 2H, =CH); 7,62 (d, 1H, Ar); 7,39–7,35 (m, 5H, Ar); 7,14–7,09 (m, 7H, Ar); 6,81 (d, 1H, Ar); 5,47 (d, 1H, -OH); 4,82 (m, 1H, CH); 4,21 (m, 4H, CH₂); 2,35 (s, 6H, N-CH₃). Основні сигнали в ІЧ-спектрі (KBr, cm^{-1}): 3430 (O-H), 3070 (Ar u), 2923 (-CH₂- ацикл. u.as), 2883 (>CH- ацикл. u), 1680 (C=O u), 1592 (-N=N-), 1556 (RR'C=CR''H, C=C u), 1318 (>CH- ацикл. δ), 1179 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1028 (етерна C-O-C u), 834 (RR'C=CR''H, C-H δ).

Результати та їх обговорення. Для створення РС було вирішено використати м'яку матрицю, яка б мала температуру склування, близьку до кімнатної. У ролі такої матриці було вирішено використати кополімер стирол-октилметакрилат (КСО). Даний кополімер характеризується гарними плівкоутворюючими властивостями та оптичною прозорістю у області максимуму поглинання барвника **2**, що дозволяє використовувати його як полімерну матрицю в РС. Для практичного застосування були приготовані зразки у вигляді структур (скляна підкладка) – (плівка полімерної матриці з вмістом барвника **2**). Для встановлення наявності концентраційних залежностей було приготовано суміші, що містили 5, 10 та 15 % (мас) сполуки **2** у кополімері-матриці. Плівки готували шляхом поливу розчину суміші кополімеру з барвником **2** в дихлоретані на скляні підкладки, та подальшої сушки протягом 48 год при кімнатній температурі. Товщина плівок становила 1,8–2,0 мкм і була виміряна за допомогою інтерференційного мікроскопа MII-4.

У створених зразках були виміряні спектри поглинання за допомогою спектрофотометра Varian "Cary-50" у діапазоні довжин хвиль $\lambda = 300-700$ нм. Речовина **2** характеризується одним максимумом поглинання у області 361 нм та плечем у області 425–555 нм. Інтенсивність поглинання РС зростає при збільшенні процентного вмісту барвника **2** у полімерній матриці. Але слід зауважити, що при цьому не виконується закон Бугера-Ламберта-Бера (рис. 1). Таким чином, можна припустити, що при збільшенні вмісту барвника у плівці відбувається часткова агрегація барвника. Останнє видно на ділянці 450–500 нм, де інтенсивність поглинання плівок з відсотковим вмістом барвника 10 та 15 % досить близька.

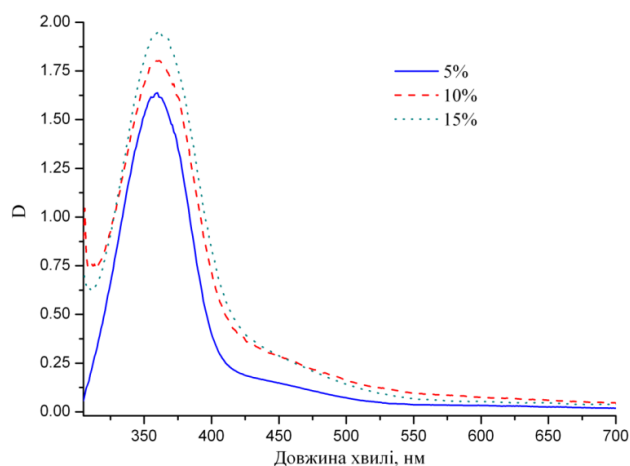


Рис. 1. Спектри поглинання РС на основі **2** та КСО з різним процентним вмістом барвника

Для запису голограм плоского хвильового фронту використовували напівпровідниковий лазер з $\lambda = 532$ нм при співвідношенні інтенсивності світла в об'єктному (I_1) і опорному (I_2) променях 1:1, просторова частота 600 mm^{-1} . Потужність випромінювання лазера 50 мВт. Величину дифракційної ефективності (η) голограми плоского хвильового фронту визначали за загальноприйнятою методикою [12] як відношення інтенсивності світла в -1-му порядку дифракції до інтенсивності опорного променя I_2 .

У досліджуваних зразках зареєстровані голограми плоского хвильового фронту в разі паралельної ($e_1 \parallel e_2$) і перпендикулярної ($e_1 \perp e_2$) орієнтації електричних векторів падаючих об'єктної (e_1) і опорної (e_2) світлової хвилі.

Як і у випадку азо-сполук, запис інформації скоріш за все відбувається за рахунок просторових змін, викликаних фотоіндукованою E-Z ізомеризацією подвійного зв'язку. Адже попередньо було показано, що сполуки, що мають $-HC=C<$ зв'язок, де карбон $=C<$ це частина гетероциклічної системи, здатні до ізомеризації [11]. За рахунок наявності двох фотохімічно-активних груп у симетричній молекулі можливим є більший ефект, ніж для молекул з одним фотоактивним центром. Поглинання молекулами барвника світла з $\lambda=532$ нм, що припадає на плече з малою інтенсивністю поглинання, виявилось достатнім для реєстрації голограм.

Характер кривих, наведених на рис. 2. показує високу швидкість запису та релаксації голограм. Це свідчить про придатність даного полімерного композиту до використання у динамічній голографії. Адже при початку експозиції голограми спостерігається досить швидкий ріст η , а у момент вимкнення світла – різкий спад. Особливості голографічного запису в досліджуваних зразках пов'язані зі специфікою Z-E ізомеризації хромофорних молекул.

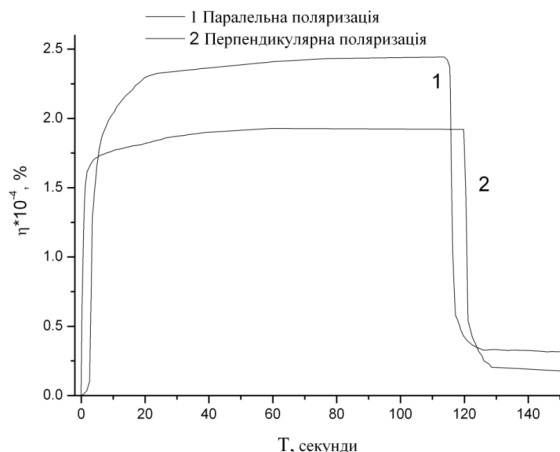


Рис. 2. Графіки залежності $\eta(t)$ (криві 1) та $\eta_{\perp}(t)$ (криві 2) після початку ($t = 0$) запису голограми і вимкнення об'єктного променя в момент часу $t = 2$ хв у зразках полімерного композиту з відсотковим вмістом хромофору 5 %

Про поляризаційну природу записаних голограм свідчить гасіння дифракційних порядків при зміні поляризації відновлюючого променя від умови $e_1 \perp e_2$ до $e_1 \parallel e_2$. Для залежності $\eta(t)$ спостерігається дві складові. Після початку запису величина η швидко наростає, потім шви-

дкість наростання η зменшується і через ~ 2 хв досягається квазістаціонарне значення дифракційної ефективності ($\eta_{\max}$).

Для всіх трьох випадках значення η у для $e_1 \perp e_2$ дещо менше, ніж для випадку $e_1 \parallel e_2$, що видно з даних, наведених у табл. 1. Таким чином, барвник 2 проявляє подібність до голографічних середовищ на основі азо-сполук [9-10], зокрема і таких, які містять азо-піразолоновий фрагмент [6].

Таблиця 1
Значення дифракційної ефективності для РС з різним відсотковим вмістом барвника при паралельній та перпендикулярній поляризації за 2 хв опромінення

%	$\eta_{\perp}$	$\eta_{\parallel}$
5	1,9	2,4
10	2,4	3,6
15	3,4	4,3

Висновки. Синтезовано нову сполуку на основі піразолону та біс-альдегіду, (4,4'-(4,4'-(2-гідроксипропан-1,3-дііл)біс(окси)біс(4,1-фенілен))біс(метан-1-іл-1-іліден)біс(3-метил-1-феніл-1Н-піразол-5(4Н)-он). Одержано нове фоточутливе РС на основі сполуки 2 та кополімеру стирол-октилметакрилат у різному відсотковому співвідношенні, та досліджено його фотоелектричні властивості. Показано, що кожне збільшення вмісту 2 у матриці на 5 % призводить до зростання $\eta(t)$. Встановлено, що дане РС характеризується поведінкою, притаманною азо-бензеновим реєструючим середовищам, а саме більшими значеннями η при паралельній поляризації порівняно з перпендикулярною. Отримане РС може бути використане при розробці нових голографічних середовищ.

Список використаних джерел

1. Häckel M., Kador L., Kropp D., Schmidt H.-W., Adv. Mater., 2007, 19(2), 227–231.
2. Ho T.-J., Chen C.-W., Khoo I.C., Liq. Cryst., 2018, 45, 1944–1952.
3. Li H., Wang C., Pan Y., Yang Y., Xia R., Opt. Commun., 2018, 419, 71–74.
4. Vyshnevskiy D.G., Davidenko N.A., Davidenko I.I., Mokrinskaya E.V., Ovdenko V.N., Pavlov V.A., Theor. Exp. Chem., 2018, 54(1), 36–39.
5. Kozanecka-Szmigiel A., Antonowicz J., Szmigiel D., Makowski M., Siemion A., Konieczkowska J., Trzebicka B., Schab-Balcerzak E., Polymer, 2018, 140, 117–121.
6. Ovdenko V.N., Kolendo A.Y., Mokrinskaya E.V., Pavlov V.A., Kravchenko V.V., Davidenko I.I., Davidenko N.A., Polym. Sci. Ser. B, 2018, 60, 464–468.
7. Ovdenko V., Kolendo A., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2016, 640(1), 113–121.
8. Park J.-H., Choi O.-B., Lee H.-M., Lee J.-Y., Kim S.-J., Cha E.-H., Kim D.-H., Ramaraj B., So B.-K., Kim K.-H., Lee S.-M., Yoon K.-R., Bull. Korean Chem. Soc., 2012, 33(5), 1647–1652.
9. Davidenko N. A., Savchenko I. A., Davidenko I. I., Popenaka A. N., Shumelyuk A. N., Bedarev V. A., Tech. Phys., 2007, 52, 451–455.
10. Nikolova Nikolova L., Ramanujam P.S. Polarization Holography. Cambridge, UK, Cambridge University Press, 2009, 256 p.
11. Ullman E.F., Baumann N., J. Am. Chem. Soc., 1970, 92(20), 5892–5899.
12. Collier R.J., Burckhart C.B., Lin L.H. Optical holography. New York, London: Academic Press., 1973, 624 p.

Надійшла до редколегії 19.09.18

Д. Вишне夫斯基, инж. 1 категории, vyshnevsky@protonmail.com,

В. Овденко, канд. хим. наук, valeryovdenko@gmail.com,

В. Павлов, вед. инж.,

А. Мокринская, канд. хим. наук,

Н. Давыденко, д-р физ.-мат. наук

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО СИММЕТРИЧНОГО ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО ГЕТЕРОЦИКЛА И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ СРЕД НА ЕГО ОСНОВЕ

Путем взаимодействия симметричного бис-альдегида с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 получен новый симметричный краситель, способный к фотоиндуцированной изомеризации. Созданы регистрирующие среды на основе синтезированного красителя и мягкой полимерной матрицы. Исследованы информационные свойства голографических регистрирующих сред с разным процентным содержанием красителя. Установлено, что данные регистрирующие среды характеризуются большим значением дифракционной эффективности при параллельной поляризации по сравнению с перпендикулярной.

Ключевые слова: пиразолон, изомеризация, поляризационная голография, регистрирующие среды.

D. Vyshnevskiy, eng., vyshnevsky@protonmail.com,
V. Ovdenko, PhD,
V. Pavlov, eng.,
O. Mokrynskaia, PhD,
M. Davidenko, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF NEW SYMMETRIC PYRAZOL-CONTAINED HETEROCYCLES AND THE PERSPECTIVE OF DEVELOPMENT OF HOLOGRAPHIC MEDIUM BASED ON IT

By the interaction of a symmetric bis-aldehyde with 1-phenyl-3-methylpyrazolone-5, a new symmetrical dye capable of photoinduced isomerization was obtained. Recording media (RM) based on synthesized dye and soft polymer matrix were prepared. Intensity of absorption of RM rises with increasing of dye percentage in polymer matrix. But, Beer-Lambert law is not fulfilled. Therefore, the partial aggregation of dye molecules is present. As in the case of azo-compounds, information recording proceeds, probably, through spatial changes caused by the photoinduced E,Z double bond isomerization. Recorded holograms have the polarization nature – it was proved by the quenching of diffraction orders during changing the polarization of reference beam from $e_1 \perp e_2$ to $e_1 \parallel e_2$. It was shown that compounds containing the $-HC=C<$ bond, where $=C<$ is the part of heterocyclic moiety are able to the isomerization. The diffraction efficiency is expected to be higher due to presence of two photoactive groups in symmetric molecule, comparing with molecules with one photoactive group. Light absorption with $\lambda=532$ nm by the dye molecules is proved to be sufficient for holograms recording and relaxation despite the low adsorption intensity at such wavelength. The recording and relaxation speed are high. Fast increasing of η in the beginning of hologram exposition and, after turning off the illumination beam, fast decay, according to the $\eta(t)$ and $\eta_{\perp}(t)$ curves. Hence, this polymer composite is capable for further applications in dynamic holography. It was shown that increasing of dye amount in polymer matrix leads to growth of diffraction efficiency. It has been established that data recording media is characterized by higher values of diffraction efficiency with parallel polarization compared to perpendicular.

Keywords: pyrazolone, isomerization, polarization holography, recording media.

УДК 543.272.9

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).18](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).18)

Д. Юрченко, студ., yurchenkod95@gmail.com,
Л. Олексенко, д-р. хім. наук,
Н. Максимович, канд. хім. наук,
Г. Федоренко, канд. хім. наук,
І. Матушко, канд. хім. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВИЙ СЕНСОР МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ, СТВОРЕНИЙ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО МАТЕРІАЛУ Pt/SnO₂

Із застосуванням золь-гель технології отримано напівпровідникові нанорозмірні матеріали на основі SnO₂ та Pt/SnO₂. Вивчено морфологію, фазовий склад та каталітичну активність у реакції окиснення СО одержаних наноматеріалів. Встановлено, що допування діоксиду олова платиною приводить до значного підвищення каталітичної активності матеріалів у реакції окиснення СО. Встановлено, що сенсори, створені на основі наноматеріалів Pt/SnO₂, виявляють достатньо високу чутливість до 1000 ppm СО та мають хорошу швидкодію.

Ключові слова: наноматеріали Pt/SnO₂, адсорбційно-напівпровідникові сенсори, монооксид вуглецю, чутливість, швидкодія.

Вступ. На сьогодні у зв'язку з інтенсивним розвитком промисловості і пов'язаним з ним забрудненням оточуючого повітря існує нагальна необхідність розробки зручних та швидких методів визначення концентрацій токсичних газів у повітрі, зокрема, вмісту монооксиду вуглецю. Основними джерелами СО є вихлопні гази двигунів внутрішнього згорання сучасного автомобільного транспорту, нафтова та хімічна промисловість. Актуальність створення чутливих сенсорів на СО полягає у надзвичайній токсичності цього газу та неможливості помітити його виток без належних приладів, оскільки він не має кольору та запаху.

На даний момент існує багато сенсорів, здатних вимірювати наявність монооксиду вуглецю у повітрі [1]. Одними з найперспективніших вважаються адсорбційно-напівпровідникові сенсори, причиною чого є прийнятне поєднання їх чутливості, стабільності та швидкодії з малими габаритами та їх низьким енергоспоживанням, що дуже важливо при практичному використанні газоаналітичних приладів на їхній основі. Значною перевагою адсорбційно-напівпровідникових сенсорів є і невисока вартість, що вигідно вирізняє їх з-поміж аналогів [2].

Найбільш поширеним матеріалом для виготовлення напівпровідникового газочутливого шару сенсора є діоксид олова, внаслідок його хімічної інертності та високої термічної стабільності [3–5]. Використання SnO₂ у нанорозмірному стані суттєво впливає на чутливість сенсора, адже зменшення розміру його кристалітів приводить до значного збільшення впливу на властивості матеріалу саме поверхневих явищ, таких як хемосорбція кисню на

поверхні, яка відіграє визначальну роль у формуванні чутливості адсорбційно-напівпровідникового сенсора [6]. Ще однією можливістю впливати на характеристики адсорбційно-напівпровідникових сенсорів є допування газочутливого шару різними металами-каталізаторами окиснення газу, що аналізується, у даному випадку – СО. Відомо, що найактивнішими металічними каталізаторами в реакції окиснення СО є метали платинової групи, які можуть функціонувати в широкому інтервалі їх температур [7–9].

Метою роботи є створення на основі нанорозмірного діоксиду олова допованого платиною чутливого адсорбційно-напівпровідникового сенсора, призначеного для визначення СО.

Методи та об'єкти дослідження. Нанорозмірний діоксид олова отримували з використанням золь-гель технології: 1,5 г пентагідрату олова (IV) SnCl₄·5H₂O розчиняли в 15 мл етиленгліколю при нагріванні до повного розчинення. Отриманий розчин переносили в керамічну чашу та випаровували на піщаній бані при 125 °С протягом 1,5 год до утворення темно-бурого в'язкого гелю, який потім сушили впродовж 24 год при 150 °С. Утворений ксерогель подрібнювали та наносили на спеціальну керамічну пластину для термічної обробки до 600 °С. Отриманий порошок нанокристалічного SnO₂ використовували для виготовлення сенсора [10]. Шляхом змішування нанорозмірного SnO₂ з розчином карбоксиметилцелюлози (КМЦ) у співвідношенні 2:1 готували пасту, яку наносили між вимірювальними електродами керамічної плати сенсора, конструкція якої наведена у роботі [11] та

висушували у сушильній шафі при 90 °С протягом 1 години при обмеженому доступі повітря. Для виготовлення сенсора використовували плату на основі вакуумщільної кераміки ВК94 (вміст $\text{Al}_2\text{O}_3 = 99,9999\%$) з нанесеними на неї платиновими вимірювальними електродами та нагрівачем. Введення платини проводили методом просочування керамічної плати сенсора з нанесеним газочутливим шаром розчином H_2PtCl_6 з концентрацією $5,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л та подальшою його термічною обробкою до 620 °С. Одержання каталізаторів проводили за аналогічною методикою.

Дослідження отриманого наноматеріалу методом TEM проводили на електронному мікроскопі Selmі ПЕМ – 125 К з прискорюючою напругою 100 кВ. Методом РФА сенсорні матеріали вивчали на дифрактометрі Bruker D8 Advance з випромінюванням $\text{CuK}\alpha$.

Дослідження сенсорних властивостей отриманого матеріалу проводили на спеціальному електричному стенді, конструкція якого наведена в роботі [12]. Температуру газочутливого шару регулювали шляхом зміни потужності нагрівача плати сенсора. Чутливість сенсора (γ) розраховували як відношення величини його електричного опору у чистому повітрі (R_0) до величини його електричного опору у середовищі суміші досліджуваного газу (1000 ppm CO) та повітря – R_{CO} :

$$\gamma = R_0/R_{\text{CO}}.$$

Динамічні властивості отриманого сенсора оцінювали за часом його відгуку ($t_{0,9}$) та релаксації (t_{relax}). Час відгуку – це час, який потрібний, аби досягти 90 % значення постійного сигналу сенсора при подачі на нього газу, який аналізується. Час релаксації – це час, за який сигнал сенсора повертається до 10 % від свого стаціонарного значення у чистому повітрі. Характер зміни сигналу сенсора при зміні його газового оточення записували на комп'ютері з використанням мультиметра UT 61 E.

Каталітичні властивості синтезованих наноматеріалів в реакції окиснення CO досліджували в установці проточного типу з хроматографічним аналізом складу газової суміші (хроматограф Shimadzu GC 14, Japan). Мірою каталітичної активності була температура повного перетворення CO.

Результати та їх обговорення.

Методом TEM встановлено, що середній розмір частинок синтезованого нанорозмірного діоксиду олова становить 10-11 нм. Сенсорні наноматеріали, які одержували на основі SnO_2 та Pt/SnO_2 при додаванні карбоксиметилцелюлози та спіканні до 620 °С, складаються переважно зі сферичних частинок із середнім розміром близько 20 та 14-15 нм, відповідно (рис. 1).

Методом РФА для наноматеріалів як з платиною, так і без неї, була виявлена лише фаза каситериту. Відсутність будь-яких рефлексів платиновмісних фаз в дифрактограмі наноматеріалу Pt/SnO_2 , найімовірніше, обумовлена низьким вмістом платини в ньому. Встановлено, що введення платини до нанорозмірного діоксиду олова приводить до значного підвищення його активності в каталітичній реакції окиснення CO. Сенсорний наноматеріал Pt/SnO_2 виявляє високу активність в діапазоні температур 37–110 °С. Температура практично повного перетворення CO на Pt/SnO_2 становить 110 °С.

Дослідження чутливості до 1000 ppm CO сенсорів, створених на основі наноматеріалів SnO_2 та Pt/SnO_2 при різних потужностях нагрівача сенсорів, показало (табл. 1), що введення платини значно збільшує їх чутливість, вірогідно, внаслідок збільшення швидкості реакції окиснення CO на платиновмісних наноматеріалах.

При цьому залежність чутливості від потужності нагрівача сенсора має екстремальний характер, що пов'язано із зміною кількості хемосорбованого кисню при підвищенні температури. Величина максимальної

чутливості сенсора до CO становить $\gamma = 10$ при оптимальній потужності нагрівача 0,3 Вт. Динамічні характеристики сенсора вивчали в оптимальному режимі їх роботи. Як видно з рис. 2, створені на основі наноматеріалів Pt/SnO_2 сенсори мають досить хорошу швидкодію та релаксацію – величина $t_{0,9}$ становить 4,5 с, час релаксації $t_{\text{relax}} = 9,8$ с.

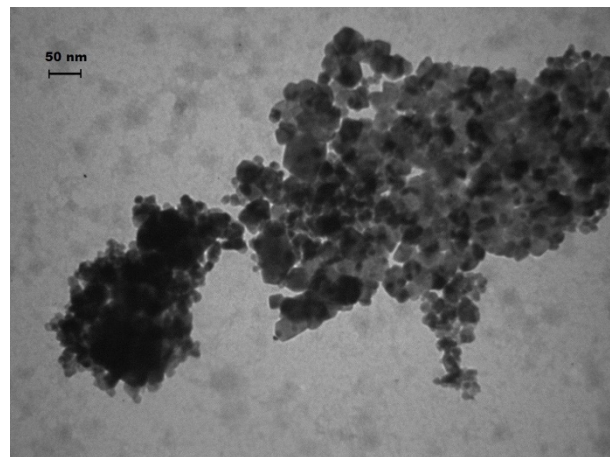


Рис. 1. TEM-зображення сенсорного наноматеріалу Pt/SnO_2

Таблиця 1
Чутливість до 1000 ppm CO сенсорів на основі наноматеріалів SnO_2 та Pt/SnO_2 при різних потужностях нагрівача сенсорів

Р, Вт	Чутливість сенсорів до CO	
	Сенсори на основі SnO_2	Сенсори на основі Pt/SnO_2
0,5	1,2	1,4
0,45	1,2	2,0
0,4	1,2	3,7
0,35	1,1	6,0
0,3	1,1	10,0
0,25	1,1	8,0

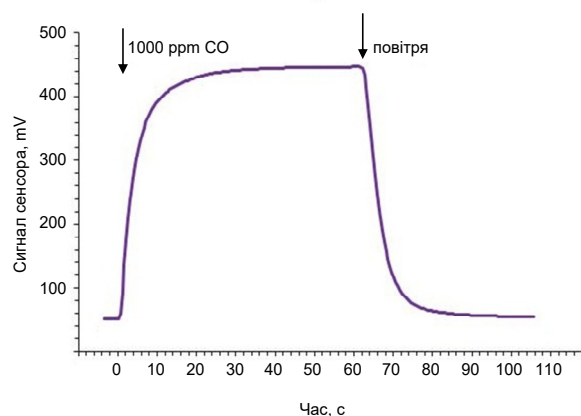


Рис. 2. Зміна величини сигналу сенсора, створеного на основі наноматеріалу Pt/SnO_2 при зміні оточуючого середовища

Висновки. Отримані золь-гель методом напівпровідникові матеріали на основі нанорозмірного SnO_2 з додаванням платини дозволили створити високочутливі до CO адсорбційно-напівпровідникові сенсори. Встановлено, що одержані сенсорні матеріали мають високу каталітичну активність в реакції окиснення CO, що обумовлює і високу чутливість сенсорів, створених на їх основі. Показано, що сенсор на основі Pt/SnO_2 має хороші динамічні властивості, що робить його перспективним для вимірювання мікроконцентрацій CO у повітрі.

Список використаних джерел

1. Ananya Dey, Mater. Sci. Eng. C, 2018, 229, 206–217.
2. Korotcenkov G., Mater. Sci. Eng. B, 2007, 139, 1–23.
3. De G., Licciulli A., Massaro C., Quirini A., Rella R., Siciliano P., Vasanelli L., Sens. Actuators B, 1999, 55(2-3), 134–139.
4. Kim J.C., Jun H.K., Huh J.-S., Lee D.D., Sens. Actuators B, 1997, 45, 271–277.
5. Barsan N., Koziej D., Weimar U., Sens. Actuators B, 2007, 121, 18–35.
6. Roduner E., Chem. Soc. Rev., 2006, 35, 583–592.
7. Mädler L., Roessler A., Pratsinis S.E., Sahm T., Gurlo A., Barsan N., Weimar U., Sens. Actuators B, 2006, 114, 283–295.
8. Кучаев В.Л. Кинетика и катализ / В.Л. Кучаев, Л.М. Никитушина, М.И. Тёмкин, 1974. Т. 15(5). – С. 1202–1206.

9. Kuchaev V.L., Nikitushina L.M., Tjorkin M.I. Kinetika i kataliz, 1974, 15(5), 1202–1206. (In Russian).
9. Daglish A.G., Eley D.D. Actes du 2e congres Internat. de Catalyse, 1; Ed. Technip., Paris, 1961, 2, 1615.
10. Oleksenko, L.P., Maksymovych, N.P., Matushko, Buvailo I.P., Derkachenko N.M., Russ. J. Phys. Chem., 2013, 87, 265–269.
11. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Sokovykh E.V., Matushko I.P., Buvailo A.I., Dollahon N., Sens. Actuators B, 2014, 196, 298–305.
12. Fedorenko G.V., Oleksenko, L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P., Russ. J. Phys. Chem., 2015, 89, 2259–2262.

Надійшла до редколегії 19.11.18

Д. Юрченко, студ., yurchenkod95@gmail.com,

Л. Олексенко, д-р хим. наук,

Н. Максимович, канд. хим. наук,

Г. Федоренко, канд. хим. наук,

И. Матушко, канд. хим. наук

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

АДСОРБЦИОННО-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ СЕНСОР МОНООКСИДА УГЛЕРОДА, СОЗДАНИЙ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО МАТЕРИАЛА Pt/SnO₂

С использованием золь-гель технологии получены полупроводниковые наноразмерные материалы на основе SnO и Pt/SnO₂. Изучено морфологию, фазовый состав и каталитическую активность в реакции окисления CO полученных наноматериалов. Установлено, что допирование диоксида олова платиной приводит к значительному повышению каталитической активности материалов в реакции окисления CO. Доказано, что сенсоры, изготовленные на основе наноматериалов Pt/SnO₂, проявляют достаточно высокую чувствительность к 1000 ppm CO и имеют хорошее быстродействие.

Ключевые слова: наноматериалы Pt/SnO₂, адсорбционно-полупроводниковые сенсоры, монооксид углерода, чувствительность, быстродействие.

D. Yurchenko, Student, yurchenkod95@gmail.com,

L. Oleksenko, Dr. Sci.,

N. Maksymovych, PhD,

G. Fedorenko, PhD,

I. Matushko, PhD,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

CARBON MONOXIDE ADSORPTION SEMICONDUCTOR SENSOR CREATED ON THE BASE OF THE NANOSIZED MATERIAL Pt/SnO₂

Nanosized material SnO₂ was obtained by a sol-gel technique to create a sensor purposed for determination of carbon monoxide concentration in air. Platinum was added to the nanosized tin dioxide by a wet impregnation method using H₂PtCl₆ solution. According to TEM data the average size of the SnO₂ particles in the obtained nanosized tin dioxide was equal to 10–11 nm. Sensor nanomaterials based on SnO₂ and Pt/SnO₂ powders which were sintered at 620°C in air consisted of spheric particles with average sizes 20 and 14–15 nm, correspondingly. Phase compositions of the obtained nanomaterials were studied by the XRD method. Only a phase of cassiterite was detected for the nanomaterials with and without platinum. The absence of any reflexes of platinum-containing phases in the diffraction pattern of Pt/SnO₂ is most likely due to the low content of platinum in the material. It was shown that doping the nanosized SnO₂ materials by platinum lead to increase their catalytic activities in the reaction of CO oxidation: the temperature of practically complete conversion of CO at Pt/SnO₂ catalyst was equal to 110 °C.

The sensor created on the base of Pt/SnO₂ nanomaterial was found to be more sensitive to CO than the one created without platinum in the range of its heater power consumption 0.25–0.45 W. High catalytic activity of the Pt/SnO₂ nanomaterial in the reaction of CO oxidation is a reason of such sensor sensitivity increase. The dependence of the sensitivity of the sensor on the heater power consumption has a maximum that can be explained by the change of the amount of oxygen chemisorbed on the sensor gas sensitive layer when the sensor temperature is increased. The maximal sensor sensitivity to CO is γ = 10 at the optimal heater power consumption of the sensor (0.3 W). The created sensor to CO based on the nanomaterial Pt/SnO₂ was found to be very fast. The response time of the sensor (τ_{0.9}) was equal to 4.5 s and the relax time (τ_{relax}) was equal to 9.8 s.

It was shown that the created sensor based on nanomaterial Pt/SnO₂ has high sensitivity to carbon monoxide and possess good dynamic properties, which makes the sensor to be promising for usage it in gas analytical devices purposed for determination of CO in air.

Keywords: nanomaterials Pt/SnO₂, adsorption semiconductor sensors, carbon monoxide, sensitivity, response and relax time.

УДК 578.864: 633.11

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).19](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).19)

Л. Міщенко, д-р біол. наук, lmishchenko@ukr.net,

К. Криницька, асп.,

В. Павленко, канд. хім. наук, pavlenko_vadim@univ.kiev.ua

А. Дуніч, канд. біол. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ МАКРОЦИКЛІЧНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МІДІ (III) НА ПРОДУКТИВНІСТЬ ВІРУСІНФІКОВАНИХ РОСЛИН ПШЕНИЦІ ЯРОЇ

Досліджено вплив двох макроциклічних координаційних сполук міді (III) на ріст і розвиток рослин пшениці ярої, уражених вірусом смугастої мозаїки пшениці. Встановлено, що сполуки збільшують масу рослин і вміст сухої речовини залежно від способу обробки. Сполука з протикаціями літію і калію підвищувала масу наземної частини та кореневої системи, сполука з протикаціями натрію – вміст сухої речовини в коренях як здорових, так і вірусінфікованих рослин, що свідчить про стимуляцію процесів стійкості рослин пшениці до ВСМГ-інфекції.

Ключові слова: координаційні сполуки міді, віруси рослин, вірус смугастої мозаїки пшениці, продуктивність.

Вступ. Вірусні хвороби рослин спричиняють втрати врожаю та погіршення якості продукції. Одним із найбільш розповсюджених в Україні на пшениці озимій та

шкодочинним є вірус смугастої мозаїки пшениці, ВСМГП (*Wheat streak mosaic virus*, WSMV) [1, 2]. Питанню захисту рослин від фітовірусів приділяється значна

увага [3, 4]. Вагому роль у захисті рослин від фітопатогенів відіграє хіміотерапія. Значна частка робіт присвячена з'ясуванню впливу макро- і мікроелементів на розвиток бактеріальних і грибових хвороб. Вірусним хворобам у цьому контексті присвячено значно менше робіт у зв'язку із специфікою взаємовідносин вірусу і клітин рослин-господарів. Так, встановлено, що застосування фосфору може зменшувати вміст вірусу скручування листків тютюну та вірусу жовтої карликовості ячменю [5].

Про вплив важких металів та мікроелементів на взаємовідносини рослин і вірусів існує набагато менше інформації. Наявність високої концентрації іонів потенційно токсичних металів може мати позитивний або негативний вплив, або взагалі не впливати на розвиток біотичного стресу [6]. Наприклад, автори роботи [7] показали, що доза миш'яку ($100 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$) проявляла себе як інгібітор CMV-інфекції у рослинах томатів. Відомо, що токсичні елементи можуть змінювати структуру клітинних мембран і таким чином впливати на їх проникність [8, 9]. У деяких випадках збільшення цілісності мембрани може мати певний ефект обмеження проникнення патогена, що в свою чергу є захистом рослини [10]. Застосування іонів кадмію призводить до зниження вірулентності *Turnip vein clearing virus* (TVCV) (блокування системного переміщення) в уражених рослинах *Nicotiana tabacum* [11]. Однак, у таких умовах вірус залишає здатність реплікуватися та переміщуватися локально по інюльованому листку. А от обробка нікелем рослин *Streptanthus polygaloides*, уражених *Turnip mosaic virus*, не призводила до жодного ефекту [12]. Антифівірусний ефект відмічено для магнію, що редукував вміст BTM у листках баклажанів (*Solanum melongena*) [13].

Відомо, що іони міді окремо, або в комплексі, використовуються для дезінфекції рідин, твердих речовин і тканин людини протягом багатьох століть. Сьогодні мідь використовується як очищувач води, у складі альгіцидів, фунгіцидів, нематоцидів, молюскоцидів, а також антибактеріальних і антигрибних агентів. Мідь також проявляє чітко виражену противірусну активність щодо таких вірусів, як ВІЛ-1, HSV типу I, вірусу типів Коксаки B2 і B4, ЕCHO-вірусу 4, мавпячого ротавірусу SA11, вірусу грипу типу A, а також щодо деяких бактеріофагів [14, 15]. Координаційні сполуки міді(III) в останні роки привертають особливу увагу дослідників, які працюють в галузі неорганічної біохімії і розробки біологічно активних речовин на основі металокомплексів.

Метою роботи було дослідження впливу макроциклічних координаційних сполук міді(III) тетрагідрізидного типу, до складу яких входять протикатіони літію, калію та натрію, на ріст і розвиток рослин при вірусному ураженні.

Методи та об'єкти дослідження. Об'єктом досліджень були рослини ярої твердої пшениці сорту Нащадок, штучно інюльовані вірусом смугастої мозаїки пшениці, ВСМП. Дослідження впливу новосинтезованих координаційних сполук міді(III) на ріст і розвиток рослин пшениці, уражених ВСМП, проводили у контрольованих умовах при штучному освітленні лампами ЛД-40. Світловий період становив 16 год, температура оточуючого середовища знаходилася в межах $22-25^\circ\text{C}$.

Для дослідження використовували макроциклічні комплексні сполуки міді(III) – $\text{Na}[\text{Cu}(\text{coxh-4H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})[\text{Cu}(\text{foxh-4H})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1). Обидві координаційні сполуки було одержано методом темплатного синтезу при взаємодії координованого дигідріду щавлевої кислоти з карбонільними агентами (циклогексаном та формальдегідом, відповідно) у присутності кисню повітря, їх будову встановлено на підставі результатів рентгеноструктурного дослідження [16, 17]. Чистоту одержаних сполук підтверджено методами рентгенофазового та елементного аналізу. Результати аналізу: для $\text{Na}[\text{Cu}(\text{coxh-4H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розраховано (%): С – 31,91; Н – 6,12; N – 21,26; Cu – 12,06. Знайдено: С – 32,12; Н – 6,23; N – 21,11; Cu – 11,90. Для $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})[\text{Cu}(\text{foxh-4H})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розраховано (%): С – 23,24; Н – 4,29; N – 21,68; Cu – 12,29. Знайдено: С – 21,01; Н – 4,44; N – 21,91; Cu – 12,06.

Обидві сполуки належать до макроциклічних комплексів аніонного типу, і тому містять у своєму складі поряд з комплексними аніонами катіони лужних металів: літію, калію та натрію. Принципова відмінність у будові двох сполук полягає у тому, що при взаємодії з альдегідом утворюється комплексний аніон з макробіциклічними фрагментами, а при взаємодії з кетоном – звичайний макроцикл моноциклічної будови (рис. 1). Оскільки сполуки добре розчинні у воді і при цьому відбувається їх дисоціація на гідратовані катіони лужних металів і комплексні аніони, то можна очікувати прояву синергізму сумісної дії катіонної та аніонної частин у спостереженій біологічній активності. Зазначимо також, що водні розчини обох сполук можуть існувати необмежено довго за звичайних умов без будь-яких ознак розкладу [18].

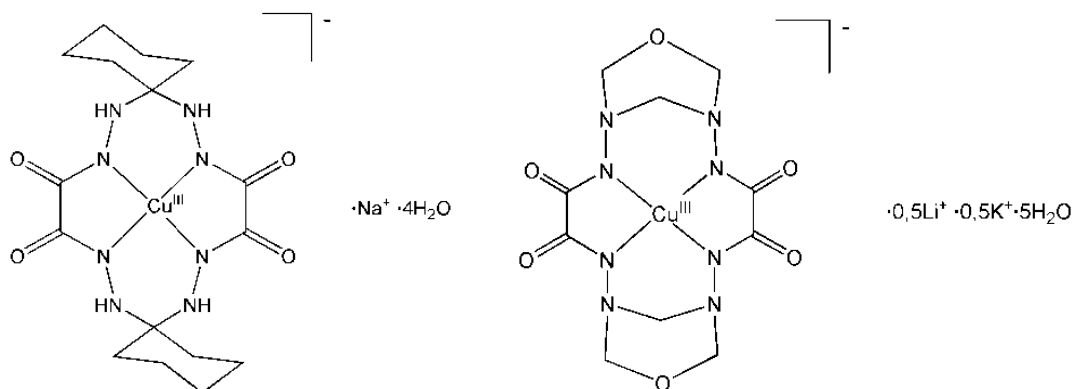


Рис. 1. Молекулярні формули координаційних сполук $\text{Na}[\text{Cu}(\text{coxh-4H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})[\text{Cu}(\text{foxh-4H})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

У двох варіантах насіння пророщували на дистильованій воді і в 9-денному віці обробляли позакоренево 0,05 %-ми розчинами препаратів координаційних сполук $\text{Na}[\text{Cu}(\text{coxh-4H})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})[\text{Cu}(\text{foxh-4H})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і ще в двох інших варіантах насіння замочували в 0,1 %-х

розчинах цих самих препаратів, після чого пророщували при температурі 22°C .

Паралельно на дистильованій воді пророщували насіння контрольного варіанту, в якому рослини не інюльовали вірусом та не обробляли препаратами. Через десять днів рослини кожного з п'яти варіантів ділили на

дві частини, одну з яких механічно інокулювали препаратом ВСМП у фосфатному буфері з карборундом, іншу – механічно пошкоджували тим самим буфером без додавання вірусу. Через 12 днів після інокуляції проводили визначення морфометричних та вагових показників: довжини надземної частини рослин і коренів, сирої та сухої маси надземної частини та кореневої системи. Статистичну обробку даних здійснювали програмою Microsoft Excel з урахуванням t-критерію Ст'юдента.

Результати та їх обговорення. Вплив комплексних сполук на розвиток надземної частини рослин пшениці сорту Нашадок залежав від характеру їхньої обробки (рис. 2). Обробка рослин обома сполуками засвідчила, що досліджувані сполуки не пригнічують ріст рослин, навіть при ураженні вірусом (рис. 2, 3), а в деяких варіантах навпаки, стимулює ріст рослин (рис. 2).

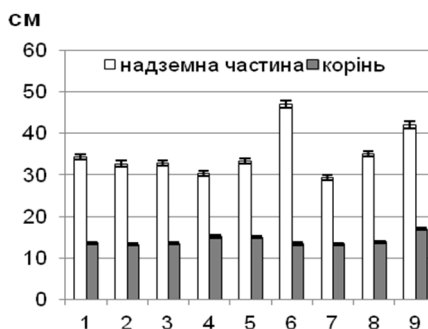


Рис. 2. Вплив комплексних сполук на висоту рослин та довжину кореневої системи пшениці:

- 1 – контроль: без інокуляції ВСМП і без застосування препаратів;
- 2 – позакоренева обробка $\text{Na}[\text{Cu}(\text{coxh-4H})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- 3 – позакоренева обробка $\text{Na}[\text{Cu}(\text{coxh-4H})] \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{ВСМП}$;
- 4 – позакоренева обробка $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})[\text{Cu}(\text{foxh-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- 5 – позакоренева обробка $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})[\text{Cu}(\text{foxh-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{ВСМП}$;
- 6 – замочування насіння у $\text{Na}[\text{Cu}(\text{coxh-4H})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- 7 – замочування насіння у $\text{Na}[\text{Cu}(\text{coxh-4H})] \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{ВСМП}$;
- 8 – замочування насіння у $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})[\text{Cu}(\text{foxh-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- 9 – замочування насіння у $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})[\text{Cu}(\text{foxh-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{ВСМП}$

Аналогічні дані отримано при застосуванні солей міді іншими авторами. Доведено зниження інфекційності для вірусу огіркової мозаїки (ВОМ). При використанні органічних кислот, зокрема хлорогенової, кофейної або галової, у суміші зі сполукою міді спостерігалася суттєва інактивація ВОМ порівняно із обробкою рослин тютюну тільки полі- фенолами [19]. Був показаний антифітовірусний ефект комплексів N-аліл-N'-2-піридил-тіосечовини та N-феніл-N'-2-піридил-тіосечовини з Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} щодо Х-вірусу картоплі [20]. Антивірусна активність для лігандів та їх комплексів з $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ і $\text{Zn}(\text{II})$ була доведена і у модельній системі рослини вігна – *Tobacco ring spot virus*. Встановлено, що комплекси з більш високою стабільністю в розчині і більшою розчинністю в ліпідах токсичніші щодо вірусу і, отже, пригнічують розмноження вірусів. Антивірусна активність комплексів $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ і $\text{Zn}(\text{II})$ зменшувалась у ряду: $\text{Cu}(\text{DMPHO})_2 > \text{Zn}(\text{DMPHO})_2 > \text{Ni}(\text{DMPHO})_2 > \text{Cu}(\text{PHPO})_2 > \text{Zn}(\text{PHPO})_2 > \text{Ni}(\text{PHPO})_2 > \text{Cu}(\text{MPHPO})_2 > \text{Zn}(\text{MPHPO})_2 > \text{Ni}(\text{MPHPO})_2 > \text{Cu}(\text{CRHPO})_2 > \text{Zn}(\text{CRHPO})_2 > \text{Ni}(\text{CRHPO})_2$ [21].

Так, попередні дослідження антифітовірусної дії гетерополіядерних координаційних сполук важких металів, показали різний рівень віруліцидної та антивірусної активності даних препаратів, яка виражалась у зниженні інфекційності ВТМ у рослинах *Nicotiana tabacum* на 10–92 %. При порівнянні складу найактивніших сполук встановлено, що спільним для них є наявність міді та кобальту, що, можливо, обумовлює активність даних сполук [22].

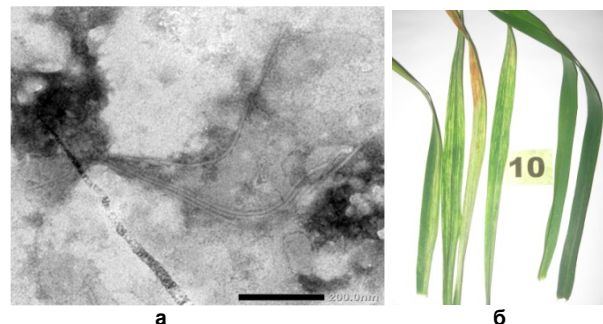


Рис. 3. Вірус смугастої мозаїки пшениці:

а – електроннограма віріонів ВСМП, якими було інфіковано експериментальні зразки пшениці ярої (JEM-1400 з приставкою); б – симптоми ВСМП на листках пшениці, праворуч – здорові листки

Найбільшою висотою рослин відмічена при замочуванні насіння у комплексній сполуці з натрієм. Показники вище відносно контролю спостерігали у варіанті із замочуванням насіння у розчині сполуки літію та при інокуляції рослин вірусом. При позакореневій обробці не спостерігали значних змін висоти рослин у всіх досліджуваних варіантах. Обробка комплексними сполуками відчутно не вплинула на довжину кореневої системи.

Схожу тенденцію було виявлено при аналізі змін сирої маси надземної частини та кореневої системи. Замочування у розчинах комплексних сполук призводило до збільшення сирої маси як надземної частини, так і кореневої системи (рис. 4).

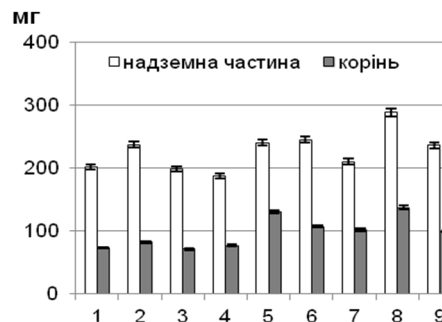


Рис. 4. Вплив комплексних сполук на масу надземної частини та кореневої системи пшениці:

- 1 – контроль: без інокуляції ВСМП і без застосування препаратів;
- 2 – позакоренева обробка $\text{Na}[\text{Cu}(\text{coxh-4H})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- 3 – позакоренева обробка $\text{Na}[\text{Cu}(\text{coxh-4H})] \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{ВСМП}$;
- 4 – позакоренева обробка $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})[\text{Cu}(\text{foxh-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- 5 – позакоренева обробка $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})[\text{Cu}(\text{foxh-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{ВСМП}$;
- 6 – замочування насіння у $\text{Na}[\text{Cu}(\text{coxh-4H})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- 7 – замочування насіння у $\text{Na}[\text{Cu}(\text{coxh-4H})] \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{ВСМП}$;
- 8 – замочування насіння у $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})[\text{Cu}(\text{foxh-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- 9 – замочування насіння у $(\text{Li}_{0,5}\text{K}_{0,5})[\text{Cu}(\text{foxh-4H})] \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{ВСМП}$

Результати показали, що застосування сполуки натрію призводило до збільшення маси і надземної частини, і кореневої системи. Такі дані узгоджуються із повідомленнями інших дослідників про збільшення росту рослин при застосуванні натрію [23]. Варто зазначити, що стимуляцію росту вказаною сполукою відмічено і для вірусінфікованих рослин. Інокуляція вірусом знижувала масу надземної частини незалежно від обробки при застосуванні сполуки натрію, проте цей показник був на рівні контролю, що говорить про позитивний ефект вказаної сполуки на ріст рослин.

Найбільш позитивний ефект – збільшення маси надземної частини на 42,5 % та кореневої на 87,7 % – спостерігався при застосуванні сполуки літію і калію

(варіант замочування насіння). Причому цей ефект залишався і при ураженні рослин вірусом – маса надземної частини збільшилася на 16,8 %, кореневої – на 35,6 %. Є декілька робіт, у яких показано, що застосування калійних добрив у формі KCl і K_2SO_4 призводить до зменшення виявлення *Tobacco mosaic virus* у рослинах *Nicotiana glutinosa* [24] і *Tomato mosaic virus* [25]. У результаті додавання цих самих сполук було відмічено зниження ураженості рослин бавовни вірусом скручування листків бавовни (*Cotton leaf curl virus*) від 12 % до 38 % [26]. Відомо, що калій бере участь майже в усіх клітинних функціях, які впливають на суворість захворювання. Резистентність деяких рослин корелює з більш високими рівнями калію, порівняно з вмістом цього мікроелементу у тканинах сприйнятливих сортів.

Аналіз вмісту сухої речовини у надземній частині не виявив чіткої залежності між способом обробки об'єктів комплексними сполуками. Застосування обох сполук суттєво не впливало на цей показник, вміст сухої речовини був на рівні контролю (рис. 5).

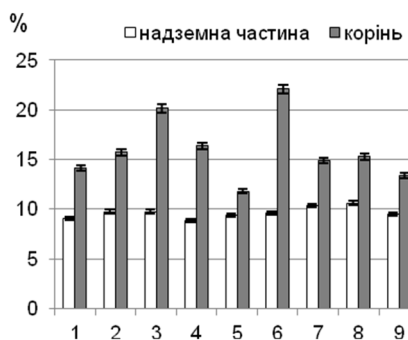


Рис. 5. Вплив комплексних сполук на вміст сухої речовини надземної частини та кореневої системи пшениці:

- 1 – контроль: без інокуляції ВСМП і без застосування препаратів;
- 2 – позакоренева обробка $Na[Cu(coxh-4H)] \cdot 4H_2O$;
- 3 – позакоренева обробка $Na[Cu(coxh-4H)] \cdot 4H_2O +$ ВСМП;
- 4 – позакоренева обробка $(Li_{0.5}K_{0.5})[Cu(fohx-4H)] \cdot 5H_2O$;
- 5 – позакоренева обробка $(Li_{0.5}K_{0.5})[Cu(fohx-4H)] \cdot 5H_2O +$ ВСМП;
- 6 – замочування насіння у $Na[Cu(coxh-4H)] \cdot 4H_2O$;
- 7 – замочування насіння у $Na[Cu(coxh-4H)] \cdot 4H_2O +$ ВСМП;
- 8 – замочування насіння у $(Li_{0.5}K_{0.5})[Cu(fohx-4H)] \cdot 5H_2O$;
- 9 – замочування насіння у $(Li_{0.5}K_{0.5})[Cu(fohx-4H)] \cdot 5H_2O +$ ВСМП

Проте вміст сухої речовини у кореневій системі був достовірно вищим порівняно з контролем майже у всіх варіантах обробки сполуками, окрім застосування сполуки літію і калію при вірусній інфекції (рис. 5). Найбільш ефективною за цим показником виявилася сполука натрію (замочування насіння) – відмічено підвищення вмісту сухої речовини порівняно із контролем на 56,3 %, при обробці вірусінфікованих рослин – на 5,2 %. Варто зазначити, що вказана сполука при позакореневій обробці спричиняла підвищення вмісту сухої речовини у вірусінфікованих рослинах на 42,5 %, а здорових – лише на 11,2 %. Таким чином, можна припустити, що комплексна сполука натрію може стимулювати певні процеси стійкості до вірусної інфекції ВСМП у рослин пшениці.

Висновки. Аналіз даних, одержаних при вивченні впливу макроциклічних координаційних сполук, в яких мідь (III) виступає комплексоутворювачем, а іони натрію чи літію і калію – зовнішньосферними катіонами, на ріст рослин пшениці за умов вірусного інфікування, виявив певну залежність у формуванні неспецифічної стійкості рослин пшениці до вірусної інфекції. Зокрема, виявлено позитивний ефект при позакореневій обробці комплексною сполукою, що містить катіони натрію. Замочування

насіння у розчинах комплексних сполук призводить до загального позитивного впливу на розвиток рослин пшениці сорту Нашадок. Досліджуючи вплив координаційних сполук на продуктивність рослин пшениці, встановлено, що після застосування сполуки з катіонами літію і калію маса надземної частини вірусінфікованих рослин збільшилася на 16,8 %, кореневої – на 35,6 %. Позакоренева обробка рослин сполукою натрію підвищувала вміст сухої речовини у кореневій системі на 11,2–56,3 % у здорових рослинах та на 5,2–42,5 % – у інфікованих вірусом рослинах пшениці. Таким чином, координаційні сполуки $Na[Cu(coxh-4H)] \cdot 4H_2O$ та $(Li_{0.5}K_{0.5})[Cu(fohx-4H)] \cdot 5H_2O$ підвищували масу рослин та вміст сухої речовини, що говорить про рістстимулюючий ефект досліджуваних речовин. Підвищення продуктивності пшениці відмічено і при ВСМП-інфекції, що може вказувати на формування неспецифічної стійкості рослин за обробки координаційними сполуками $Na[Cu(coxh-4H)] \cdot 4H_2O$ та $(Li_{0.5}K_{0.5})[Cu(fohx-4H)] \cdot 5H_2O$.

Список використаних джерел

1. Міщенко Л.Т. Вірусні хвороби озимої пшениці / Л.Т. Міщенко. – Київ, Фітосоціоцентр, 2009. – 352 с.
2. Mishchenko L. T. Viral diseases of winter wheat. Kyiv, Phytosociocenter, 2009, 352 p. (In Ukrainian).
3. Петренко В.П., Лучна І.С., Олейніков Є.С., Міщенко Л.Т. / Вісн. аграрної науки, 2016. – № 6. – С. 11–15.
4. Petrenkova V.P., Lucchaya I.S., Oleynikov E.S., Mischenko L.T. Visnyk ahramoi nauky, 2016, 6, 11–15. (In Ukrainian).
5. Харіна А.В. Хіміотерапія вірусних інфекцій / А.В. Харіна, І.Г. Будзанівська, В.П. Поліщук. – К., 2003. – 123 с.
6. Kharyna A.D., Budsanyvska I.G., Polyschuk V.P. Chemotherapy of viral infections. Kyiv, 2003, 123 p. (In Ukrainian).
7. Kovalenko O.G., Shcherbatenko I.S., Kyrychenko A.M., Vasylev V.N., Mikrobiol. Z., 2017, 79(1), 34–45.
8. Dordas C., Agron. Sustain. Dev., 2008, 28(1), 33–46.
9. Poschenrieder C., Tolrà R., Barceló J., Trends Plant Sci., 2006, 11(6), 288–295.
10. Miteva E., Hristova D., V. Nenova V., Maneva S., Sci. Hortic., 2005, 105, 343–358.
11. Turman D.A. Mechanism of metal tolerance in higher plants. In : Lepp, N.W. (Ed.), Effect of heavy metal Pollution on Plants. Pollution Monitoring Series, Vol. 2, Dordrecht : Springer, 1981, 239–249.
12. Fuhrer J., Plant Physiol., 1982, 70, 162–167.
13. Stroinski A., Wiczorek F.J., Biochem. Physiol. Pflanzen, 1990, 186, 417–421.
14. Ghoshroy S., Freedman K., Lartey R., Citovsky V., Plant J., 1998, 13, 591–602.
15. Boyd R.S., Moar W.J., Oecologia, 1999, 118, 218–224.
16. Seaker E.M., Bergman E.L., Romaine C.P., J. Am. Soc. Hortic. Sci., 1982, 107, 162–166.
17. Borkow G., Gabbay J., Curr. Med. Chem., 2005, 12, 2163–2175.
18. Minoshima M., Lu Y., Kimura T., Nakano R., Ishiguro H., Kubota Y., Hashimoto K., Sunada K., J. Hazard. Mater., 2016, 312, 1–7.
19. Fritsky I.O., Kozłowski H., Sadler P.J., Yefetova O.P., Świątek-Kozłowska J., Kalibabchuk V.A., Glowiak T., J. Chem. Soc., Dalton Trans, 1998, 19, 3269–3274.
20. Єфетова О.П., Слива Т.Ю., Фрицький І.О., Дударенко М.М., Калібабчук В.О., Кремер Р. // Допов. Нац. акад. наук Укр., 2002. – № 5. – С. 161–162.
21. Efetova O.P., Slyva T.Yu., Fritsky I.O., Dudarenko M.M., Kalibabchuk V.O., Kremer R. Dopov. Nac. akad. nauk Ukr., 2002, 5, 161–166.
22. Pap J.S., Szywriel L., Rowinska-Zyrek M., Nikitin K., Fritsky I.O., Kozłowski H., J. Mol. Catal. A: Chem., 2011, 334(1-2), 77–82.
23. Pierpoint W.S., Harrison B.D., J. Gen. Microbiol., 1963, 32, 429–440.
24. Shuster G., Davarsky K.A., Vassilev G.N., Antivir. Res., 1989, 11, 307–311.
25. Mallikarjun K.G., E-J. Chem., 2005, 2(1), 58–61.
26. Харіна А.В., Корнійчук І.В., Бисова М.Є., Кокозей В.М., Нестерова О.В. // Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія, 2005. – Вип. 44. – С. 51–53.
27. Kharina A.V., Kornijchuk I.V., Bysova M.Ye., Kokozey V.M., Nesterova O.V. Visnyk Kyivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimii, 2005, 44, 51–53. (In Ukrainian).
28. Pilon-Smits E.A., Quinn C.F., Tapken W., Malagoli M., Schiavon M., Curr. Opin. Plant Biol., 2009, 12, 267–274.
29. Allington W.B., Laird E.F., Phytopathology, 1954, 44, 297–299.
30. Chant S.R., Gbaja I.S. Phytoparasitica, 1985, 13, 45–57.
31. Pervez H., Ashraf M., Mahkhum M.I., Mahmood T., Pak. J. Bot., 2007, 39(2), 529–539.

Л. Мищенко, д-р биол. наук, lmishchenko@ukr.net,
К. Криницькая, асп.,
В. Павленко, канд. хим. наук, pavlenko_vadim@univ.kiev.ua,
А. Дунич, канд. биол. наук
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

ВЛИЯНИЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (III) НА ПРОДУКТИВНОСТЬ ВИРУСИФИЦИРОВАННЫХ РАСТЕНИЙ ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ

Исследовано влияние двух макроциклических координационных соединений меди (III), полученных реакцией темплатного синтеза оксалилгидразидов с карбонильными соединениями (циклогексанон или формальдегид) в присутствии солей меди (II), на рост и развитие растений яровой пшеницы, пораженных вирусом полосатой мозаики пшеницы. Установлено, что соединения увеличивают массу растений и содержание сухого вещества в зависимости от способа обработки. Соединение с противокатионами лития и калия повышает массу надземной части и корневой системы, соединение с противокатионом натрия – содержание сухого вещества в корнях как здоровых, так и инфицированных вирусом растений, что свидетельствует о стимуляции процессов устойчивости растений пшеницы к ВПМП инфекции.

Ключевые слова: координационные соединения меди (III), вирусы растений, вирус полосатой мозаики пшеницы, продуктивность.

L. Mishchenko, Dr.Sci., lmishchenko@ukr.net,
K. Krinitska, PhD Stud.,
V. Pavlenko, PhD, pavlenko_vadim@univ.kiev.ua,
A. Dunich, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

INFLUENCE OF MACROCYCLIC COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER (III) ON THE PRODUCTIVITY OF VIRUSINDICATED SPRING WHEAT PLANTS

Viral plant diseases cause crop losses and deterioration in product quality. One of the most widespread and harmful for wheat is Wheat streak mosaic virus. In this work, effect of two copper (III) macrocyclic coordination compounds on growth and development of spring wheat plants infected with Wheat streak mosaic virus is investigated. The macrocyclic complexes have been obtained by template synthesis by reaction of oxalyl dihydrazide with carbonyl compounds (cyclohexanone or formaldehyde) in the presence of copper(II) salts and atmospheric oxygen in aqueous solution. Identity and purity of the isolated compounds was confirmed by elemental analysis and powder X-ray analysis. The structure of the complexes was established by means of single crystal X-ray analysis. Aqueous solutions of both complexes can exist indefinitely long at ambient conditions without any signs of destruction. It was found that compounds increased plant weight and its dry matter content depending on the application method. In two variants, the seeds were sprouted on distilled water and treated with 0.05% solution of the studied complexes and in two other variants the seeds were soaked in 0.1% solutions of the same complexes, and then sprouted at 22°C. A positive effect on non-specific plant resistance upon foliar treatment with sodium-containing compound has been detected. Seed soaking with solutions of complex compounds result in overall positive impact on wheat development. The lithium and potassium counter cation-containing compound increased the weight of the ground part and root system, while compound with sodium counter cation - dry matter content in the roots in both healthy and virus infected plants. This indicates about the stimulation of resistance processes in wheat plants to WSMV-infection.

Keywords: copper (III) coordination compounds, plant viruses, wheat striped mosaic virus, productivity.

УДК 543.48+547.83

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).20](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).20)

В. Кир'якулов, студ.,
А. Макеєв, асп., makeev_a@ukr.net
Т. Кеда, канд. хім. наук,
О. Запорожець, д-р хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ТА ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОНДЕНСОВАНИХ ЦІАНОПІРИДИНІВ

З метою раціонального дизайну нових оптичних зондів із залученням сучасних підходів молекулярної спектроскопії дослідили спектрофотометричні і протолітичні властивості нових конденсованих ціанопіридинів. Показано, що сполуки за рахунок конденсованого бензотіазольного фрагменту поглинають у діапазоні 350–450 нм, молярні коефіцієнти поглинання сполук у розчинниках різного типу становлять на рівні 10^3 – 10^4 л·моль⁻¹·см⁻¹. У слабкокислому середовищі за рахунок протонування хромофорного центру по амідиновому угруповуванню відбувається гіпсохромний зсув максимуму. Розраховані умовні константи протонування сполук lgKp' у водно-органічному середовищі становлять 2,67–4,95. Показано, що депротонування у сильнолужному середовищі конденсованих ціанопіридинів з азаеторозамісниками призводить до розкриття циклу, що робить їх придатними для використання як оптичних зондів лише у нейтральному і слабкокислих розчинах. 3-(3-Гідроксипропіл)-1-іміно-2-(бензотіазол-2-іл)-1Н-бензо[4,5]тіазоло[3,2-а]піридин-4-карбонітрил, що містить бензотіазольний замісник у α -положенні до амідинового угруповання, виявився стійким до дії лужного середовища та характеризується оборотністю протонування-депротонування, що вказує на перспективність його використання як ацидиметричного зонду у широкому інтервалі кислотності.

Ключові слова: конденсовані ціанопіридини, спектрофотометрія, константи протонування

Вступ. Створення оптичних зондів є перспективним напрямком, що активно розвивається в останні роки [1 – 4]. Для раціонального дизайну індикаторних сполук необхідно враховувати низку параметрів, що забезпечать здатність зонду проявляти високоселективний оптичний відгук на аналіт. Основними критеріями є надійність індикатора щодо дії хімічних речовин і світла, його стабільність у часі та можливість багаторазового використання [5]. Вагоме місце серед поліфункціональних гетероциклічних сполук займають похідні бензотіазолу [6], що знайшли застосування в медицині, як протипухлинні засоби [7], та хімії [8], як молекулярні та йонні сенсори [9]. Різноманіття підходів органічного синтезу дає можливість

створення сполук з перспективними властивостями, зокрема і на основі бензотіазолу. Нові конденсовані ціанопіридини [10] завдяки спряженій π -системі і жорсткій будові каркасу бензотіазольного фрагменту вбачаються перспективними флюоресцентними сполуками, що, завдяки амідиновому угруповуванню, можуть проявляти властивості зондів, чутливих до зміни кислотності середовища. Розробка нових оптичних зондів із заданими властивостями на їх основі є актуальним завданням.

Метою даної роботи було дослідження спектрофотометричних і протолітичних властивостей конденсованих ціанопіридинів методами молекулярної спектроскопії.

Матеріали і методика досліджень. У роботі використовували ацетонітрил, етанол та диметилсульфоксид (ДМСО) кваліфікації х.ч. ("Sigma-Aldrich") без додаткового очищення. Бідистильовану воду отримували перегонкою дистиляту в кварцевому посуді відповідно до методики [11]. Конденсовані ціанопіридини загальної формули (1) (рис. 1): 3-(3-гідроксипропіл)-1-іміно-2-(бензотіазол-2-іл)-1H-бензо[4,5]тіазоло[3,2-α]піридин-4-карбонітрил (R1) $M=416,50$ г/моль; 3-(3-гідроксипропіл)-1-іміно-2-(хінолін-2-іл)-1H-бензо[4,5]тіазоло[3,2-α]піридин-4-карбонітрил (R2), $M=410,50$ г/моль; 2-(1-(диформетил)-1H-бензо[d]імідазол-2-іл)-3-(3-гідроксипропіл)-1-іміно-1H-бензо[4,5]тіазоло[3,2-α]піридин-4-карбонітрил (R3), $M=449,48$ г/моль; 3-(3-гідроксипропіл)-1-іміно-2-(1-(2,2,2-трифторетил)-1,4-дигідропіразин-2-іл)-1H-бензо[4,5]тіазоло[3,2-α]піридин-4-карбонітрил (R4), $M=445,46$ г/моль; 2-(1-бензил-1H-імідазол-2-іл)-3-(3-гідроксипропіл)-1-іміно-1H-бензо[4,5]тіазоло[3,2-α]піридин-4-карбонітрил (R5), $M=439,54$ г/моль; 3-(3-гідроксипропіл)-1-іміно-2-(6,7,8,9-тетрагідро-5H-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]зепін-3-іл)-1H-бензо[4,5]тіазоло[3,2-α]піридин-4-карбонітрил (R6), $M=418,52$ г/моль; – синтезували відповідно до [10]. Вихідні розчини цих сполук $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л у етанолі, ДМСО та ацетонітрилі готували розчиненням точних наважок реагентів у відповідних розчинниках. Робочі розчини готували, розбавляючи вихідні, безпосередньо перед проведенням експерименту. Розчини NaOH готували розчиненням точної наважки сухого лугу в бідистильованій воді. Стандартизацію проводили титруванням фіксанальним розчином HCl, індикатор – метилоранж. Розчин 1,0 моль/л хлоридної кислоти готували з фіксаналу на бідистильованій воді. Розчин 0,1 моль/л сульфатної кислоти готували розбавленням 9,0 моль/л розчину кваліфікації ос.ч. Зважування проводили на аналітичних терезах ВЛР-200. Спектрофотометричні дослідження проводили з використанням спектрофотометра UV-2401PC UV-Vis (Shimadzu). Контроль pH розчинів здійснювали за допомогою іоніміру універсального рХ-150МІ (Росія).

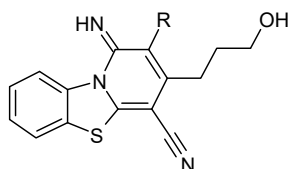


Рис. 1. Структурна формула конденсованих ціанопіридинів [10]

Результати дослідження та їх обговорення. Реагенти R1-R6 добре розчинні в ДМСО і помірно розчинні в ацетонітрилі та етанолі. Для вивчення спектрофотометричних властивостей реагентів R1-R6 реєстрували спектри поглинання розчинів реагентів різної концентрації. Завдяки наявності трициклічного фрагменту реагенти поглинають у ближній УФ-ділянці та синій частині видимого спектру. Як приклад, на рис. 2 представлено спектри поглинання сполуки R4 залежно від концентрації реагенту у розчині. Оптична густина розчинів лінійно зростає до концентрації реагентів 20 мкмоль/л, а у нормованих спектрах поглинання сполук за даних концентрацій відсутні ізобестичні точки, що вказує на відсутність агрегування у розчині.

Спектри поглинання реагентів R1-R6 характеризуються уширеними смугами з максимумами поглинання від 391 до 400 нм, що зумовлює забарвлення розчинів реагентів від лимонно-жовтого до жовто-оранжевого. Розраховані молярні коефіцієнти поглинання сполук у розчинниках різного типу становлять на рівні $n(10^3-10^4)$ л·моль⁻¹·см⁻¹ залежно від природи замісника у α-положенні до амідинового угруповання (табл. 1). Для сполук R2-R6 з нітрогеновмісними

гетероциклічними замісниками характерні більш коротковильові смуги поглинання. Введення електродонорного сульфору у ароматичне ядро замісника, як у сполуки R1, призводить до батохромного зсуву максимуму довгохвильової смуги поглинання і збільшення значення молярних коефіцієнтів поглинання.

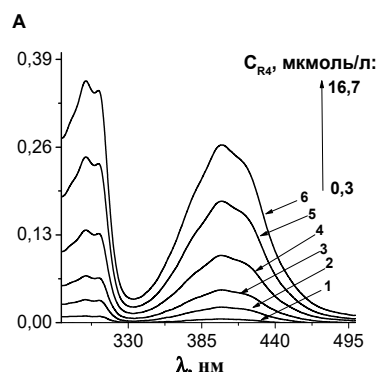


Рис. 2. Спектри поглинання розчинів сполуки R4 в ДМСО, мкмоль/л: 0,3 (1), 1,6 (2), 3,2 (3), 6,3 (4), 11,8 (5), 16,7 (6). $l=1,00$ см

Протолітичні властивості сполук є однією з основних характеристик оптичних зондів, зокрема чутливих до зміни кислотності середовища. З огляду на структурну формулу конденсованих ціанопіридинів можна передбачити наявність двох центрів протонування у їхніх молекулах – амідинового фрагменту та нітрогену гетероциклічного замісника. Більш основним з них є саме амідинове угруповання [12]. Для визначення умовної константи протонування амідинового фрагменту ($-N=C=N-$), що входить до складу бензотіазольного кільця, використали метод спектрофотометричного титрування. Для цього реєстрували спектри поглинання розчинів реагентів в етанолі при додаванні хлоридної кислоти (рис. 3). Видно, що при протонуванні відбувається гіпсохромний зсув максимуму поглинання внаслідок порушення довжини ланцюга спряження, що супроводжується знебарвленням розчинів.

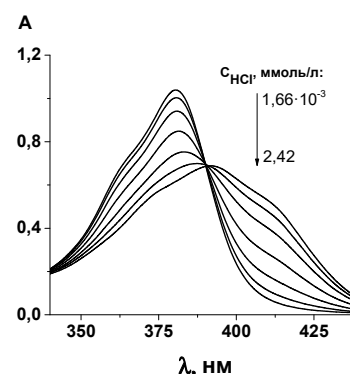


Рис. 3. Спектри поглинання 50,0 мкмоль/л етанольного розчину R2 у присутності хлоридної кислоти різної концентрації. $l=1,00$ см

Умовну константу протонування сполук ($\lg K_p$) розраховували обробкою отриманих даних за методом Гендерсона-Гасельбаха [13]:

$$\lg K_p = pH + \lg \left(\frac{\epsilon_M - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_1} \right),$$

де ϵ_M і ϵ_1 – молярні коефіцієнти поглинання нейтральної та протонуваної форми, ϵ – молярний коефіцієнт поглинання суміші протонуваної форми і нейтральної молекули, pH – функція скляного електроду. З табл. 2 видно, що отримані значення умовних констант протонування добре узгоджуються з даними, розрахованими з використанням програмного забезпечення ACD Labs.

Таблиця 1

Спектрофотометричні характеристики сполук R1-R6 у розчинниках різної природи

Реагент	Замісник	Розчинник					
		етанол		ацетонітрил		ДМСО	
		λ_{max} , нм	$\epsilon, 10^3$ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	λ_{max} , нм	$\epsilon, 10^3$ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	λ_{max} , нм	$\epsilon, 10^3$ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
R1		400	14,0 ± 0,4	-	-	398	14,2 ± 0,6
R2		391	11,0 ± 0,4	-	-	-	-
R3		392	11,9 ± 0,6	394	6,4 ± 0,9	395	14,5 ± 0,8
R4		393	8,2 ± 0,4	392	12,3 ± 0,5	392	15,1 ± 0,8
R5		394	10,8 ± 0,7	393	9,4 ± 0,2	394	12,8 ± 0,4
R6		394	10,9 ± 0,8	392	13,0 ± 0,8	394	12,3 ± 0,4

Таблиця 2

Умовні константи протонування сполук R1-R6

Реагент	Теоретично розраховане значення (ACD Labs)	lg K _p ^f		
		Метод спектрофотометрії (розчинник)		
		(C ₂ H ₅ OH)	(CH ₃ CN)	(DMSO)
R1	4,7 ± 0,6	4,7 ± 0,6	-	4,58 ± 0,06
R2	4,46 ± 0,40	3,74 ± 0,10	-	3,99 ± 0,06
R3	4,15 ± 0,40	4,11 ± 0,12	5,13 ± 0,15	3,32 ± 0,05
R4	4,95 ± 0,40	3,57 ± 0,04	4,66 ± 0,11	3,56 ± 0,06
R5	3,86 ± 0,40	-	-	2,67 ± 0,17
R6	4,08 ± 0,40	3,20 ± 0,06	4,55 ± 0,06	3,09 ± 0,06

З урахуванням того, що амідиновий фрагмент є амфолітом, реєстрували спектри поглинання розчинів в етанолі при додаванні натрію гідроксиду. Для сполуки R1 з бензотіазольним замісником при концентрації лугу у розчині на рівні 1,0 ммоль/л спостерігається батохромний зсув у спектрі поглинання і утворення депротонованої яскраво-помаранчевої форми ($\Delta\lambda$ становить 80 нм) (рис 4).

Протонування-депротонування сполуки R1 відбувається оборотно у межах pH 1–12 відповідно до схеми (рис. 5).

Сполуки R2-R6 з нітрогеновмісними замісниками після депротонування у сильнолужному середовищі (pH 12) піддаються деструкції, що пояснюється розкриттям амінопіридинового фрагменту та рециклізацією інтермедіату на більш основний замісник [14].

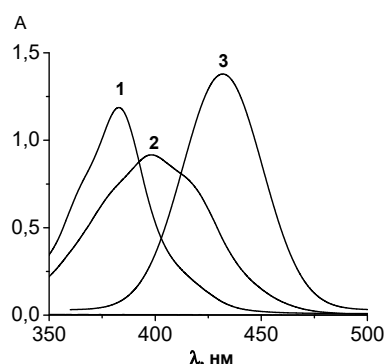


Рис. 4. Спектри поглинання протолітичних форм сполуки R1 у етанолі: протонувана, H₂R⁺ (1), молекулярна, HR (2), дисоційована, R⁻ (3)

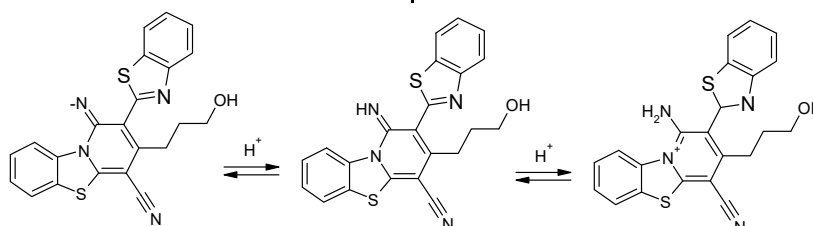


Рис. 5. Схема протонування-депротонування сполуки R1

Висновки. Конденсовані ціанопіридини проявляють хромоформні властивості у розчинах органічних розчинників – для молекулярної форми сполук характерна уширена смуга в діапазоні 350 – 450 нм. При введенні добавок кислоти за рахунок протонування хромоформного центру по амідиновому угруповуванню відбувається гіпсохромний зсув максимуму. Умовні константи протонування сполук IgKp^f у водно-органічному середовищі знаходяться в межах 2,67 – 4,95 залежно від природи замісника у α -положенні до амідинового угруповання і типу розчинника. Депротонування конденсованих ціанопіридинів з азагеторозамісниками призводить до розкриття циклу, що робить їх придатними для використання лише у нейтральному і слабкокислому середовищі. Сполука, що містить бензотіазольний замісник, виявилась стійкою до дії лужного середовища та характеризується оборотністю протонування-депротонування, що вказує на перспективність її використання як ацидиметричного зонду у широкому інтервалі кислотності.

Список використаних джерел

1. Drummen G. P., *Molecules*, 2012, 17, 14067–14090.
2. Yin S., Leen V., Snick S., Boens N., Dehaen W., *Chem. Commun.*, 2010, 46, 6329–6331.

V. Кир'якулов, студ.,
A. Makeev, асп., makeev_a@ukr.net
T. Кедя, канд. хим. наук,
O. Запорожец, д-р хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ЦИАНОПИРИДИНОВ**

С целью рационального дизайна новых оптических зондов с использованием современных подходов молекулярной спектроскопии исследовали спектрофотометрические и протолитические свойства новых конденсированных цианопиридинов. Показано, что соединения за счет конденсированного бензотиазольного фрагмента поглощают в диапазоне 350 – 450 нм, молярные коэффициенты поглощения соединений в растворителях разного типа составляют на уровне $\pi(10^3 - 10^4)$ л·моль⁻¹·см⁻¹. В слабокислой среде за счет протонирования хромоформного центра по амидиновому фрагменту происходит гипсохромный сдвиг максимума. Рассчитанные условные константы протонирования соединений IgKp^f в водно-органической среде составляют 2,67–4,95. Показано, что депротонирование в сильнощелочной среде конденсированных цианопиридинив с азагеторозаместителями приводит к раскрытию цикла, что делает их пригодными для использования в качестве оптических зондов лишь в нейтральных и слабокислых растворах. 3-(3-Гидроксипропил)-1-имино-2-(бензотиазол-2-ил)-1H-бензо[4,5]тиазоло[3,2-с]пиридин-4-карбонитрил, содержащий бензотиазольный заместитель в α -положении к амидиновому фрагменту, оказался устойчивым к действию щелочной среды и характеризуется обратимостью протонирования-депротонирования, что указывает на перспективность его использования как ацидиметрического зонда в широком интервале кислотности.

Ключевые слова: конденсированные цианопиридины, спектрофотометрия, константы протонирования.

V. Kyr'iakulov, Student,
A. Makeev, PhD-student, makeev_a@ukr.net
T. Keda, PhD,
O. Zaporozhets, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SPECTROPHOTOMETRIC AND PROTOLYTIC PROPERTIES OF FUSED CYANOPYRIDINES

Development of new optical probes is a promising trend that has been actively implemented in recent years. A rational design of the probes should consider a number of parameters that contribute to the ability of the probe to exhibit highly selective optical response to the analyte. The obvious criteria are the chemical stability and reactivity of the probe, its photostability and the possibility of its reusable application. In this work, new probes based on fused benzothiazoles with different heterocyclic substituents were studied. The spectrophotometric characteristics of compounds in dimethylsulfoxide, acetonitrile and ethanol solutions were obtained. The probes exhibited the absorption in the near UV region and the blue part of the visible spectrum. Absorption spectra of the molecules are characterized by broad band with absorption maximum around 391–400 nm. The selected compounds demonstrated a slight positive solvatochromism. The blue shift of absorption maxima is due to the formation of protonated form of the probe in the presence of hydrochloric acid. Further, in basic conditions, the absorbance maxima of the probes are localized at longer wavelength ($\Delta\lambda$ around 80 nm). Reversibility of compounds in the reactions of deprotonation-protonation was studied. Formal protonation constants of compounds (IgKp^f) in water-organic solutions were calculated using the UV-Vis spectrophotometry titration method. Protonation constants of probes are in the range: $\text{IgKp}^f = 2.67-4.95$. The obtained values of the protonation constants are in good agreement with the data calculated using the software ACD Labs. The presence of the amidine fragment in the structure of the chromophore core leads to an increase in its basicity, with respect to heterocyclic substituents. It was shown that the presence of a substituent more basic than benzothiazole leads to the destruction of the probe in solution with a pH 11. It occurs due to the opening of the iminopyridine cycle into its synthetic precursor. Based on the results, 2-(1,3-benzothiazol-2-yl)-3-(3-hydroxypropyl)-1-imino-1H-pyrido[2,1-b][1,3]benzothiazole-4-carbonitrile was selected for further use as sensitive pH probe.

Keywords: fused cyanopyridines, UV-Vis spectrophotometry, protonation constants.

3. He X., Zhang J., Liu X., Dong L., Huayu D., Qiu H., Yin Sh., *Sens. Actuators B.*, 2014, 192, 29–35.
4. Wang X., Ma H., Ding G., Lu Y., Gong Y., Zhang Sh., Luo Z., Li H., *Tetrahedron Lett.*, 2015, 56, 2758–2763.
5. Demchenko A. *Introduction to Fluorescence Sensing*. Springer International Publishing, 2015, 794 p.
6. Bansala D., Gupta R., *Dalton Trans.*, 2016, 45, 502–507.
7. Singh M., Modi A., Narayan G., Singh S.K., *Anticancer Drugs*, 2016, 27, 519–532.
8. Razi S., Ali R., Gupta R., Dwivedi S., Sharma G., Koch B., Misra A., *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2016, 324, 106–116.
9. Paulpandi R., Ramasamy S., Paulraj M., Baños F., Villora G., Cerón-Carrasco J., Perez-Sanchez H., Enoch I., *RSC Adv.*, 2016, 6, 15670–15677.
10. Milokhov D., Khilya O., Turov A., Medvediev V., Shishkin O., Volovenko Y., *Tetrahedron*, 2014, 70, 1214–1222.
11. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
12. Karyakin Yu. V., Angelov I.I. *Pure chemicals*. Moscow, Khimija, 1974, 480 p. (in Russian).
13. Tsutomu Ishikawa. *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*. John Wiley & Sons, Ltd., 2009, 326 p.
14. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – Москва, Ленинград: Химия, 1964. – 380 с.
15. Albert A., Sergeant E. *Acid and base ionization constants*. Moscow, Khimija, 1964, 380 p. (in Russian).
16. Simon K., Hermecz I., Meszaros Z., *J. Heterocyclic Chem.*, 1987, 24, 645.

Надійшла до редколегії 18.12.18