

УДК 54(051)

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

Для викладачів, наукових співробітників, аспірантів і студентів.

Изложены данные об особенностях получения, строения, свойств и применения новых неорганических и органических соединений и закономерности сорбционных взаимодействий в аналитической химии.

Для преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и студентов.

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

For lectures, scientists, aspirants and students.

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР**РЕДАКЦІЙНА
КОЛЕГІЯ**

В.М. Кокозей, д-р хім. наук, проф.

Р.П. Линник (м. Київ), канд. хім. наук (відп. секр.); М.С. Слободяник (м. Київ), д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України; В.М. Амірханов (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; Р.Д. Лампека (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; К.В. Домасевич (м. Київ), д-р хім. наук, старш. наук. співроб.; С.А. Неділько (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; Ю.О. Тітов (м. Київ), д-р хім. наук, старш. наук. співроб.; В.І. Пехньо (м. Київ), д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України; М.М. Герасимчук (м. Спрінгфілд, США), д-р хім. наук, проф.; А.А. Мохір (м. Ерланген, Федеративна Республіка Німеччина), д-р хім. наук, проф.; Ю.М. Воловенко (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; В.П. Хиля (м. Київ), д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України; З.В. Войтенко (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; В.Г. Пивоваренко (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; І.В. Комаров (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; О.М. Шиванюк (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; В.І. Кальченко (м. Київ), д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України; О.А. Запорожець (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; В.М. Зайцев (м. Ріо-де-Жанейро, Бразилія), д-р хім. наук, проф.; О.Ю. Назаренко (м. Буффало, США), д-р хім. наук, проф.; І.О. Фрицький (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; О.В. Іщенко (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; Л.П. Олексенко (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; С.В. Михаловський (м. Брайтон, Велика Британія), канд. хім. наук, проф.; О.Ю. Колендо (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; В.Г. Сиромятніков (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; І.О. Савченко (м. Київ), д-р хім. наук, проф.; В.В. Шевченко (м. Київ), д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України

Адреса редколегії

01033, Київ, вул. Л. Толстого, 12, хімічний факультет
☎ (38044) 239 33 11

Затверджено

Вченою радою хімічного факультету
20.11.19 (протокол № 3)

Атестовано

Атестаційною колегією Міністерства освіти і науки.
Наказ № 153 від 14.02.14

Зареєстровано

Державною реєстраційною службою України.
Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 19960-9760Р від 17.05.13

**Засновник
та видавець**

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет".
Свідоцтво внесено до Державного реєстру
ДК № 1103 від 31.10.02

Адреса видавця

кімн. 43, 6-р Тараса Шевченка, 14, Київ, 01030
☎ (38 044) 239 31 72, 239 32 22; факс 239 31 28

BULLETIN

TARAS SHEVCHENKO NATIONAL UNIVERSITY OF KYIV

ISSN 1728-2209

CHEMISTRY

1(56)/2019

Established in 1958

UDK 54(051)

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

For lectures, scientists, aspirants and students.

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

Для викладачів, наукових співробітників, аспірантів і студентів.

Изложены данные об особенностях получения, строения, свойств и применения новых неорганических и органических соединений и закономерности сорбционных взаимодействий в аналитической химии.

Для преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и студентов.

EXECUTIVE EDITOR

V.M. Kokozya, professor, Dr. Sci.

EDITORIAL BOARD

R.P. Linnik (Kyiv), PhD (secretary); M.S. Slobodyanik (Kyiv), prof., Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine; V.M. Amirkhanov (Kyiv), prof., Dr. Sci.; R.D. Lampeka (Kyiv), prof., Dr. Sci.; K.V. Domasevitch (Kyiv), senior researcher, Dr. Sci.; S.A. Nedilko (Kyiv), prof., Dr. Sci.; Yu.O. Titov (Kyiv), senior researcher, Dr. Sci.; V.I. Pekhno (Kyiv), prof., Dr. Sci. Corresponding Member of the NAS of Ukraine; M.M. Gerasimchuk (Missouri State University, Springfield, USA), prof., Dr. Sci.; A.A. Mokhir (Erlangen, Germany), prof., Dr. Sci.; Yu.M. Volovenko (Kyiv), prof., Dr. Sci.; V.P. Khylya (Kyiv), prof., Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine; Z.V. Voitenko (Kyiv), prof., Dr. Sci.; V.G. Pivovarenko (Kyiv), prof., Dr. Sci.; I.V. Komarov (Kyiv), prof., Dr. Sci.; O.M. Shivanyuk (Kyiv), prof., Dr. Sci.; V.I. Kalchenko (Kyiv), prof., Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine; O.A. Zaporozhets (Kyiv), prof., Dr. Sci.; V.M. Zaitsev (Rio de Janeiro, Brazil), prof., Dr. Sci.; O.Yu. Nazarenko (Buffalo, USA), professor, Dr. Sci.; I.O. Fritsky (Kyiv), prof., Dr. Sci.; O.V. Ischenko (Kyiv), prof., Dr. Sci.; L.P. Oleksenko (Kyiv), prof., Dr. Sci.; S.V. Mikhalovsky (Brighton, United Kingdom), prof., PhD; O.Yu. Kolendo (Kyiv), prof., Dr. Sci.; V.G. Syromyatnikov (Kyiv), prof., Dr. Sci.; I.O. Savchenko (Kyiv), prof., Dr. Sci.; V.V. Shevchenko (Kyiv), prof., Dr. Sci. Corresponding Member of the NAS of Ukraine

Address

Faculty of Chemistry,
12, L'va Tolstoho Street, Kyiv, 01033, Ukraine
☎ (38044) 239 33 11

Approved by

the Academic Council of the Faculty of Chemistry
November 20, 2019 (Protocol # 3)

Certified by

the Attestation Panel of the Ministry of Education and Science of Ukraine,
Order № 153, February 14, 2014

Registered by

the State Registration Service of Ukraine.
Certificate of State registration
KB № 19960-9760P, May 17, 2013

Founded and published

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Publishing and Polygraphic center "University of Kyiv"
State Certificate # 1103 issued on 31.10.02

Address of publisher

Office 43, 14 Shevchenko Blvd., Kyiv, 01601
☎ (38044) 239 31 72, 239 32 22; Fax 239 31 28

Старова В., Хоменко Д., Дорошук Р., Лампека Р. 3-(2-Піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-тріазол як реагент для флуориметричного визначення мікрокілЬкостей цинку	6
Смик Н., Копаниця Б. Модифікований електрод для вольтамперометричного визначення NO ₃ ⁻ в солоних водах.....	9
Верба В., <u>Запорожець О.</u>, Кухаренко І., Кульбака Є. Сорбційне концентрування та визначення стибію і телуру на модифікованому силікагелі.....	14
Головата Н., Котова Н., Усенко Н. Моделювання термодинамічних властивостей розплавів потрійної системи Ge-Mn-Gd	18
Шилін С., Войтенко З., Нечай М. Синтетичні піридиновмісні амінокислоти та їхні похідні	22
Шилін С., Шабликін О., Шабликін О., Хиля В., Нагорна З. Окремі випадки утворення о-алкоксикоричних кислот на основі кумаринів в умовах О-алкілювання	25
Давиденко М., Давиденко І., Кравченко В., Мокринська О., Павлов В., Студзинський С., Тарасенко В., Тонкопєва Л. Вплив природи замісника в азобензольних хромофорах на дифракційну ефективність поляризаційних голограм	30
Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо О. Термостабілізація полістиролу стирилхінолінвмісними метакрилатами.....	33
Овденко В., Вишневський Д., Студзинський С., Давиденко М. Синтез та фотовольтаїчні властивості симетричних біс-азометинів з акцепторними замісниками у 4,4'-положенні	36
Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо О. Кінетичні дослідження метакрилових мономерів на основі 2-стирилхіноліну	40
Ніколаєва О., Вретік Л., Яновська Е., Кондратенко О., Тун Г. Осадова кополімеризація 4-вінілпіридину зі стиролом	42

СОДЕРЖАНИЕ

Старова В., Хоменко Д., Дорошук Р., Лампека Р. 3-(2-Пиридил)-5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазол как реагент для флуориметрического определения микроколичеств цинка	6
Смык Н., Копаница Б. Модифицированный электрод для вольтамперометрического определения NO_3^- в соленых водах	9
Верба В., <u>Запорожец О.</u>, Кухаренко И., Кульбака Е. Сорбционное концентрирование и определение стибия и теллура на модифицированном силикагеле	14
Головатая Н., Котова Н., Усенко Н. Моделирование термодинамических свойств расплавов тройной системы Ge-Mn-Gd	18
Шилин С., Войтенко З., Нечай М. Синтетические пиридинзамещенные аминокислоты и их производные	22
Шилин С., Шаблыкина О., Шаблыкин О., Хиля В., Нагорная З. Частные случаи образования <i>o</i> -алкоксикоричных кислот на основе кумаринов в условиях <i>O</i> -алкилирования	25
Давиденко Н., Давиденко И., Кравченко В., Мокринская Е., Павлов В., Студзинский С., Тарасенко В., Тонкопиева Л. Влияние природы замесителя в азобензольных хромофорах на дифракционную эффективность поляризационных голограмм	30
Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо А. Термостабилизация полистирола стирилхинолинсодержащими метакрилатами	33
Овденко В., Вишневский Д., Студзинский С., Давиденко Н. Синтез и фотовольтаические свойства симметричных бис-азометинов с акцепторными заместителями в 4,4'-положении	36
Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо А. Кинетические исследования метакриловых мономеров на основании 2-стирилхинолина	40
Николаева Е., Вретик Л., Яновская Э., Кондратенко О., Тун Г. Осадочная сополимеризация 4-винилпиридина со стиролом	42

CONTENTS

Starova V., Khomenko D., Doroshchuk R., Lampeka R. 3-(2-Pyridil)-5-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazol as a reagent for fluorimetric determination of micro-amounts of zinc	6
Smyk N., Kopanytsa B. Modified electrode for NO ₃ ⁻ determination in saline waters by voltammetry method	9
Verba V., Zaporozhets O., Kucharenko I., Kul'baka E. Sorption preconcentration and determination of antimony and tellurium on modified silica gel	14
Golovata N., Kotova N., Usenko N. Modeling of thermodynamic properties of the melts of ternary Ge-Mn-Gd system	18
Shilin S., Voitenko Z., Nechai M. Synthetic pyridine substituted amino acids and their derivatives	22
Shilin S., Shablykina O., Shablykin O., Khilya V., Nagorna Z. Certain cases of <i>o</i> -alkoxycinnamic acids creation from coumarins in O-alkylation condition	25
Davidenko M., Davidenko I., Kravchenko V., Mokrinska O., Pavlov V., Studzinsky S., Tarasenko V., Tonkopiyeva L. The effect of the substituent nature in the azobenzene chromophores on diffraction efficiency of polarization holograms	30
Kharchenko O., Smokal V., Krupka O., Kolendo A. Thermostability of polystyrene by styrylquinoline containing methacrylates	33
Ovdenko V., Vyshnevskyi D., Studzinsky S., Davidenko N. Synthesis and photovoltaic properties of symmetric bis-azomethines with acceptor substituents in the 4,4'-position.....	36
Kharchenko O., Smokal V., Krupka O., Kolendo A. Kinetic's investigation of methacrylic monomers based on 2-styrylquinoline	40
Nikolaeva O., Vretik L., Yanovska E., Kondratenko O., Tun G. Precipitation copolymerization of 4-vinylpyridine and styrene.....	42

3-(2-ПИРИДИЛ)-5-(2-ГІДРОКСІФЕНІЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛ ЯК РЕАГЕНТ ДЛЯ ФЛУОРИМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ЦИНКУ

Охарактеризовано фізико-хімічні властивості 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксіфеніл)-1,2,4-тріазолу ($\log P=3,0\pm 0,1$, $pK_{a1}=3,98\pm 0,05$, $pK_{a2}=8,74\pm 0,03$, $\varepsilon^{320}\approx 1,36\cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Інтенсивна флуоресценція ліганду спостерігається у довгохвильовій ділянці спектра $\lambda^{em}_{max}\approx 535$ нм. Можливість використання даного ліганду як реагенту-флюорофору доведено при флуориметричному визначенні вмісту цинку у зразку волосся та таблетці вітамінів "Дуовіт". Розроблені методики дають задовільно правильні та відтворювані результати.

Ключові слова: похідні 1,2,4-тріазолу, флуоресценція, визначення цинку.

Вступ. Цинк є життєво важливим для людини мікроелементом, який регулює ріст людини, забезпечує нормальне функціонування органів чуття, має антиоксидантні властивості та є необхідним в організмі для синтезу гормонів щитовидної залози, зокрема інсуліну [1–4]. Для кількісного визначення вмісту цинку в організмі людини зазвичай використовують атомно-абсорбційну та флуоресцентну спектроскопії, спектрофотометричний та рентген-флуоресцентний методи аналізу [5]. Метод полуменевої атомно-абсорбційної спектроскопії з попереднім концентруванням широко застосовують для визначення вмісту цинку у воді, біологічних об'єктах, зразках печінки, нігтів і волосся (МВ $\approx 2,2$ мкг/г із застосуванням екстракції хелатуючою смолою) [6], а також у харчових продуктах, зокрема йогурті (МВ $\approx 0,32$ мкг/г) [7]. Електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія придатна для визначення внутрішньоклітинного вмісту цинку та діагностики недостатці цього елемента в організмі. Цим методом було визначено цинк у плазмі крові у кількості 8,6 мкмоль/л [8]. Недоліком атомно-абсорбційного визначення є руйнування досліджуваного зразка.

Можливість встановити вміст визначуваного компонента без пошкодження біоб'єкта забезпечує люмінесцентний метод аналізу з використанням високочутливих флуоресцентних зондів. Із відомих на сьогодні реагентів-флюорофорів для визначення іонів цинку найчастіше використовують похідні хіноліну [9–12], біс(2-піридилметил)аміну [13–16], ациклічних та циклічних поліамінів [17–19], піразоліну [20], бензоксазолу [21]. Такими реагентами можна визначати цинк на рівні наномольних та субнаномольних концентрацій. Однак їх недоліки, такі як мала вибірковість щодо іонів цинку, нестабільність складу комплексів, залежність аналітичного сигналу від рН, фонові переходи та нератіометричність звужують коло їх застосування.

Тому розробка нових реагентів для визначення вмісту цинку в біологічних зразках залишається сучасним актуальним завданням. Основними вимогами, що висуваються до таких реагентів, є висока гідрофобність, мала чутливість до зміни кислотності середовища та інтенсивна флуоресценція у довгохвильовій ділянці спектра [22–24].

Похідні 1,2,4-тріазолу є фотостабільними органічними люмінофорами в УФ та видимій ділянках, що набули використання як активні елементи "лазерного середовища", ефективних транспортних матеріалів в органічних світлодіодах та вибіркових флуоресцентних хемосенсорів [25–27]. Разом з цим система 3-(2-піридил)-1,2,4-тріазол як хелатоутворююча частина молекули обумовлює можливість формування стійких координаційних сполук з іонами металів. Тому вибір жорсткої п-

кон'югованої молекули 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксіфеніл)-1,2,4-тріазолу (**H₂L**) як аналітичного реагента-флюорофору для визначення мікрокількостей цинку в біологічних зразках вбачається раціональним. Метою роботи було встановити основні фізико-хімічні властивості **H₂L** та з'ясувати можливість його використання при розробці методик флуориметричного визначення цинку.

Матеріали і методика досліджень. Синтез ліганду проводили згідно з методикою [28]. Робочий розчин **H₂L** готували розчиненням його точної наважки в органічному розчиннику спектроскопічної чистоти ДМСО (Merck). Для приготування робочого розчину цинку наважку $Zn(AC)_2\cdot 2H_2O$ (Реахим, ч.д.а.) розчиняли у дистильованій воді і встановлювали значення рН 2,5. Розчини гідроксиду натрію готували згідно з [29] і визначали їхню точну концентрацію титруванням стандартним розчином соляної кислоти. Робочий розчин HCl із концентрацією 0,1 моль/л готували за фіксаналом. Для приготування розчинів кислот та лугів використовували бідистильовану, звільнену від розчиненого у ньому CO₂ кип'ятінням.

Для визначення констант дисоціації функціональних груп **H₂L** до розчину додавали еквімолярну кількість хлоридної кислоти та проводили рН-метричне титрування протонізованої форми ліганду стандартизованим розчином лугу. Титрували за допомогою рН-метру (рН-340) зі скляним електродом ЕСЛ-43-07. Через малу розчинність даних сполук у воді їх умовні константи дисоціації (pK_f) визначали у суміші розчинників вода-ДМСО ($\omega_{H_2O}:\omega_{DMSO}=30:70 \div 70:30$). Розрахунок значень констант дисоціації досліджуваних сполук у воді (pK_a) проводили екстраполяцією лінійної залежності $pK_f = f(C_{DMSO}, \%)$ [30].

Коефіцієнт розподілу ($\log D_{7.4}$) **H₂L** в екстракційній системі вода-октанол, що за властивостями моделює ліпідну мембрану клітини, визначали при рН 7,4 (фосфатний буфер) за формулою $\log D_{7.4} = \log(C_o/C_w)$. Концентрацію ліганду у водній фазі (C_w) визначали спектрофотометрично за методом добавок, реєструючи оптичну густину в максимумі спектра поглинання, а концентрацію ліганду у фазі октанолу знаходили за різницею вмісту речовини в розчині до екстракції та C_w . Константу розподілу розраховували за формулою: $\log P = \log D_{7.4} + \log_{10}(1+10^{(pK_a-pH)})$.

Спектри поглинання ліганду реєстрували, застосовуючи UV/Vis спектрофотометр 2800 (Unico, USA), розчин порівняння – чистий розчинник.

Спектри флуоресценції розчинів **H₂L** та його комплексів із цинком реєстрували із застосуванням люмінесцентного спектрофотометра LS 55 (Perkin-Elmer, UK). Спектри флуоресценції та збудження реєстрували у діапазоні 200–800 нм з урахуванням фону розчинника за оптимальних довжин хвиль збудження і емісії для кожної сполуки.

Результати досліджень та їх обговорення. Встановлено, що логарифм константи розподілу 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-тріазолу в екстракційній системі вода–н-октанол становить $3,0 \pm 0,1$. Дані, одержані на основі кривих потенціометричного титрування, свідчать, що дисоціація протонного атому азоту в піридиновому циклі ліганду відбувається при $\text{pH} \approx 4$, показник першої константи дисоціації у воді (pK_{a1}) становить $3,98 \pm 0,05$. Значення pK_{a2} відповідає за дисоціацію групи N–H тріазольного фрагмента і дорівнює $8,74 \pm 0,03$. За обраних умов експерименту третій стрибок титрування на кривих не спостерігається. Однак згідно з теоретично розрахованими в програмі ACDLab даними титрування O–H-групи фенільного фрагмента має відбуватися при $\text{pH} \approx 11$ ($\text{pK}_{a3}^{\text{теор}} = 11,1 \pm 0,3$).

Спектр поглинання розчину H_2L у ДМСО характеризується двома смугами з максимумами при 272 нм та 320 нм (рис. 1), що обумовлені π - π^* -переходами всередині ліганду. Значення молярного коефіцієнта поглинання для цих смуг становить $1,18 \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ та $1,36 \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$, відповідно.

На спектрах флуоресценції H_2L також спостерігаються дві смуги при 402 нм та 535 нм (рис. 1). Висока інтенсивність флуоресценції у довгохвильовій ділянці спектра свідчить про перспективність використання даного ліганду як аналітичного реагенту-флюорофору.

Поступове додавання розчину цинку ($C_{\text{Zn}^{2+}} \leq 2,5 \cdot 10^{-6}$ М) до розчину H_2L приводить до підвищення інтенсивності та невеликого батохромного зміщення смуг поглинання відносно спектра ліганду ($\Delta\lambda \approx 4$ нм). При цьому на спектрах поглинання з'являється третя смуга у видимій ділянці спектра при 440 нм ($\epsilon^{440} \approx 6,5 \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$), що зумовлено реалізацією електронних переходів із

p-орбіталей ліганду на d-орбіталь іону металу. Такий характер змін спектрів поглинання підтверджує формування координаційної сполуки цинку з 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-тріазолом.

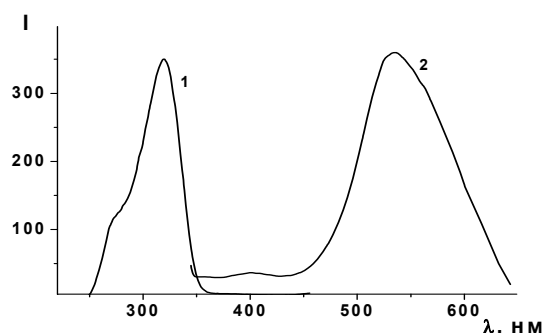


Рис. 1. Спектри збудження (1) та флуоресценції (2) розчину H_2L у ДМСО.

$C_{\text{H}_2\text{L}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М. $\text{pH} = 2,5$. $\lambda^{\text{em}} = 535$ нм, $\lambda^{\text{ex}} = 320$ нм. Товщина кювети, щілин збудження та флуоресценції – 1 см, 10 нм та 5 нм, відповідно

Подальше збільшення концентрації іонів цинку ($C > 2,5 \cdot 10^{-6}$ М) у розчині обумовлює батохромні зсуви всіх смуг поглинання та їх перерозподіл за інтенсивністю (рис. 2а). Це може бути спричинено формуванням у розчині координаційної сполуки нового типу. Так, перша смуга інтралігандного π - π^* -переходу зміщується на 10 нм відносно спектра першого типу комплексу H_2L із Zn^{2+} , $\Delta\lambda$ другої смуги становить 40 нм, а довгохвильова смуга електронного переходу з перенесення заряду типу ліганд-метал зміщується на 20 нм.

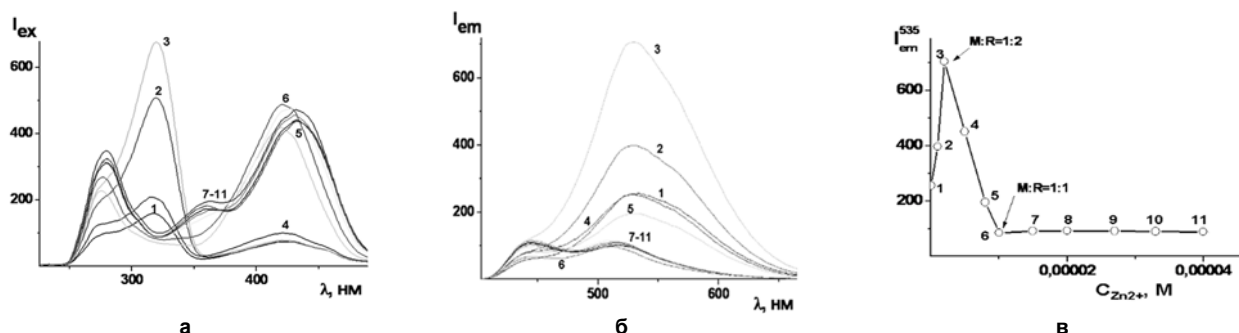


Рис. 2. Спектри збудження (а) та флуоресценції (б) суміші H_2L із Zn^{2+} у ДМСО та залежність інтенсивності флуоресценції від концентрації цинку в розчині (в).

$C_{\text{H}_2\text{L}} = 10^{-5}$ М, $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,4 \cdot 10^{-5}$ М. $\text{pH} = 2,5$. $\lambda^{\text{em}} = 535$ нм, $\lambda^{\text{ex}} = 320$ нм, товщина кювети, щілин збудження та флуоресценції – 1 см, 10 нм та 5 нм, відповідно. Номери на рисунках відповідають порядковим номерам спектрів за збільшенням концентрації Zn^{2+} у розчині

Разом з цим додавання невеликої кількості цинку ($C_{\text{Zn}^{2+}} \leq 2,5 \cdot 10^{-6}$ М) до розчину H_2L приводить до збільшення інтенсивності флуоресценції. Подальше збільшення концентрації цинку, навпаки, обумовлює гасіння флуоресценції ліганду та невеликий гіпсохромний зсув максимуму флуоресценції ($\Delta\lambda \approx 15$ нм) (рис. 2б). Побудована на основі одержаних спектрів залежність $I^{\text{em}} = f(C_{\text{Zn}^{2+}})$ свідчить про можливість формування у розчині двох комплексних сполук зі співвідношеннями метал : реагент (М : R) як 1 : 1 та 1 : 2 (рис. 2в).

Для побудови калібрувального графіка при розробці флуориметричної методики визначення цинку в біологічних зразках, з нашого погляду, доцільно використовувати лінійний відрізок кривої $I^{\text{em}} = f(C_{\text{Zn}^{2+}})$ в діапазоні концентрацій іону Zn^{2+} $3 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 2в). У координатах Штерна – Фольмера така калібрувальна залежність має вигляд: $I_0/I = (0,89 \pm 0,15) + (1,9 \pm 0,5) \cdot 10^6 \cdot C_{\text{Zn}}$ (мкМ), $r^2 = 0,996$.

Заважаючий вплив інших мікроелементів на результати флуориметричного визначення цинку із 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-тріазолом перевірили на прикладі таблеток вітамінів "Дуовіт". Одне драже синього кольору містить мікроелементи у таких кількостях: Ca^{2+} 15 мг, P^{5+} 12 мг, Mg^{2+} 20 мг, Fe^{2+} 10 мг, Cu^{2+} 1 мг, Zn^{2+} 3 мг, Mn^{2+} 1 мг, Mo^{6+} 0,1 мг.

ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ В ТАБЛЕТЦІ "ДУОВІТ". Драже масою 0,50 г помістили у мірний стакан на 100 мл, розчинили у відповідній кількості води при помірному нагріванні. Одержаний розчин відфільтрували за допомогою паперового фільтра (синя стрічка) та кількісно перенесли у колбу на 250 мл, довели дистильованою водою до мітки, перемішали. У кювету розміром 10×10 мм помістили 3,00 мл $1,00 \cdot 10^{-5}$ М розчину H_2L у ДМСО ($\text{pH} 2,5$) та додали аліквотну частину розчину таблетки об'ємом 30 мкл. Спектр флуоресценції реєстрували при $\lambda^{\text{ex}} = 320$ нм; щілини збудження та емісії становили 10 та

20 нм, відповідно. Далі в кювету тричі вносили добавки $1,00 \cdot 10^{-3}$ М розчину ацетату цинку по 2,0 мкл та реєстрували спектри флуоресценції за тих самих умов. На основі отриманих даних була побудована калібрувальна залежність: $I_0/I = (-6,38 \pm 0,06) + (3,78 \pm 0,34) \cdot 10^6 \cdot C_{Zn}$ (мкМ), $r^2 = 0,987$. Знайдений згідно з даною методикою вміст цинку в таблетці становив $2,8 \pm 0,3$ мг, що добре узгоджується із задекларованим виробником вмістом. Результати характеризуються задовільною відтворюваністю ($S_r = 0,042$, $n = 3$, $P = 0,95$). Отримані дані свідчать про достатню вибірковість ліганду щодо супутніх мікроелементів.

ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ У ЗРАЗКАХ ВОЛОССЯ. Для визначення вмісту цинку у волосі наважку волосся масою 0,4000 г розчиняли у 10 мл 4 М нітратної кислоти. Розчинення проводили протягом доби. До одержаного розчину додавали 5 мл 30 %-го перекису водню, необхідну кількість концентрованого лугу та 0,20 г ацетату натрію для нейтралізації розчину. Отриманий розчин охолоджували та фільтрували за допомогою скляного фільтра. Розчин кількісно переносили у мірну колбу об'ємом 25 мл та доводили дистильованою водою до мітки, встановлювали рН 2,5. У кювету розміром 10×10 мм поміщали 3,00 мл $1,00 \cdot 10^{-5}$ М розчину H_2L у ДМСО (рН 2,5), додавали аліквоту витяжки волосся (0,50 мл), перемішували. Спектр флуоресценції реєстрували при $\lambda^{ex} = 320$; щілини збудження та емісії становили 10 та 20 нм, відповідно. Після цього визначали вміст цинку в пробі за методом добавок, послідовно додаючи $1,00 \cdot 10^{-3}$ М розчин цинку ацетату об'ємом 10; 10; 10; 20; 40 мкл. Вміст цинку розраховували на основі лінійної залежності $I_0/I = (1,86 \pm 0,15) + (0,64 \pm 0,05) \cdot 10^6 \cdot C_{Zn}$ (мкМ), $r^2 = 0,992$. Діапазон визначуваних концентрацій ≈ 71 –286 мкг/г. Вміст цинку в досліджуваному зразку волосся становив 83 ± 7 мкг/г, $S_r = 0,033$ ($n = 3$, $P = 0,95$). Одержані дані добре корелюють із даними літератури щодо вмісту цинку у волосі: рівень цинку у волосі дорослих становить 50–400 мкг/г, нормальним вмістом вважають 120–200 мкг/г [31]. Розроблена методика характеризується достатньою правильністю та відтворюваністю.

Висновок. Таким чином, 3-(2-піридил)-5-(2-гідроксифеніл)-1,2,4-тріазол є високогідрофобним двоосновним лігандом, який характеризується великим значенням коефіцієнта екстинкції в УФ-ділянці спектра, інтенсивною флуоресценцією жовтого кольору та є перспективним аналітичним реагентом для флуориметричного визначення мікрокількостей цинку.

Список використаних джерел

- Haim T., Kenneth D. T. Biomed. Pharmacother. 2003. 57 (9). P. 399–411.
- Ghasemi A., Zahediasl S., Hosseini-Esfahani F., Azizi F. Biol. Trace Elem. Res. 2012. 149 (3). P. 307–314.
- Nriagu J. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences Encyclopedia of Environmental Health. Elsevier. 2011. P. 801–807.
- Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. М.: Медицина, 1991. 496 с.

В. Старова, канд. хим. наук,
Д. Хоменко, канд. хим. наук, dkhomenko@ukr.net,
Р. Дорошук, канд. хим. наук,
Р. Лампека, д-р хим. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

3-(2-ПИРИДИЛ)-5-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛ КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЦИНКА

Охарактеризованы физико-химические свойства 3-(2-пиридил)-5-(2-гидроксифенил)-1,2,4-триазола ($\log P = 3,0 \pm 0,1$, $pK_{a1} = 3,98 \pm 0,05$, $pK_{a2} = 8,74 \pm 0,03$, $\epsilon^{320} \approx 1,36 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Интенсивная флуоресценция лиганда наблюдается в длинноволновой области спектра $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} \approx 535$ нм. Возможность применения такого лиганда как реагента-флуорофора подтверждена при флуориметрическом определении содержания цинка в образце волос и таблетке витаминной "Дуовит". Разработанные методики обеспечивают достижение удовлетворительно правильных и воспроизводимых результатов.

Ключевые слова: производные 1,2,4-триазола, флуоресценция, определение цинка.

Avtsyn A. P., Zhavoronkov A. A., Rish M. A., Strochkova L. S. Microelementoses human: etiology, classification, organopathology. Moscow: Medicine, 1991. 496 p. (in Russian).

5. Скальный А. В., Нагорная Н. В., Дубовая А. В., Алферов В. В. Междунар. вестн. медицины. 2008. 1(34). С. 208–215.

Skalny A. V., Nagornaya N. V., Dubovaya A. V., Alferov V. V. Internation. J. Medicine. 2008. 1(34). 208–215 (in Russian).

6. Yilmaz S., Tokaloğlu S., Şahan S., Ülgen A., Şahan A., Soykan C. J. Trace Elem. Med. Biol. 2013. 27 (2). 85–90.

7. Brandao G. C., de Jesus R. M., da Silva E. G. P., Ferreira S. L. C. Talanta. 2010. 81(4–5). 1357–1359.

8. Faure H., Favier A., Tripiet M., Arnaud J. Biol. Trace Elem. Res. 1990. 24(1). 25–37.

9. Rurack K. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2001. 57(11). 2161–2195.

10. Thompson R. B., Peterson D., Mahoney W., Cramer M., Maliwal B. P., Suh S. W., Frederickson C., Fierke C., Herman P. J. Neurosci. Methods. 2002. 118. 63–75.

11. Weng Y., Chen Z., Wang F., Xue L., Jiang H. Anal. Chim. Acta. 2009. 647(2). 215–218.

12. Al-Kindy S. M. Z., Al-Bulushi S. T., Suliman F. E. O. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2008. 71(2). 676–681.

13. Walkup G. K., Burdette S. C., Lippard S. J., Tsien R. Y. J. Am. Chem. Soc. 2000. 122. 5644–5645.

14. Burdette S. C., Walkup G. K., Spingler B., Tsien R. Y., Lippard S. J. J. Am. Chem. Soc. 2001. 123. 7831–7841.

15. Hirano T., Kikuchi K., Urano Y., Nagano T. J. Am. Chem. Soc. 2002. 124. 6555–6562.

16. Huston M. E., Haider K. W., Czarnik A. W. J. Am. Chem. Soc. 1988. 110. 4460–4462.

17. Mei M., Wu S. Acta Phys.-Chim. Sin. 2000. 16. 559–562.

18. Prodi L., Montalti M., Zaccaroni N., Dallavalle F., Folesani G., Lanfranchi M., Corradini R., Pagliari S., Marchelli R. Helv. Chim. Acta. 2001. 84. 690–706.

19. Akkaya E. U., Huston M. E., Czarnik A. W. J. Am. Chem. Soc. 1990. 112. 3590–3593.

20. Zhong-Liang Gong, Bao-Xiang Zhao, Wei-Yong Liu, Hong-Shui L. J. Photochem. Photobiol. 2011. 218 (1). 6–10.

21. Qiu-Juan Ma, Xiao-Bing Zhang, Xu-Hua Zhao, Yi-Jun Gong, Jian Tang, Guo-Li Shen, Ru-Qin Yu. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2009. 73(4). 687–693.

22. Walkup G. K., Burdette S. C., Lippard S. J., Tsien R. Y. J. Am. Chem. Soc. 2000. 122. 5644–5645.

23. Maruyama S., Kikuchi K., Hirano T., Yasuteru U., Nagano T. J. Am. Chem. Soc. 2002. 124. 10650–10651.

24. Domaille D. W., Que E., Chang C. J. Nat. Chem. Biol. 2008. 4. 168–175.

25. Avaji P. G., Reddy B. N., Patil S. A., Badami P. S. Transit. Metal Chem. 2006. 31(7). 842–848.

26. Baghalli G. B., Patil S. A., Badami P. S. J. Iran. Chem. Soc. 2009. 6(2). 259–270.

27. Bing Liu, Guo-Cong Guo, Jin-Shun Huang. J. Solid State Chem. 2006. 179. 3136–3144.

28. Захарченко Б. В., Хоменко Д. М., Дорошук Р. О., Севериновська О. В., Старова В. С., Распертова І. В., Лампека Р. Д. Укр. хім. журнал. 2016. 82(7). 28–33.

Zakharchenko B. V., Khomenko D. M., Doroshchuk R. O., Severynovska O. V., Raspertova I. V., Starova V. S., Lampeka R. D. Ukr. khim. zhurnal. 2016. 82(7). 28–33.

29. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 311 с.

Korostelev P. P. Preparation of solutions for chemical analytical work. Moscow: Nauka, 1964. 311 p. (in Russian).

30. Britsun V. N., Doroshchuk V. A., Starova V. S., Ryabitskii A. B., Lozinskii M. O. Russ. J. Gen. Chem. 2012. 82(10). 1700–1704.

31. Большова О. В., Пахомова В. Г. Клінічна ендокринологія та ендокринна хірургія. 2011. 3(36). 77–82.

Bolshova O. V., Pakhomova V. G. Clinical Endocrinology and Endocrine Surgery, 2011. 3(36). 77–82.

Надійшла до редколегії 30.05.19

V. Starova, PhD,
D. Khomenko, PhD, dkhomenko@ukr.net,
R. Doroshchuk, PhD,
R. Lampeka, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

3-(2-PYRIDYL)-5-(2-HYDROXYPHENYL)-1,2,4-TRIAZOL AS A REAGENT FOR FLUORIMETRIC DETERMINATION OF MICRO-AMOUNTS OF ZINC

The development of new fluorescent reagents for determination of trace amounts of zinc in biological samples is an actual issue. Efficient reagents should be characterized by high hydrophobicity, low sensitivity to media acidity and intense fluorescence in the long-wavelength region of the spectrum. Therefore, the using of a rigid π -conjugated molecule of 3-(2-pyridyl)-5-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole as a fluorescent probe for the determination of zinc micro-quantities in biological samples is considered as a rational choice.

3-(2-pyridyl)-5-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole is a highly hydrophobic ligand ($\log P=3.0\pm 0.1$). Dissociation of the protonated nitrogen atom in the pyridine cycle of the ligand occurs at $pH = 4$, $pK_{a1}= 3.98\pm 0.05$. The pK_{a2} value is equal to 8.74 ± 0.03 and corresponds to the dissociation of the N-H group of the triazole fragment. The absorption spectrum of the ligand solution in DMSO is characterized by two bands with maximum at 272 nm and 320 nm due to intraligand $\pi-\pi^$ transitions. The values of the molar absorption coefficient for these bands are $1.18\cdot 10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ and $1.36\cdot 10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectively. Two bands at 402 nm and 535 nm are also observed on the fluorescence spectra of the ligand. The high fluorescence intensity in the long-wavelength region of the spectrum indicates the promising use of this ligand as an analytical reagent at a creation of new fluorescence techniques.*

3-(2-pyridyl)-5-(2-hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole as chelating ligand can form two complex compounds in DMSO solution with composition ML and ML₂. Complex formation is accompanied by the appearance of a third absorption band in the visible regions of the spectrum at 440 nm ($\epsilon^{440}\approx 6.5\cdot 10^3 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) due to LMCT transitions. In addition, the complex formation leads to fluorescence quenching.

Developed fluorescent techniques for determination of zinc quantities in a sample of hair and in a tablet of vitamins "Duovit" are characterized by satisfactory precision and accuracy. The range of zinc concentrations determining in the hair sample is 71–286 $\mu\text{g/g}$, $S=0.033$ ($n=3$, $P=0.95$). The zinc content that was found in the "Duovit" tablet is well correlated with the declared content. This indicates the good selectivity of ligand in relation to the accompanying microelements.

Keywords: 1,2,4-triazole derivatives, fluorescence, zinc determination.

УДК 543.34: 543.552

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1\(56\).2](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1(56).2)

Н. Смик, канд. хім. наук,
nsmysk@chem.univ.kiev.ua,
Б. Копаниця, студ.,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

МОДИФІКОВАНИЙ ЕЛЕКТРОД ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ NO_3^- В СОЛОНИХ ВОДАХ

Запропоновано сенсорний елемент на основі модифікованого скловуглецевого електрода для визначення нітратів у водах із високою солоністю. Оптимізовано умови модифікування електрода шляхом електроосадження на його поверхню міді. Методом циклічної вольтамперометрії підтверджено, що електроосаджена мідь каталізує реакцію відновлення нітрату, імовірно, до нітриту. Показано, що струм відновлення нітрату зростає зі збільшенням вмісту хлориду в розчині й досягає максимального значення в інтервалі $(2\text{--}3,5)\cdot 10^{-1}$ моль/л Cl⁻. Вплив кислотності незначний в інтервалі pH 3,5–6,0. Було оптимізовано умови прямого визначення нітрату в нейтральному середовищі за присутності $2\cdot 10^3$ -кратних надлишків хлориду. Сенсор було застосовано при аналізі імітата морської води без попередньої пробопідготовки. Отримані дані добре корелюють з результатами, що отримані потенціометричним методом зі стандартним іон-селективним електродом після осадження хлоридів.

Ключові слова: вольтамперометрія, скловуглецевий електрод, нітрат, морська вода.

Вступ. Нітроген – один з найбільш поширених елементів у природі, необхідний для розвитку всіх живих організмів. В акваріумних водах основним джерелом нітрогену є аміак, що потрапляє туди разом із продуктами життєдіяльності риб. У процесі нітрифікації аміак перетворюється на нітрат-іони. Більшість водних організмів здатна вижити навіть за дуже значних показників вмісту нітратів, але концентрації вищі, ніж 0,2 мг/л, призводять до захворювань риб і евтрофікації та цвітіння акваріумів. Отже, вміст NO_3^- є важливим індикатором якості води. Зазвичай низькі концентрації NO_3^- у морській воді потребують застосування чутливих методів аналізу, а відсутність способів тривалого зберігання проб без зміни співвідношення $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ вимагає визначення безпосередньо на місці відбору проб. Необхідність регулярного контролю складу води в акваріумах обумовлює застосування швидких та дешевих методів аналізу.

Одночасне визначення NO_3^- та NO_2^- потребує значних зусиль. Існує кілька основних підходів до розв'язання цієї проблеми [1, 2]. Найбільш чутливі методи одночасного визначення вмісту NO_2^- та NO_3^- – іонна хроматографія (ІХ) та капілярний зонний електрофорез [3, 4] – складні в реалізації, дороговартісні, потребують високої фахової підготовки персоналу та складної пробопідготовки. Більш прості та широко вживані методи – фотометричний та люмінесцентний – при включенні в сучасні

проточно-інжекційні системи [5, 6] дозволяють із достатньою чутливістю визначати вміст NO_2^- (після переведення в азобарвник за реакцією азосполучення з ароматичним аміном), визначення NO_3^- можливе лише після відновлення до нітриту. Ці методи потребують тривалої пробопідготовки в умовах стаціонарної лабораторії та не можуть бути застосовані для аналізу на місці відбору проб. Пряме спектрофотометричне визначення нітрату за власним поглинанням в УФ-діапазоні (~ 200 нм) можливе лише для незабарвлених проб за відсутності розчинених органічних речовин [7]. Результати застосування ряду спеціальних тест-систем, що випускаються промисловістю, не завжди задовольняють вимоги за чутливістю та вибірковістю при застосуванні у морській воді високої солоності [8, 9]. Потенціометрія із застосуванням комерційних іон-селективних електродів (ІСЕ), вибіркової до NO_3^- , потребує спеціальної підготовки проб води з високою солоністю й може проводитися лише методом добавок [10, 11]. Тому пряма вольтамперометрія видається перспективним методом для розв'язання поставленого завдання.

Значна частина відомих вольтамперометричних методик визначення нітрату базується на його здатності відновлюватись на робочому електроді до нітриту- [12], амоній-іонів [13] та нітрогену. Оскільки процеси відновлення необоротні, то необхідно забезпечити наявність

на поверхні робочого електрода великої кількості каталітично активних центрів. Як матеріал для виготовлення робочих електродів застосовують важкі метали [14, 15] та різні вуглецеві матеріали [16, 17]. Серед металічних найбільш перспективними виявилися мідні, кадмієві та срібні електроди. Але поверхня масивних, зокрема мідних, електродів занадто швидко пасивується [18]. Для подолання цього недоліку запропоновано ряд способів попередньої активації поверхні, зокрема шляхом послідовного розчинення/осадження міді на поверхні масивного мідного електрода [12], електроосадження міді на платиновому wall-jet електроді [19] та кадмію на золотому дисковому електроді [20]. Схожого ефекту вдалося досягти також при застосуванні електродів з вуглецевих матеріалів, модифікованих металами, які здатні каталізувати процес відновлення нітрату, зокрема срібла на платиновому носії [21], іридію на електроді з вуглецевих волокон [22], міді та кадмію на піролізному графіті [23] та міді на поверхні вугільного електрода капілярної будови [24].

В усіх випадках отримання активованої поверхні потребувало значного часу, складної пробопідготовки, видалення кисню з розчинів та/або не забезпечувало вибіркості, необхідної для проведення аналізу солоних вод.

Мета роботи – обрати матеріал та конструкцію електрода, здешевити та оптимізувати спосіб його модифікації з метою виготовлення чутливого елемента для визначення нітратів у солоних водах вольтамперометричним методом з мінімальною пробопідготовкою та без шкоди для довкілля.

Матеріали і обладнання. У роботі використовували бідистильовану воду, натрієві солі нітрат, нітрит, сульфат та перхлорат; купрум (II) сульфат; хлоридну та сульфатну кислоти; калій гідроксид та хлорид. Реагенти кваліфікації х.ч. використовували без додаткового очищення. Вихідні (0,1 моль/л) розчини готували розчиненням точної наважки у воді. Розбавлені розчини готували в день проведення досліджень. Вихідний розчин аргентум сульфату готували розчиненням точної наважки у сульфатній кислоті та наступним розбавленням водою до необхідного об'єму згідно з рекомендаціями [25]. Оксалатний буферний розчин (рН 5,2) готували відповідно до методики [25]. Перевірку запропонованої методики проводили з використанням розчину природної морської солі (імітат морської води). Для його виготовлення 0,2399 г зразка "Сіль морська для ванн Наталі-ефект натуральна" виробництва "Гармонія ПП" (Україна, Каховка) вносили в мірну колбу на 100,0 мл, розчиняли і доводили водою до необхідного об'єму. Через добу розчин фільтрували для видалення механічних забруднень.

Зважування проводили на електронних аналітичних терезах KERN and Sohn GmbH (Німеччина).

Потенціометричні дослідження проводили за допомогою потенціометра "Еконікс-Експерт". Як електрод порівняння використовували 3,5 моль/л хлоридсрібний електрод з подвійним сольовим містком "ЭСр-10101". Як індикаторний використовували іон-селективний електрод зі склянню ("ЭСЛ-15-11", контроль кислотності) або плівковою ("ЭЛИС-121 NO₃", вимірювання рNO₃) мембранами. Вольтамперометричні (ВА) дослідження проводили за допомогою потенціостата IPC-ProMF із програмою керування "IPC-Pro 2000". Виміри проводили в триелектродній комірці зі стандартним хлоридсрібним електродом порівняння, платиновим струмовідводом та робочим скловуглецевим електродом (СВуЕ, площа робочої поверхні 3,14 мм², виробництва ООО "Еконікс-Експерт"). СВуЕ перед роботою полірували спеціальною пастою протягом двох хвилин, після чого промивали його поверхню сульфатною кислотою, бідистильованою

водою та етиловим спиртом і висушували фільтрувальним папером.

Методи та об'єкти досліджень. Серед робочих електродів (РЕ) на основі вуглецевих матеріалів привертає увагу скловуглецевий електрод [26]. Він має незначну пористість, яка залежить від температури його виготовлення, стійкий до дії лугів, кислот, окиснювачів, руйнується лише в суміші концентрованих сульфатної та нітратної кислот. Перенапряга виділення кисню і водню на СВуЕ з водних розчинів досить висока, і робоча область потенціалів дозволяє проводити анодні/катодні процеси в області потенціалів від + 0,8 до -1,4 В. Адсорбція кисню і водню незначна. Запропоновано низку прийомів для покращення перебігу редокс-процесів на СВуЕ. Основними є механічна [27, 28] та електрохімічна активація [29] поверхні й хімічне модифікування [30]. Кожен із цих способів сприяє створенню на поверхні електрода активних центрів, що будуть полегшувати (зменшувати) перенапрягу досліджуваного електродного процесу. З огляду на оптимальне співвідношення складності методу отримання й ефективності підготовленого електрода оптимальним видається іммобілізація на поверхні електрода нанорозмірних частинок металів, а найпростішим способом їх закріплення є осаження. У представленій роботі активацію поверхні СВуЕ проводили шляхом електроосадження міді.

У літературі описано принаймні два можливі способи застосування модифікованих у такий спосіб електродів. Поверхню РЕ попередньо модифікують в окремому розчині, переносять модифікований електрод у досліджуванний розчин і проводять необхідні вимірювання. Перевагою цього методу є можливість багаторазового використання модифікованого електрода, але нею можна скористатися лише у випадку, коли отриманий шар модифікатора не змінює властивостей в часі та при контакті з атмосферою й досліджуваними розчинами.

Згідно з іншим способом модифікація відбувається безпосередньо під час проведення аналізу. Для реалізації такого *on-line*-модифікування поверхні РЕ в програму керування зміною потенціалу в процесі аналізу вводять спеціальну підготовчу стадію – електрод протягом певного часу витримують при потенціалі, оптимальному для утворення шару модифікатора, а до досліджуваного розчину вводять спеціальну речовину, з якої внаслідок адсорбції чи електролітичного осаження утворюється шар модифікатора. Останній спосіб в нашому випадку видається більш доцільним, оскільки згідно з даними літератури активні центри, утворені шляхом електроосадження міді, дуже швидко втрачають чутливість (отруюються).

У представленій роботі шар модифікатора отримували безпосередньо в процесі запису вольтамперограми. Це можливо, оскільки під час катодної розгортки потенціалу РЕ відновлення міді(II) відбувається раніше за відновлення нітрату.

Для вивчення впливу матеріалу та конструкції робочого електрода, складу розчину й параметрів запису вольтамперограми на процес відновлення нітрату використовували метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА). В усіх випадках як аналітичний сигнал обирали пік на вольтамперограмі, висота якого зростає при збільшенні концентрації нітрату в розчині.

Потенціал змінювали в інтервалі від -50 до -1400 мВ. Як оптимальний для СВуЕ був обраний діапазон розгортки потенціалів від -200 мВ до -1400 мВ. У більш позитивній області потенціалів шар електровідновленої міді, імовірно, втрачає оптимальну морфологію, і каталітична активність його знижується, унаслідок чого аналітичний сигнал нітрату істотно зменшується. За більш від'ємних значень потенціалів може руйнуватися матеріал електрода.

Швидкість зміни потенціалу становила 10 мВ/с у всіх дослідах, окрім вивчення її впливу на аналітичний сигнал.

Потенціометричне визначення концентрації нітрат-іонів в імітаті морської води проводили з використанням методу добавок після осадження основної маси хлориду розчином аргентум сульфату за методикою [10]. Для цього до 10,0 мл досліджуваного розчину, що імітує морську воду, додавали 1,0 мл оксалатного буферу, 1,0 мл стандартного розчину Ag_2SO_4 та 2,0 мл води. Розчин ретельно перемішували і вимірювали потенціал ІСЕ за відсутності та після внесення добавок від 0,1 до 0,4 мл стандартного 0,1 моль/л розчину KNO_3 . Для розрахунку вмісту NO_3^- в імітаті морської води розв'язували систему рівнянь:

$$E_x = K + s \times \lg C_x,$$

де E_x – потенціал індикаторного електрода до та після внесення добавки, C_x – концентрація розчину до та після внесення добавки, K та s – константа та крутизна електродної функції ІСЕ. Величини K та s було визначено в окремому досліді.

Результати досліджень та їх обговорення. Про ефективність запропонованого способу модифікації СВУЕ для покращення умов визначення нітрату вольтамперометричним (ВА) методом свідчить поява чіткого

максимуму при $E \approx -1,1$ В на катодній гілці циклічної вольтамперограми розчинів нітрату ($5,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) лише за присутності Cu^{2+} в розчині (рис. 1, крива 2). Висота цього максимуму збільшується при збільшенні вмісту нітрату (рис. 2). Тому цей сигнал було обрано як аналітичний і наступні дослідження проводились з метою оптимізації умов його отримання у зручній для подальшої обробки формі. У ряді попередніх досліджень [13, 18] було показано, що на мідному електроді в сульфатно-кислом середовищі кінцевим продуктом відновлення нітрату є іони амонію: $\text{NO}_3^- + 8e + 10 \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$. У нейтральному середовищі відновлення відбувається, імовірно, до нітриту [31, 32]: $\text{NO}_3^- + 2e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$. Ми вважаємо, що отриманий аналітичний сигнал пояснюється перебігом одного з цих процесів, але детальне дослідження механізму електровідновлення нітрату на модифікованому СВУЕ не було метою представленої роботи. Обидва процеси необоротні й дуже чутливі як до матеріалу і стану поверхні електрода, так і до складу фонового електроліту. Тому нами було досліджено вплив діапазону та швидкості розгортки потенціалу, концентрації купруму(II), рН та аніонного складу фонового електроліту на форму і величину максимуму відновлення нітрату.

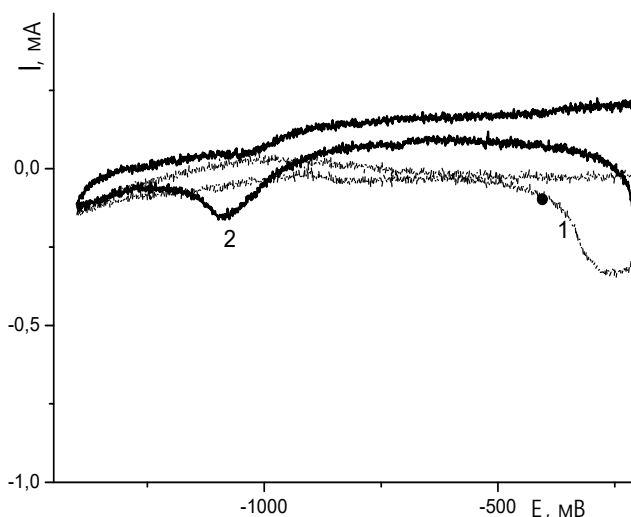


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми розчинів KNO_3 на скловуглецевому робочому електроді за відсутності (1) та у присутності (2) CuSO_4 . Концентрації (моль/л): $5,6 \cdot 10^{-3} \text{KNO}_3$, 0,2 CuSO_4 . Фоновий електроліт H_2SO_4 ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

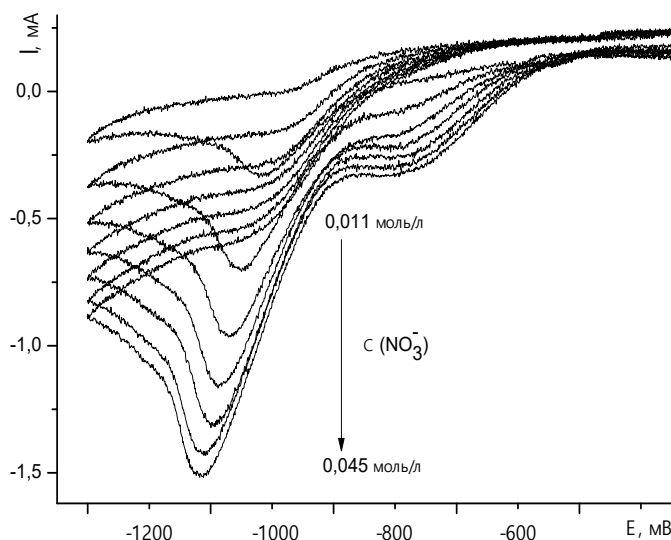


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми розчинів KNO_3 на скловуглецевому робочому електроді у присутності CuSO_4 (0,2 моль/л). Фоновий електроліт KCl (0,02 моль/л, рН 5,6)

Установлено, що нітрат не відновлюється на СБуЕ з $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчину (фон $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л Na_2SO_4 , pH $4,7 \pm 0,1$) за концентрацій Cu(II) менших ніж $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Імовірно, за цих умов активних центрів утворюється занадто мало для отримання необхідної каталітичної активності поверхні електрода.

В інтервалі концентрацій купрум(II) від $5,0 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л аналітичний сигнал, що визначається відновленням нітрату, збільшується і залишається приблизно сталим до його вмісту $(4-5) \cdot 10^{-2}$ моль/л. При подальшому збільшенні концентрації купрум(II) сульфату вигляд кривої спотворюється, пік розширюється, а максимум зсувається в катодну ділянку, а при концентрації $\text{CuSO}_4 \geq 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л на поверхні електрода утворюється видимий оком шар металічної міді. Це призводить до негативних наслідків – по-перше, утворений шар губчастий унаслідок одночасного виділення газоподібного водню і тому мідь фізично не утримується на поверхні; по-друге, електрод, щільно вкритий шаром міді, починає поводитися як об'ємний мідний електрод, зокрема втрачає каталітичну активність. Отже, оптимальною концентрацією CuSO_4 було обрано $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л, подальші дослідження проводили саме за такого його вмісту.

Оптимальна область pH обмежена умовами аналізу. З одного боку, середовище має не бути занадто кислим, оскільки вже при $\text{pH} < 3,5$ на робочому електроді інтенсивно відбувається реакція виділення водню. Пік на вольтамперограмі, що відповідає цьому процесу, дуже широкий і "поглинає" можливий пік відновлення нітрату. З іншого боку, середовище не може бути дуже лужним, оскільки вже при $\text{pH} > 6$ починають утворюватися спо-

луки складу Cu(OH)^+ та осад купрум(II) гідроксиду, що заважають утворенню активних центрів на поверхні електрода. Установлено, що у вибраному діапазоні pH не впливає на висоту, форму та положення максимуму на вольтамперограмі відновлення нітрату. З огляду на те, що pH морської води $\approx 5,5$, подальші вимірювання проводили за pH $5,6 \pm 0,1$ для спрощення пробопідготовки при подальшому аналізі реальних зразків.

Фоновий електроліт необхідний, у першу чергу, для підтримання і підвищення електропровідності розчину. Однак його компоненти можуть входити до складу подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні електрода та/або утворювати нові сполуки з досліджуваною речовиною. Усі ці ефекти іноді призводять до зміни умов перебігу окисно-відновної реакції і, відповідно, зміни характеру аналітичного сигналу. Як основний компонент фоновому електроліту нами були випробувані $0,1$ моль/л розчини Na_2SO_4 , NaClO_4 та KCl , оскільки вони не піддаються електроперетворенню у вибраній ділянці потенціалів і є комерційно доступними. Кращі результати було отримано в розчинах, які містили аніони сульфат та хлорид. В обох випадках спостерігався сигнал при $E \approx -1,1$ В. Але у хлоридному фоновому розчині пік, що відповідає відновленню нітрату, більш вузький. З огляду на це, а також урахуовуючи необхідність подальшого застосування методики для аналізу морської води, де присутній величезний надлишок хлорид-іонів, подальші дослідження проводили саме в цьому фоновому електроліті.

Дослідження впливу концентрації хлориду на форму ВА кривої відновлення нітрату (рис. 3) показало доволі цікаві результати.

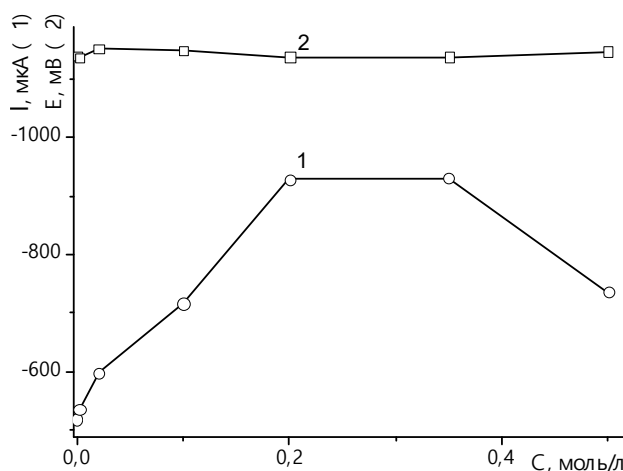


Рис. 3. Вплив концентрації хлориду на струм (1) та потенціал (2) максимуму відновлення нітрату

Видно (рис. 3, крива 1), що в інтервалі концентрацій хлориду від $2 \cdot 10^{-4}$ до $(2-3) \cdot 10^{-1}$ моль/л аналітичний сигнал збільшується. При цьому пік відновлення нітрату звужується і стає більш симетричним, тобто форма його стає більш зручною для подальшої обробки. Потенціал максимуму в цій області концентрацій практично не змінюється, що може свідчити про сталість умов перебігу електродної реакції. За вищих концентрацій хлориду форма максимуму спотворюється, величина його зменшується. Тому подальші дослідження проводили саме за вмісту Cl^- у фоновому електроліті $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Схожий, але менш значний вплив на відновлення нітрату справляють також інші галогеніди – йодид та фторид. Можливо, цей вплив пояснюється їх адсорбцією на поверхню електрода і наступною перебудовою ПЕШ – як у випадку відновлення нітрату на об'ємному мідному електроді [33]. Інше пояснення подібного ефекту збіль-

шення аналітичного сигналу при відновленні нітрату в хлоридному середовищі на модифікованому міддю платиновому електроді було наведено в роботі [24]. Було показано, що під час попередньої стадії накопичення міді на платиновому електроді з хлоридних розчинів на поверхні електрода утворюються сполуки, які містять потрібні структури $\text{M} - \text{Cl} - \text{Cu(II)}$, де M – це Cu або Pt . Саме вони, як вважають автори [24], і спричинюють зменшення активаційного бар'єру редокс-реакції. Який саме механізм сприяє покращенню аналітичного сигналу нітрату за умов застосування запропонованого в нашій роботі мідь-модифікованого СБуЕ, нам наразі не зовсім зрозуміло, це потребує проведення подальших ґрунтовних досліджень.

За оптимальних умов проведено визначення добавок нітрату до розчину природної морської солі (для ванн) методом введено-знайдено. Перевірку отриманих результатів здійснено методом потенціометрії із стандартним ІСЕ.

Таблиця 1

Результати визначення добавок калій нітрату до імітату морської води

Введено, 10^{-4} моль/л	Знайдено, 10^{-4} моль/л	
	Потенціометричним методом	Запропонованим методом
7,1	7,5	7,97
34,5	34,9	35,4
54,1	54,6	55,1

Результати добре узгоджуються. Значною перевагою запропонованого методу порівняно із потенціометричним є значна економія часу та трудовитрат унаслідок майже повної відсутності пробопідготовки.

Подяка. Авторі висловлюють глибоку вдячність асистенту кафедри аналітичної хімії канд. хім. наук Лелюшк С. О. за технічну допомогу в організації експериментальної роботи.

Висновки. Досліджено умови модифікування СВУЕ шляхом електроосадження міді на його поверхню. Оптимізовано умови для вольтамперометричного визначення нітрат-іонів на рівні середнього вмісту у природних водах за присутності $2 \cdot 10^3$ -кратного надлишку хлорид-іонів. Показано перспективність використання модифікованого електрода як сенсору для прямого визначення нітрат-іонів у морській воді без попередньої пробопідготовки.

Список використаних джерел

1. Moorcroft M. J., Davis J., Compton R. G. *Talanta*. 2001. 54. 785–803.
2. Alahi Md. E. E., Mukhopadhyay S. C. *Sens. Actuators, A*. 2018. 280. 210–221.
3. Michalski R., Kurzycki I. *Pol. J. Environ. Stud.* 2006. 15(1). 5–18.
4. Betta F. D., Vitali L., Fet R., Oliveira Costa A. C. *Talanta*. 2014. 122. 23–29.
5. Paczosa-Bator B., Cabaj L., Raś M., Baś B., Piech R. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. 9. 2816–2823.
6. Chang Z., Zhu Y., Zhang L., Du S. *Instrumentation, Measurement, Computer, Communication and Control (IMCCC)*. 2013 Third International Conference, IEEE2013, Berlin, 2013. 48–52.
7. Swift D. D., Riser S. C. *J. Atmos. Ocean. Tech.* 2013. 30. 1854–1866.
8. Supelco [Electronic resource]. URL : <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/110020?lang=en®ion=UA>.
9. CHEMetrics [Electronic resource]. URL : <https://www.chemetrics.com/product-category/test-kits/nitrate/>.
10. Ghassemzadeh F., Sherwood J., Geddes M. C., Williams W. D. *Int. J. Salt Lake Res.* 1997. 6(3). 269–278.
11. Смык Н., Запорожець О., Копаниця Б. *Збірник наукових праць VIII Українського з'їзду з електрохімії*. Львів, 2018. 249–251.

Smyk N., Zaporozets O., Kopanytsa B., *Proc. VIII Ukr. Congr. on Electrochem. Lviv*, 2018. 249–251 (in Ukrainian).

12. Shariar S. M., Hinoue T. *Anal. Sci.* 2010. 26(11). 1173–1179.
13. Burke L. D., O'connel A. M., Sharma R., Buckley C. A. *J. Appl. Electrochem.* 2006. 36. 919–923.
14. Yunus M. A. M., Mukhopadhyay S. C. *IEEE Sens. J.* 2011. 11(6). 1440–1447.
15. Lotfi Zadeh Zhad H. R., Lai R. Y. *Anal. Chim. Acta*. 2015. 892. 153–159.
16. Mahmoudian M. R., Alias Y., Basirun W. J., Mengwoi P., Sheini F. J., Sookhakian M. J. *Electroanal. Chem.* 2015. 751. 30–36.
17. Shiddiky M. J. A., Won M. S., Shim Y. B. *Electrophoresis*. 2006. 27(22). 4545–4554.
18. Pletcher D., Poorabedi Z. *Electrochim. Acta*. 1979. 24. 1253–1256.
19. Albery W. J., Borry B. G. D., Jones C. P., Britchard M. J., Svanberg L. R. *Electroanal. Chem.* 1985. 188. 257–263.
20. Xing X., Scherson D. A. *Anal. Chem.* 1987. 59. 962–964.
21. Lebon E., Fau P., Comtat M., Kahn M. L., Soumia-Saquet A., Temple-Boyer P., Dubreuil B., Behra Ph., Fajerweg K. *Chemosensors*. 2018. 50(6). 81–93.
22. De D., Englehardt J. D., Kalu E. E. *J. Electrochem. Soc.* 2000. 147(11). 4224–4228.
23. Bodini M. E., Sawyer D. T. *Anal. Chem.* 1977. 49. 485–489.
24. Fogg A. G., Suclion S. P., Edmonds T. E., Birch B. J. *Analyst*. 1991. 116. 573–579.
25. Коростелев П. П. *Приготовление растворов для химико-аналитических работ*. М : Изд-во АН СССР, 1962. 311 с.
26. Korosteliov P. P. *Preparation of solutions for chemical analytical work*. Moscow : Publishing house of AS USSR, 1962. 311 p.
27. Herber R. F. M., Stoeppler M. *Trace Element Analysis in Biological Specimens*. New York : Elsevier, 1994. 576 p.
28. Poon M., McCreery R. L. *Anal. Chem.* 1986. 58. 2745–2753.
29. Zhang H., Courty L. A. *Anal. Chem.* 1993. 65. 1552–1558.
30. Braun A. *Development and Characterization of Glassy Carbon Electrodes for a Bipolar Electrochemical Double Layer Capacitor*. Hamburg : Diplomica GmbH, 2002. 256 p.
31. Zhang X.-L., Wang J.-X., Wang Z., Wang S. *Sensors*. 2005. 5. 580–593.
32. Krista J., Kopanytsa M., Novotny L. *Electroanalysis*. 2000. 12. 199–204.
33. Bhat M. A., Ingole P. P., Chaudhari V. R., Haram S. K. *New J. Chem.* 2009. 33. 207–210.
34. Solak A. O., Gülsel P., Gökm E., Gökmeşe F. *Microchim. Acta*. 2000. 134. 77–82.

Надійшла до редколегії 18.07.19

Н. Смык, канд. хим. наук, nsmyk@chem.univ.kiev.ua,
Б. Копаница, студ.,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ NO_3^- В СОЛЕННЫХ ВОДАХ

Предложен сенсорный элемент на основе модифицированного стеклоуглеродного электрода для определения нитратов в водах высокой солености. Оптимизированы условия получения модифицирующего слоя путем электроосаждения меди на поверхность электрода. Методом циклической вольтамперометрии подтверждено, что электроосажденная медь катализирует реакцию восстановления нитрата до нитрита. Показано, что ток восстановления нитрата увеличивается с увеличением концентрации хлорида в растворе и достигает максимума в интервале $(2-3,5) \cdot 10^{-1}$ моль/л. Влияние кислотности на электродную реакцию незначительно в интервале pH 3,5–6,0. Разработана методика прямого определения нитратов в нейтральной среде в присутствии $2 \cdot 10^3$ -кратного избытка хлоридов. Сенсор был применен при анализе имитата морской воды без предварительной пробоподготовки. Полученные результаты коррелируют с результатами анализа потенциометрическим методом.

Ключевые слова: вольтамперометрия, стеклоуглеродный электрод, нитрат, морская вода.

N. Smyk, Ph.D, nsmyk@chem.univ.kiev.ua,
B. Kopanytsa, stud.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

MODIFIED ELECTRODE FOR NO_3^- DETERMINATION IN SALINE WATERS BY VOLTAMMETRY METHOD

A certain level of NO_3^- in water is necessary for the growth of algae. Most aquatic organisms can survive at relatively high nitrate levels, but concentrations higher than 0.2 mg/l cause fish diseases, eutrophication and algal bloom in aquariums. Thus, it is necessary to monitor the level of nitrates in aquarium water.

When choosing the method of nitrate level analysis that will be used to develop an in-site saltwater monitor system, we should take into account several key factors, such as the threshold concentration and possible interferences, including high levels of Cl⁻ in saltwater. Other desired criteria for the method are the need to get results in real time, low cost of production, and a way to perform the measurements in-site without the need for highly skilled personnel.

The voltammetry was chosen as a method that satisfies our criteria. It is known that nitrate can be reduced quantitatively on a copper electrode. However, the copper electrode becomes poisoned after only a few minutes of use. Previous studies showed that a thin layer of copper deposited on the surface of various commonly used electrodes significantly improve the performance of the sensing system. This paper describes the fabrication process of voltammetric sensor and shows the advantage of using a glassy carbon electrode modified with electrodeposited copper layer to measure the concentration of nitrate in sea water. We have found that the modified sensor can be effectively used to catalyze nitrate reduction with a well-

defined reduction wave with $E = -1.1$ V. We performed the cyclic voltammetric (CV) experiments and chose an optimal supporting electrolyte and the optimal conditions for the pretreatment. It was found that the peak current of nitrate increases with the increase of Cl^- concentration and is stable in the range $(2-3) \cdot 10^{-1}$ mol/l. The pH value from 3.5 to 6.0 does not influence the reaction on an electrode.

The developed sensor was used to directly determine of nitrate in artificial seawater without of any sample preparation. Potentiometry with standard procedure of Cl^- precipitation was used to validate all the results. The values obtained by both methods were in good agreement with each other.

Key words: voltammetry, glassy carbon electrode, nitrate, sea water.

УДК 541.183:543.4.062:543.41:546.24:546.86

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1\(56\).3](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1(56).3)

В. Верба, канд. хім. наук,
О. Запорожець, д-р хім. наук,
І. Кухаренко, студ.,
Є. Кульбака, студ.,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СОРБЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ СТИБІЮ І ТЕЛУРУ НА МОДИФІКОВАНОМУ СИЛІКАГЕЛІ

Статтю присвячено розробці твердофазного реагенту на основі іммобілізованого на силікагелі ЧАС – тринонілоктадециламонію хлориду і створенню на його основі сорбційно-спектроскопічних та візуальних тест-методик визначення $Sb(III)$ та $Te(IV)$. Досліджено взаємодію аніонних йодидних комплексів стибію та телуру з іммобілізованою на силікагелі ЧАС. Установлено, що вона відбувається за іон-асоціативним механізмом. Оптимізовано умови сорбційного вилучення аніонних комплексів металів. Вивчено вплив сторонніх іонів на ступінь вилучення досліджуваних елементів і величину аналітичного сигналу, запропоновано способи його усунення. На підставі проведених досліджень розроблено сорбційно-спектроскопічні та візуальні тест-методи визначення $Sb(III)$ і $Te(IV)$ у лікарських гомеопатичних препаратах.

Ключові слова: твердофазні реагенти, іммобілізація, іонні асоціати, стибій(III), телур(IV).

Вступ. Сتيبій та його сполуки широко використовуються в промисловості, що робить його одним із пріоритетних забруднювачів повітря та водного середовища. Переважно використовується у вигляді свинцевих та олов'яних сплавів для акумуляторних пластин, кабельних оболонок, підшипників, поліграфічних сплавів, застосовується при виробництві діодів, інфрачервоних детекторів. У медичній практиці ліки, що містять стибій, використовують як протипротозойні засоби. Надлишок стибію вибірково концентрується в щитовидній залозі, печінці, селезінці. Сتيبій і його сполуки отруйні. Проявом токсичної дії стибію є різноманітні порушення функцій людського організму [1–3].

В Україні офіційних обмежень на вміст стибію у водах різних категорій немає. Однак ВООЗ нормує вміст даного елемента у питних водах на рівні 5 мкг/л [4]. У деяких країнах також встановлено гранично допустимі норми стибію в продуктах харчування, зокрема напоях (соках). Особливо небезпечним джерелом стибію є емальований посуд, з якого він легко вилучається кислотами.

Одним з найбільш поширених методів визначення стибію залишається простий у виконанні фотометричний йодидний метод [5, 6]. Головною його вадою є недостатня чутливість, на відміну від інших фотометричних методів визначення стибію, що ґрунтуються на екстракції іонних асоціатів із основними барвниками чи утворенні відновлених гетерополексів (ГПК) [5–7]. Вони високочутливі та селективні, але водночас трудомісткі та мають низьку відтворюваність результатів аналізу.

У літературі нами не знайдено інформації щодо тестових систем для визначення стибію.

Останнім часом телур все частіше стає предметом дослідження хіміків-аналітиків. Телур – біологічно активний елемент, його концентрація в навколишньому середовищі суворо регламентується. Відповідно до санітарних правил і норм гранично допустима концентрація телуру в питній воді становить 0,01 мг/л [4].

Більшість спектрофотометричних методів (СФ) визначення телуру ґрунтуються на використанні забарвлених, переважно жовтих, комплексів телуру(IV) з органічними та неорганічними реагентами [5, 8, 9]. Для визначення телуру часто застосовують тіосечовинний

метод, екстракційно-фотометричний метод з використанням вісмутіолу II. Серед тестових методів було запропоновано метод визначення телуру(IV), що базується на його реакції з вісмутіолом II, іммобілізованим на папері, а також малахітовим зеленим, іммобілізованим на віскозній тканині, як реагентом для швидкого визначення телуру(IV) за інтенсивністю забарвлення іонного асоціату реагенту з телуромолібденовою ГПК [10].

Однак найбільш поширеним методом визначення телуру залишається фотометричний йодидний метод [5, 8, 9]. Головний недолік – недостатня чутливість, на відміну від інших фотометричних методів визначення телуру.

Створення комбінованих методів аналізу на основі твердофазних аналітичних реагентів стало перспективним напрямом сучасної аналітичної хімії. Переваги таких методів загальновідомі. За рахунок простого адсорбційного закріплення четвертинних амонієвих солей (ЧАС) силікагелі (СГ) набувають властивостей аніоніту, що дозволяє поєднувати операції концентрування та детектування безпосередньо у фазі концентрату. Сорбція забарвлених сполук на модифікованих носіях відкриває нові можливості для створення комбінованих спектрометричних методик і тест-систем для експрес-аналізу [11–16].

Метою даної роботи було вивчення взаємодії стибію(III) та телуру(IV) у формі йодидних комплексів з іммобілізованою на силікагелі ЧАС – хлоридом тринонілоктадециламонію (ТНОДА), розробка сорбційно-спектроскопічних і візуально-тестових методик визначення даних металів та їх апробація на реальних об'єктах.

Матеріали і методи дослідження. У роботі використовували ЧАС-СГ, отриманий адсорбційною модифікацією силікагелю ТНОДА [17], ємність сорбенту становить 0,12 ммоль/г. Воду очищали згідно з рекомендаціями [18]. Сорбент послідовно промивали насиченим розчином NaCl у присутності $Na_2S_2O_3$ і бідистильованою водою до негативної реакції на хлорид. Сушили на повітрі, а потім у сушильній шафі за температури 353 ± 1 К. Стандартний розчин телуру(IV) готували розчиненням наважки елементарного телуру в концентрованій нітратній кислоті у присутності хлоридної кислоти. Використовували $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$ (х.ч.), KI (ос.ч.), H_2SO_4 (х.ч.), HCl (х.ч.), аскорбінову кислоту (х.ч.), сечовину (ос.ч.) [19]. Вихідні розчини реагентів готували за наважкою

[20], менш концентровані розчини отримували з вихідних розбавленням бідистильованою водою безпосередньо перед експериментом. Світлопоглинання розчинів реєстрували за допомогою КФК-2, КФК-3, спектрофотометрів UNICO UV-2800, ЮНИКО 1201, VARIAN Cary 50 UV-Visible. Спектри дифузного відбиття (СДВ) реєстрували спектрофотометром SPECORD M-80. Функцію Гуревича – Кубелки – Мунка розраховували за формулою $F(R)=(1-R)^2/2R$, де R – коефіцієнт дифузного відбиття.

Сорбцію йодидних комплексів стибію(III) та телуру(IV) проводили за статичних умов перемішуванням магнітною мішалкою наважки ЧАС-СГ із 10–50 мл водних розчинів, що містили оптимальні кількості реагентів за даного значення рН, упродовж 1–60 хв. Сорбент відділяли декантацією, вимірювали світлопоглинання розчинів. Залишкову концентрацію комплексів стибію та телуру в розчині визначали фотометрично за реакцією йодидом. Поглинання розчинів вимірювали відносно розчину порівняння, що містив усі компоненти, окрім металу при $\lambda = 315$ нм для стибію та $\lambda = 420$ нм телуру відповідно. Концентрацію стибію та телуру визначали за градувальними графіками (ГГ) з використанням стандартних розчинів. Рівняння ГГ мають вигляд:

$$\Delta A_{315} = (0,220 \pm 0,005) + (0,010 \pm 0,005) \cdot C(\text{Sb(III)}),$$

$$10^{-5}, \text{ моль/л},$$

$$\Delta A_{420} = (0,025 \pm 0,019) + (0,181 \pm 0,008) \cdot C(\text{Te(IV)}),$$

$$10^{-5}, \text{ моль/л}.$$

Ємність сорбентів (a , моль/г) розраховували за формулою

$$a = (C - [C]) \cdot V/m,$$

де C і $[C]$ – вихідна та рівноважна концентрація іонів у розчині; V – об'єм розчину, л; m – маса сорбенту, г.

Результати дослідження та їх обговорення. Дослідження залежності ступеня вилучення стибію(III) від об'єму розчину та маси сорбенту свідчить про те, що оптимальними є маса сорбенту 0,020 г та об'єм розчину 25,0 мл. За даних умов аніонний комплекс сорбується на 98 %. Максимальний коефіцієнт концентрування дорівнює 1,25 л/г. Сорбційна рівновага в системі встановлюється впродовж 20 хв. Концентрація сульфатної кислоти в кінцевому розчині 1 моль/л, а концентрація KI становить 5 %, що відповідає оптимальним умовам перебігу реакції утворення йодидного комплексу стибію. В оптимальних умовах ізотерма сорбції має Н-форму (рис. 1). Ділянка хемосорбції ізотерми свідчить про велику спорідненість комплексу до поверхні сорбенту та його гідрофобність.

На рис. 2 наведено спектри поглинання йодидного комплексу стибію(III) на поверхні модифікованого сорбенту. Форма спектрів твердофазних зразків свідчить про утворення на поверхні сорбенту іонного асоціату $\text{CHAS}^+\text{SbI}_4^-$ і прямо пропорційну залежність між концентрацією стибію та аналітичним сигналом.

На підставі проведених досліджень було розроблено методики визначення стибію методом твердофазної спектрофотометрії (ТСФ) та за спектрами дифузного відбиття (СДВ) (рис. 3), метрологічні характеристики яких наведено в табл. 1.

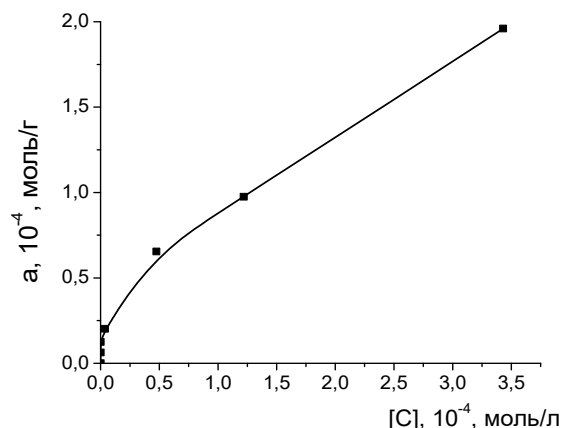


Рис. 1. Ізотерма сорбції стибію(III)
($V = 25$ мл, $m = 0,02$ г, $\tau = 20$ хв, $T = 293$ К)

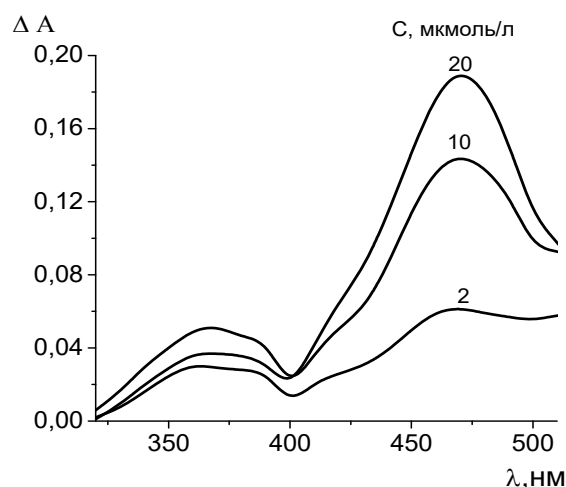


Рис. 2. Спектри поглинання йодидного комплексу Sb(III) на СГ-ТНОДА

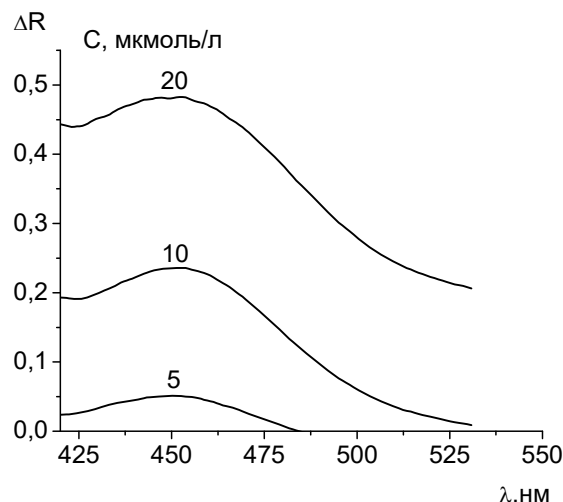


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття йодидного комплексу Sb(III) на СГ-ТНОДА

Таблиця 1

Метрологічні характеристики розроблених методик визначення стибію

Метод детектування	Рівняння ГГ	МВ, мкг/проба
ТСФ	$\Delta A_{470} = (0,03 \pm 0,02) + (0,09 \pm 0,02) \cdot C(\text{Sb(III)}), 10^{-5}, \text{ моль/л}$	6
СДВ	$\Delta R_{450} = (-0,07 \pm 0,04) + (0,20 \pm 0,03) \cdot C(\text{Sb(III)}), 10^{-5}, \text{ моль/л}$	6

Також було розроблено стандартну кольорову шкалу для візуального тест-визначення (ВТ) стибію(III) в межах 6–60 мкг/пробі. Для її отримання сорбували

йодидний комплекс стибію(III) з відомою концентрацією металу в оптимальних умовах на поверхню модифікованого силікагелю.

Дослідження заважаючого впливу сторонніх іонів показало, що кратні кількості (моль/л) металів: W – 4, Sn – 5, Pb – 10, Cu – 20, Mo – 30 не заважають визначенню стибію за розробленими методиками. Однак визначенню стибію найбільш сильно заважає бісмут, йодидний комплекс $[SbI_4]^-$ якого поглинає світло у всьому діапазоні спектра. Визначати стибій у присутності бісмуту можна лише

за різницею аналітичних сигналів йодидних комплексів даних металів, змінюючи концентрацію йодиду, коли бісмут вже утворює комплекс, а стибій ще ні.

Розроблені методики були апробовані на реальному об'єкті – гомеопатичному препараті "Antimonium tartaricum". Аналіз проводили методом введено-знайдено. Результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Визначення добавок Sb(III) за СДВ та ВТ у гомеопатичному препараті "Antimonium tartaricum" (n=3, P=0,95)

Введено, мкг /проба	Знайдено, мкг /проба			
	СДВ		ВТ	
	$x \pm \Delta x$	S_r	$x \pm \Delta x$	S_r
0	6 ± 1	0,1	<6	0
30	30 ± 3	0,09	30 ± 10	0,16
60	55 ± 10	0,2	60 ± 20	0,30

Дослідження залежності ступеня вилучення телуру (IV) від об'єму розчину та маси сорбенту свідчить про те, що оптимальними є маса сорбенту 0,050 г та об'єм розчину 25,0 мл. За даних умов ступінь сорбції сягає близько 80 %. Максимальний коефіцієнт концентрування дорівнює 0,4 л/г. Сорбційна рівновага в системі встановлюється впродовж 15 хв. Концентрація хлоридної кислоти в кінцевому розчині 0,2 моль/л, а концентрація KI становить 0,4 моль/л, що відповідає оптимальним умовам перебігу реакції утворення йодидного комплексу телуру.

В оптимальних умовах побудовано ізотерму сорбції, її можна віднести до L-типу (рис. 4).

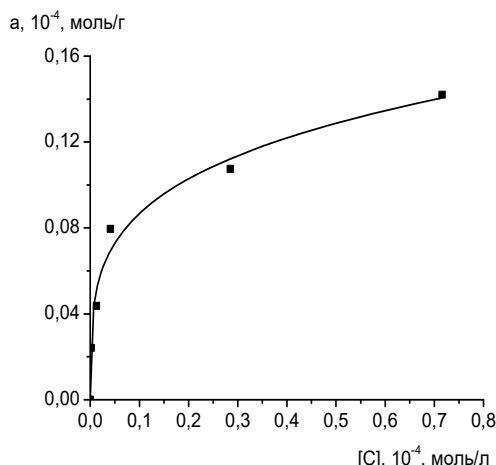


Рис. 4. Ізотерма сорбції телуру(IV)
(V = 25,0 мл, m = 0,0500 г, τ = 15 хв, T = 293 К)

На рис. 5 наведено спектри дифузного відбиття твердофазних зразків. Їхня форма свідчить про утворення на поверхні сорбенту іонного асоціату $ЧАС^+TeI_6^{2-}$ і прямо пропорційну залежність між концентрацією телуру та аналітичним сигналом, що стало підставою для розробки методики за спектрами дифузного відбиття з межею виявлення 0,064 мг/л. Рівняння ГГ має вигляд:

$$\Delta R_{440} = (0,526 \pm 0,001) + (0,157 \pm 0,001) \cdot C_{Te(IV)}, 10^{-5}, \text{ моль/л.}$$

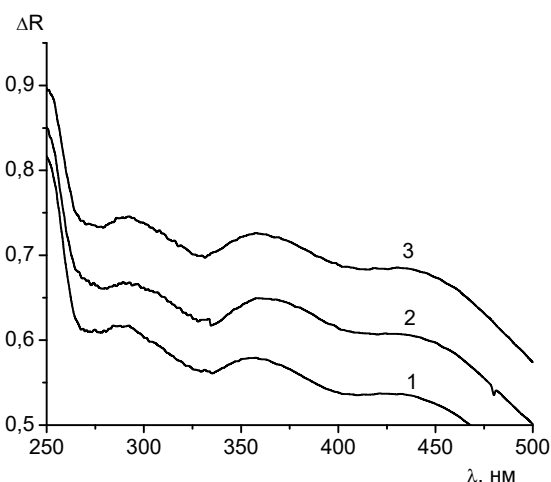


Рис. 5. Спектри дифузного відбиття йодидного комплексу $Te(IV)$ на СГ-ТНОДА. $C_{Te(IV)}, \text{ моль/л.}$:
1 – $5 \cdot 10^{-7}$; 2 – $5 \cdot 10^{-6}$; 3 – $1 \cdot 10^{-5}$

Забарвлення твердофазних зразків із сорбованим аналітом стало основою для розробки візуальної тест-методики визначення телуру. Розроблена стандартна кольорова шкала для визначення телуру(IV) в межах 1,6–32 мкг/пробі. Її отримували сорбцією йодидного комплексу телуру(IV) з відомою концентрацією металу в оптимальних умовах модифікованим силікагелем.

Дослідження заважаючого впливу сторонніх іонів показало, що 100-кратні кількості іонів нікелю, кобальту, калію, нітратів, сульфатів, хлоридів не заважають визначенню телуру за розробленими методиками.

Розроблені методики були апробовані на реальному об'єкті – гомеопатичному препараті "Tellurium Metallicum". Аналіз проводили методом введено-знайдено. Результати наведено в табл. 3.

У табл. 4 наведено метрологічні характеристики відомих із літератури та розроблених методик визначення телуру.

Таблиця 3

Визначення добавок $Te(IV)$ за СДВ у гомеопатичному препараті "Tellurium Metallicum" (n=3, P=0,95)

Введено, мкг /проба	Знайдено, мкг /проба	
	$x \pm \Delta x$	S_r
0	$0,64 \pm 0,12$	0,08
0,64	$1,28 \pm 0,04$	0,01
1,28	$1,88 \pm 0,12$	0,03

Таблиця 4

Характеристика розроблених і відомих із літератури методик визначення телуру

Реагент	Носій, модифікатор	Метод детектування	МВ, мг/л
Тіосечовина		СФ	0,25
Вісмутіол II		СФ	0,2
Малахітовий зелений	Віскозна тканина	ВТ	0,01
Вісмутіол II	Папір	ВТ	1
Йодид	СГ, ТНОДА	СДВ	0,064
Йодид	СГ, ТНОДА	ВТ	0,064

Висновки. Запропоновані сорбційно-спектрометричні методики визначення стибію та телуру порівняно з відомими з літератури методиками є більш простими та дешевими, не потребують застосування органічних реагентів і складного обладнання, а тестові методики придатні для візуальної напівкількісної оцінки вмісту елементів, зокрема у фармпрепаратах. Порівняно зі стандартною екстракційно-фотометричною методикою визначення стибію з кристалічним фіолетовим розроблені методики дещо поступаються за чутливістю, проте вигідно відрізняються меншою трудомісткістю та експресністю, вони екобезпечні й мають кращу відтворюваність результатів аналізу. Розроблені методики визначення телуру є більш чутливими.

Список використаних джерел

1. Перепилиця О. П. Екохімія та ендоекологія елементів : довідник з екологічного захисту. К. : НУХТ, Екохім., 2004. 736 с.
2. Perepylytsia O. P. Ecochemistry and Endoecology of Elements: Handbook of Environmental Protection. Kyiv, NUFF, Ecochem. 2004, 736 p. (In Ukrainian).
3. Токсикологическая химия : учеб. для вузов / под ред. Плетеневой Т. В. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2005. 512 с.
4. Pleteneva T. V. (Ed.) Toxicological chemistry : A textbook for universities. Moscow : NEOTAR- Media, 2005. 512 p. (In Russian).
5. Бандман А. Л., Волкова Н. В., Грекова Т. Д. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V–VIII групп : справ. изд. Л. : Химия, 1989. 592 с.
6. Bandman A. L., Volkova N. V., Hreкова T. D. Harmful chemicals. Inorganic compounds of V–VIII groups : ref. ed. Leningrad : Khimiya, 1989. 592 p. (In Russian).
7. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам : энциклопедический справочник. М. : Альтернатива, 1995. 624 с.
8. Fomin G. S. Water. Control of chemical, bacterial and radiation safety according to international standards : Encyclopedic Handbook. Moscow : Alternative, 1995. 624 p. (In Russian).
9. Marczenko Z., Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Warszawa : Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998. 526 p.
10. Немодрук А. А. Аналитическая химия сурьмы. М. : Наука, 1978. 220 с.
11. Nemodruk A. A. Analytical chemistry of antimony. Moscow : Nauka, 1978. 220 p. (In Russian).
12. Smichowski P., Camara Y. M. C. Fresenius J. Anal. Chem. 1998. 360. 623–629.
13. Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. М. : Наука, 1971. 252 с.
14. Nazarenko I. I., Ermakov A. N. Analytical chemistry of selenium and tellurium. Moscow : Nauka, 1971. 252 p. (In Russian).
15. Johnson R. A., Kwan F. P. Anal. Chem. 1951. 23. 4. 651–653.
16. Amelin V. G., Koroleva O. V. J. Anal. Chem. 2009. 64. 12. 1275–1278.
17. Zaporozhets O. A., Gaver O. M., Sukhan V. V. Russ. Chem. Rev. 1997. 66. 7. 637–646.
18. Zaporozhets O. A., Nadzhafova O. Yu., Verba V. V., Dolenko S. A., Keda T. Ye., Sukhan V. V. Analyst. 1998. 123. 1583–1586.
19. Verba V. V., Zaporozhets O. A., Sukhan V. V., Kravchenko S. M., Грушко І. О. Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки. 2000. 18. 80–83.
20. Verba V. V., Zaporozhets O. A., Sukhan V. V., Kravchenko S. M., Hrushko I. O. NaUKMA Research Papers. Chemical sciences. 2000. 18. 80–83 (In Ukrainian).
21. Verba V. V., Zaporozhets O. A., Sukhan V. V. Наукові записки НаУКМА. 2002. 20 (спец. випуск). II. 490–492.
22. Verba V. V., Zaporozhets O. A., Sukhan V. V. NaUKMA Research Papers. 2002. 20 (special issue). II. 490–492 (In Ukrainian).
23. Verba V. V., Zaporozhets O. A., Melenniy A. B. Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. 2001. 37. 50–53.
24. Verba V. V., Zaporozhets O. A., Melenniy A. B. Visnyk Kyivs'koho universytetu. Khimiia. 2001. 37. 50–53.
25. Verba V. V., Ярмоленко О. С., Турчин В. О., Зубенко О. І., Іщенко В. Б., Трачевський В. В., Сухан В. В. Укр. хим. журн. 1995. 61. 9. 64–69.
26. Zaporozhets O. A., Nadzhafova O. Yu., Zubenko O. Y., Yschenko V. B., Trachevskiy V. V., Sukhan V. V. Ukr. khim. Zhurnal. 1995. 61. 9. 64–69 (In Russian).
27. Чупахин М. С., Сухановская А. И. Методы анализа чистых химических реактивов. М. : Химия, 1984. 280 с.
28. Chupakhin M. S., Sukhanovskaya A. I. Methods of analysis of pure chemicals. Moscow : Khimiya, 1984. 280 p. (In Russian).
29. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М. : Мир, 1971. 503 с.
30. Marchenko Z. Photometric determination of elements. Moscow : Mir, 1971. 503 p. (In Russian).
31. Коростылев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М. : Наука, 1964. 399 с.
32. Korostylev P. P. Preparation of solutions for chemical analytical work. Moscow : Nauka, 1964. 399 p. (In Russian).

Надійшла до редколегії 04.11.19

В. Верба, канд. хим. наук,
О. Запорожец, д-р хим. наук,
И. Кухаренко, студ.,
Е. Кульбака, студ.,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТИБИЯ И ТЕЛЛУРА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ СИЛИКАГЕЛЕ

Статья посвящена разработке твердофазного реагента на основе иммобилизованного на силикагеле ЧАС – триниониктадециламмония хлорида, созданию на его основе сорбционно-спектроскопических и визуальных тест-методик определения Sb(III) и Te(IV). Исследовано взаимодействие анионных иодидных комплексов стибия и теллура с иммобилизованной на силикагеле ЧАС. Установлено, что оно осуществляется по ион-ассоциативному механизму. Оптимизированы условия сорбционного извлечения анионных комплексов металлов. Изучено влияние посторонних ионов на степень извлечения исследуемых элементов, а также на величину аналитического сигнала, предложены способы его устранения. На основе проведенных исследований разработаны сорбционно-спектроскопические и визуальные тест-методики определения Sb(III) и Te(IV) в лекарственных гомеопатических препаратах.

Ключевые слова: твердофазные реагенты, иммобилизация, ионные ассоциаты, стибий(III), теллур(IV).

V. Verba, PhD,
O. Zaporozhets, Dr.Sci.,
I. Kucharenko, Stud.,
E. Kul'baka, Stud.,
National Taras Shevchenko University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SORPTION PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF ANTIMONY AND TELLURIUM ON MODIFIED SILICA GEL

Antimony and its compounds are widely used in industry, making it one of the priority pollutants of air and the aquatic environment. Excess of antimony is selectively concentrated in a thyroid gland, a liver, a spleen. The manifestation of the toxic effect of antimony is a variety of impaired functions of the human body, so the content of this element in drinking water normalizes is at the level of 5 µg/l. Recently, tellurium has also been increasingly the subject of research by analyst chemists. Tellurium is a biologically active element and its concentrations in the environment are strictly regulated. According to sanitary rules and regulations, the maximum allowable concentration of tellurium in drinking water is 0.01 mg/l.

The article is devoted to the elaboration of solid-phase reagents based on the quaternary ammonium salt (QAS) immobilized on silica gel and to the development on this basis of sorption-spectrometric and visual test-methods of the determination of Sb(III) and Te(IV). The mechanism of the interaction between QAS immobilized on silica gel and the anions iodide complex of antimony and tellurium was studied. It was found that it proceeds by the ion-associative mechanism. Conditions of sorption preconcentration of anionic complexes of elements were optimized. For the quantitative sorption of antimony (III), the weight of the sorbent is 0.020 g and the volume of the solution is 25.0 ml. Under these conditions, the anionic complex is sorbed by 98 %. The maximum concentration ratio is 1.25 l/g. The sorption equilibrium in the system is established in 20 minutes. For the quantitative extraction of tellurium (IV), the optimal weight of the sorbent is 0.050 g and a solution volume of 25.0 ml. Under these conditions, the degree of sorption reaches about 80 %. The maximum concentration ratio is 0.4 l/g. The sorption equilibrium in the system is established in 15 minutes. The influence of foreign ions on the extraction degree of the investigated elements, and also on the magnitude of analytical signal, was studied. Sorption-spectrometric and visual test-methods of the determination of Sb(III) and Te(IV) in pharmaceutical preparation "Antimonium tartaricum" and "Tellurium Metallicum"

Keywords: solid-phase reagents, immobilization, silica gel, ionic associates, solid-phase spectrophotometry, test-methods, Sb(III), Te(IV), pharmaceutical preparations.

УДК 541.11

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1\(56\).4](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1(56).4)

Н. Головата, канд. хім. наук,
golovatanataliya@gmail.com,
Н. Котова, канд. хім. наук,
Н. Усенко, канд. хім. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗПЛАВІВ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Ge-Mn-Gd

Проаналізовано наявні та розраховано термодинамічні властивості рідких сплавів граничних подвійних систем, що утворюють потрійну Ge-Mn-Gd; визначено енергії Гіббса змішування рідких сплавів системи Ge-Mn-Gd. Для визначення активностей компонентів, енергій Гіббса змішування та ентальпій змішування рідких сплавів систем Ge-Mn(Gd), сплавоутворення яких супроводжується значним виділенням тепла, було застосовано модель ідеального асоційованого розчину. Для розплавів системи Mn-Gd, взаємодія в яких характеризується доволі незначними екзотермічними ефектами, використано модель регулярних розчинів. На базі отриманих для граничних подвійних систем концентраційних залежностей енергій Гіббса змішування визначено поверхню енергій Гіббса змішування розплавів потрійної системи Ge-Mn-Gd за моделлю регулярного розчину із залученням методу Редліха – Кістера – Муггіану. Проведено порівняння отриманої топології проєкцій ізоліній енергій Гіббса із визначеними нами раніше термохімічними властивостями рідких сплавів цієї системи. Порівняльний аналіз вигляду цих поверхонь у системі Ge-Mn-Gd дозволив зробити висновок, що поверхні ΔG і $\Delta_m H$ монотонно зменшуються у напрямку від манганового кута діаграми до сторони трикутника Ge-Gd. Мінімальному значенню термодинамічних характеристик змішування потрійних рідких сплавів відповідає склад, що збігається зі складом найбільш стійкого тугоплавкого інтерметаліду в системі Ge-Gd. З ходу ізоліній енергій Гіббса та інтегральних ентальпій змішування можна зробити також висновок про вплив упорядкування, яке існує в системі Ge-Mn при мольній частці мангану більше 0,7, на властивості потрійних розплавів, розташованих поблизу цієї бінарної системи. Таким чином, топологія ізоліній та великі екзотермічні значення отриманих термодинамічних величин дозволяють зробити обґрунтований висновок про збереження в рідких сплавах системи Ge-Mn-Gd сильної міжчастинкової взаємодії між різномісними компонентами, яка властива системі Ge-Gd у твердому стані.

Ключові слова: манган, гадоліній, германій, рідкі сплави, енергія Гіббса змішування, модель ідеального асоційованого розчину, модель регулярного розчину, метод Редліха – Кістера – Муггіану, ентальпія змішування.

Вступ. Рідкісноземельні інтерметалічні сполуки в потрійних системах RE-Mn-Ge (де RE – рідкісноземельний метал), зокрема GdMnGe, GdMn₂Ge₂, Gd₃Mn₄Ge₄ та GdMn₆Ge₆ [1–5], привертають значну увагу через їхні незвичайні електронні та магнітні властивості. Такі сполуки можуть виявляти антиферомагнітний характер упорядкування із переходом у феримагнітний, парамагнітний і навіть феромагнітний стан під впливом температурного чи магнітного поля або при заміщенні певної частини атомів сполуки атомами деяких інших d- та f-металів. Магнітні властивості вказаних інтерметалідів роблять їх перспективними для використання як магнітних матеріалів. Цікавими та перспективними магнітними матеріалами можуть бути аморфні матеріали, отримані зі сплавів системи Ge-Mn-Gd [6]. Тому інформація про термодинамічні властивості розплавів цієї системи може бути корисною для виробництва магнітних, магнетокалоричних та аморфних матеріалів.

Знання термодинаміки і фазових діаграм є вкрай важливим для матеріалознавчих досліджень як основа для розробки нових матеріалів, а також для управління технологічними процесами виробництва матеріалів.

Раніше у роботі [7] нами представлено калориметричний експеримент для рідких сплавів п'яти перерізів x_{Ge}/x_{Mn} системи Ge-Mn-Gd при температурі 1830 K, а у роботі [8] інтегральні ентальпії змішування модельовано в припущенні адитивності парних взаємодій із застосуванням методу Редліха – Кістера – Муггіану у всьому концентраційному інтервалі. Отримані величини найкращим чином відповідали наявним експериментальним даним. Також у [8] було запропоновано концентраційні інтервали, де можна очікувати легкого утворення аморфних фаз у цій потрійній системі. Проте інші термодинамічні характеристики для розплавів даної системи дотепер не визначено.

Тому для більш повного розуміння природи міжчастинкової взаємодії в розплавах системи Ge-Mn-Gd нам у даній роботі було необхідно визначити активності компонентів, енергії Гіббса та ентальпії змішування рідких сплавів граничних подвійних систем Ge-Mn(Gd), Mn-Gd та потрійної Ge-Mn-Gd для всього складу концентрацій.

Об'єкти, методи та результати дослідження. Для визначення енергій Гіббса розплавів потрійної системи Ge-Mn-Gd необхідні відомості широкого спектра термодинамічних властивостей її граничних подвійних систем. Так, для обрахунку в системах Ge-Mn(Gd) було застосовано метод ідеального асоційованого розчину (MIAP) за методикою, формалізм якої детально описано у нашій роботі [9]. Для системи Mn-Gd нами було використано модель регулярного розчину. Далі на підставі отриманих концентраційних залежностей енергій Гіббса змішування в розплавах граничних подвійних систем було визначено величини енергій Гіббса для рідких сплавів потрійної системи Ge-Mn-Gd у всьому концентраційному інтервалі із застосуванням формалізму Редліха – Кістера – Муггіану. Для цього нами було використано наведені нижче дані для граничних подвійних систем. Слід зазначити, що фазові діаграми всіх трьох граничних подвійних систем характеризуються існуванням значної кількості фаз змінного складу.

Ge-Mn. Термодинамічне моделювання на базі аналізу значної кількості наявних термодинамічних даних по цій системі проведено у роботі [10]. Автори змодельовали концентраційні залежності ентальпії змішування рідких сплавів системи Ge-Mn для двох температур, 1278 та 1580 K, і за висновками авторів ентальпія у розплавах цієї системи є температурнозалежною. Результати моделювання при 1580 K [10] практично збігаються із визначеними в [11] методом високотемпературної калориметрії при 1585 K ентальпіями змішування рідких сплавів системи Ge-Mn, тому далі ми використали саме дані [11]. Так, за [11] у розплавах системи Ge-Mn мінімум

інтегральної ентальпії змішування ($\Delta_m H$) становить – 20,9 кДж моль⁻¹ при $x_{Mn} = 0,65$. У роботі [12] методом ЕРС досліджено сплави від 0,127 до 0,755 мольної частки германію в інтервалі температур 1110–1320 K. Визначені величини термодинамічних характеристик відносяться до утворення рідких сплавів із твердого β -мангану та рідкого германію. Установлено, що для всієї області концентрацій ізотерма активності мангану характеризується великими від'ємними відхиленнями від ідеальних розчинів. Ізотерма активності германію в інтервалі складу $0 < x_{Mn} < 0,25$ наближається до ідеальної, в іншій області концентрацій вона також виявляє значні від'ємні відхилення від ідеальної поведінки. Показано також, що у всій концентраційній області рідкі розчини Ge-Mn мають великі від'ємні величини надлишкових енергій Гіббса. Утворення рідких сплавів супроводжується значним виділенням тепла і зростанням ентропії. Екстремальні значення інтегральних надлишкових термодинамічних функцій лежать у інтервалі від 0,6 до 0,7 мольних часток мангану. Згідно із діаграмою стану саме в цій області ($x_{Mn} = 0,6 \div 0,8$) виявлено ряд хімічних сполук [10].

Таким чином, для системи Ge-Mn температура для розрахунків за MIAP обрана рівною 1580 K. Для розрахунку енергій Гіббса змішування рідких сплавів системи Ge-Mn дані з активностей компонентів [12] було перераховано на зазначену температуру. Порівняльний аналіз концентраційних залежностей термодинамічних функцій [12] та діаграми стану системи Ge-Mn [10] дозволив зробити припущення про існування у розплавах цієї системи асоціатів складу MnGe та Mn₂Ge. Концентраційні залежності енергій Гіббса змішування розплавів системи Ge-Mn при 1580 K наведено на рис. 1, який демонструє задовільне узгодження між експериментальними та розрахованими за MIAP значеннями енергій Гіббса.

Параметри утворення асоціатів у рідких сплавах системи Ge-Mn наведено в табл. 1.

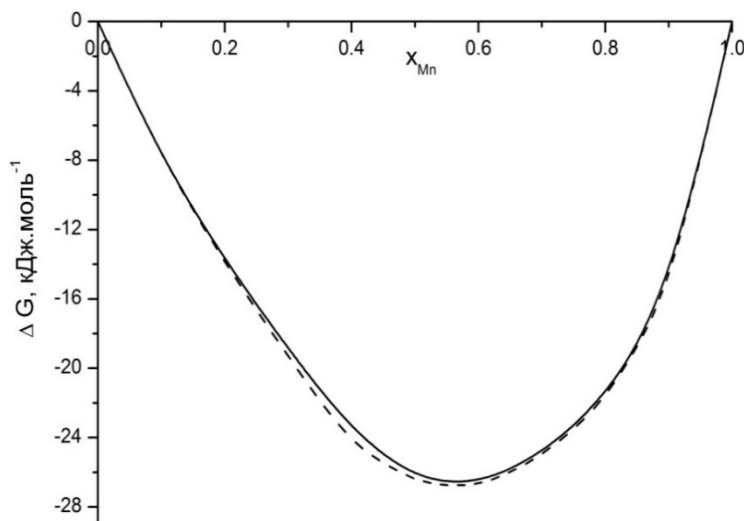


Рис. 1. Концентраційна залежність енергії Гіббса змішування розплавів бінарної системи Ge-Mn при 1580 K, кДж·моль⁻¹: суцільна лінія – експериментальні дані по ΔG [12], перераховані на 1580 K; пунктирна лінія – дані по ΔG , розраховані нами за MIAP

Таблиця 1

Параметри утворення асоціатів у системах Ge-Mn при 1580 K

Система	Склад асоціатів	Ентальпії утворення асоціатів, ΔH_f^f , кДж·моль ⁻¹	Ентропії утворення асоціатів, ΔS_f^f , Дж·(моль·K) ⁻¹
Ge-Mn	MnGe	-54,19	-4,61
	Mn ₂ Ge	-86,25	-15,11

Ge-Gd. Термодинамічні дані про розплави цієї системи дуже обмежені, є відомості тільки про інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів Ge-Gd, отримані

при 1973 K [13] методом високотемпературної калориметрії. Так, мінімум $\Delta_m H$ досягає значної для рідких сплавів величини –98,4 кДж моль⁻¹ в області концентрацій $x_{Ge} =$

0,45, що дозволяє зробити висновки про наявність ближнього впорядкування за типом хімічної сполуки, оскільки поблизу цього складу, згідно з фазовою діаграмою [14], у твердому стані існує високотемпературна сполука Gd_5Ge_3 (2063 K). Крім цього, германій та гадоліній у твердому стані утворюють ще кілька тугоплавких сполук. У нашій роботі розрахунки активностей гадолінію та германію проведено за координатами ліквідусу діаграми стану системи Gd-Ge за рівняннями Шредера та Хауффе – Вагнера, описаними у [15]. Беручи до уваги, що активності компонентів характеризуються значним відхиленням від закону Рауля, а також великі від'ємні значення ентальпії змішування розплавів системи Gd-Ge, правомірно припустити, що сильна взаємодія між різносортовними атомами зберігається при досить значних перегрівих над температурами ліквідусу. Таке припущення дозволило нам провести моделювання термодинамічних характеристик розплавів цієї системи (ентальпії та енергії Гіббса змішування) у рамках MIAP. Беручи до уваги діаграму стану системи Gd-Ge [14], дані про термодинамічні характеристики германідів гадолінію [16], а також

вигляд кривих активностей компонентів, справедливим буде припущення про існування в розплавах системи поблизу лінії ліквідус асоціатів, які утворюються гадолінієм та германієм. Так, найкраще узгодження між кривими концентраційної залежності ентальпії змішування, отриманими за результатами експериментальних досліджень [13] та розрахованими за MIAP, досягається при проведенні обчислень із набором асоціатів такого складу: $GdGe_2$, $GdGe$ та Gd_2Ge . Проведено також розрахунки за MIAP значень енергії Гіббса змішування в системі Ge-Gd при 2100 K. Концентраційні залежності енергії Гіббса змішування рідких сплавів цієї системи наведено на рис. 2. На цьому ж рисунку наведено й концентраційну залежність енергії Гіббса змішування розплавів системи Y-Ge, розраховану за даними [17], оскільки ітрій та гадоліній виявляють дуже велику подібність фізико-хімічних властивостей, а також системи Ge-Gd(Y) мають дуже схожі діаграми стану.

Параметри утворення асоціатів рідких сплавів системи Ge-Gd наведено в табл. 2.

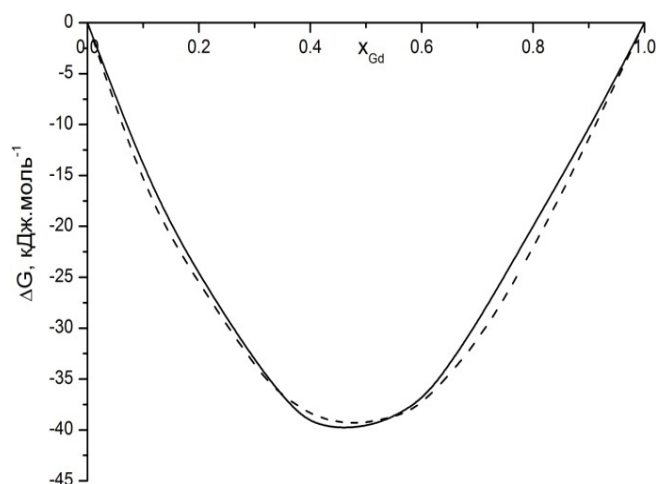


Рис. 2. Концентраційна залежність вільної енергії Гіббса змішування розплавів бінарних систем Ge-Gd (пунктирна лінія – наш розрахунок за MIAP) та Ge-Y (суцільна лінія – дані [17]) при 2100 K, кДж·моль⁻¹

Таблиця 2

Параметри утворення асоціатів у системі Gd-Ge при 2100K

Система	Склад асоціатів	Ентальпії утворення асоціатів, ΔH^f , кДж·моль ⁻¹	Ентропії утворення асоціатів, ΔS^f , Дж·(моль·К) ⁻¹
Ge-Gd	$GdGe_2$	-354,2	-135,11
	$GdGe$	-199,25	-74,10
	Gd_2Ge	-166,39	-46,01

Gd-Mn. У роботі [18] представлено критичний огляд наявних експериментальних термодинамічних даних для системи Gd-Mn, на підставі якого було проведено термодинамічне оцінювання системи з використанням методу CALPHAD. Для інтегральної ентальпії змішування було використано дані високотемпературного калориметричного експерименту для 1650 K із роботи [19]. При проведенні розрахунків температурну залежність ентальпії змішування рідких сплавів вважали незначною. У системі Gd-Mn ентальпії змішування – незначні від'ємні величини (екстремум $\Delta_m H = -2,0$ кДж·моль⁻¹ при $x_{Mn} = 0,6$) [19]. Згідно з діаграмою стану цієї системи [20] у ділянці концентрацій багатих на Mn сплавів існують три інтерметалічні сполуки, що плавляться за невисоких температур нижче температури плавлення мангану. Оскільки утворення сплавів системи Mn-Gd супроводжується невеликими екзотермічними ефектами, то розрахунок енергій Гіббса змішування проведено за моделлю регулярного розчину.

Отримані значення енергії Гіббса змішування в системах Ge-Mn(Gd) та Mn-Gd було перераховано для температури 1830 K. Потім із використанням відомого формалізму Редліха – Кістера – Муггіану нами було визначено інтегральні енергії Гіббса змішування розплавів потрібної системи Ge-Mn-Gd при 1830 K для всього концентраційного інтервалу (рис. 3) (стан потрібних розплавів складу поблизу існування високотемпературного германіду германію в системі Ge-Gd слід розглядати як переохолоджений рідкий).

Для порівняння на рис. 4 наведено проекції змодельованих за моделлю регулярного розчину із застосуванням формалізму Редліха – Кістера – Муггіану ізоентальпії змішування розплавів потрібної системи Ge-Mn-Gd для всього концентраційного трикутника Гіббса за даними [8] (стан потрібних розплавів складу поблизу існування високотемпературного германіду германію в системі Ge-Gd слід розглядати як переохолоджений рідкий).

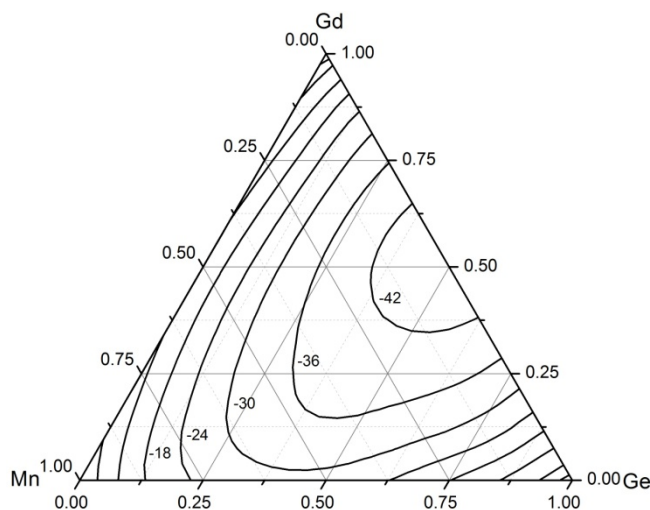


Рис. 3. Проекції ізолейн енергії Гіббса змішування розплавів потрійної системи Ge-Mn-Gd при 2100 K, кДж·моль⁻¹

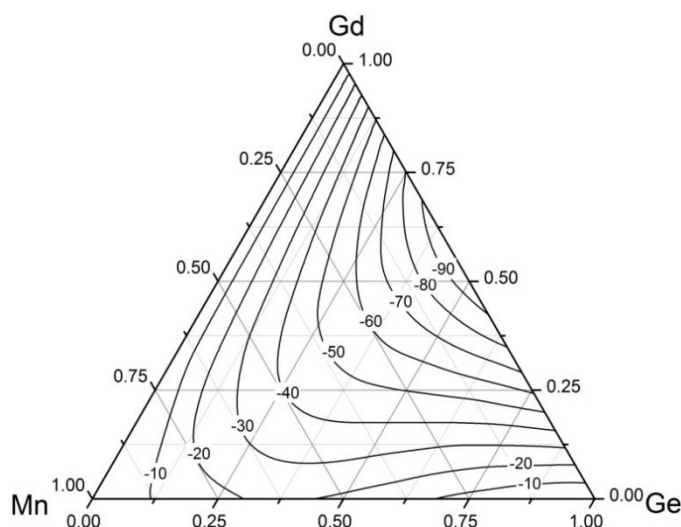


Рис. 4. Проекції ізолейн інтегральної ентальпії змішування розплавів потрійної системи Ge-Mn-Gd при 1830 K, кДж·моль⁻¹ [8]

Висновки. Порівняльний аналіз вигляду поверхонь ΔG (рис. 3) і $\Delta_m H$ (рис. 4) в системі Ge-Mn-Gd підтверджує висновки, які зроблені при аналізі поверхні $\Delta_m H$, а саме те, що поверхні ΔG і $\Delta_m H$ монотонно зменшуються у напрямку від манганового кута діаграми до сторони трикутника Ge-Gd. Мінімальному значенню термодинамічних характеристик змішування потрійних рідких сплавів відповідає склад, що збігається зі складом найбільш стійкого інтерметаліду в системі Ge-Gd. З ходу ізолейн вільних енергій та інтегральних ентальпій змішування можна зробити також висновок про вплив упорядкування, яке існує в системі Ge-Mn при $x_{Mn} > 0,7$, на властивості потрійних розплавів, розташованих поблизу цієї бінарної системи.

Таким чином, топологія ізолейн та великі екзотермічні значення отриманих термодинамічних величин дозволяють зробити обґрунтований висновок про збереження в рідкому стані сплавів системи Ge-Mn-Gd сильної міжчастинкової взаємодії між різноименними компонентами, яка властива системі Ge-Gd у твердому стані.

Список використаних джерел

1. Morozkin A. V., Seropegin Yu. D., Sviridov I. A. J. Alloy Compd. 1998. 269. L1-L5.
2. Narasimhan K. S. V. L., Rao V. U. S., Bergner R. L., Wallace W. E. J. Appl. Phys. 1975. 46(11). 4957-4960.
3. Kobayashi H., Onodera H., Yamamoto H., J. Magn. Magn. Mater. 1989. 79(1). 76-80.
3. Szytuła A., Wawrzyńska E., Penc B., Stüsser N., Tomkowicz Z., Zygmunt A. J. Alloy Compd. 2004. 367(1-2). 224-229.
5. Duijn H. G. M., Brück E., Buschow K. H. J., de Boer F. R. J. Magn. Magn. Mater. 1999. 197. 691-693.
6. Zhong X. C., Min J. X., Zheng Z. G., Liu Z. W., Zeng D. C. J. Appl. Phys. 2012. 112. 033903. 1-5.
7. Kanibolotsky D. S., Kotova N. V., Bieloborodova O. A., Lisnyak V. V. J. Chem. Thermodyn. 2006. 38. 849-860.
8. Kotova N. V., Usenko N. I., Golovata N. V. French-Ukr. J. 2019. 7(2). 68-79.
9. Головата Н., Котова Н., Усенко Н. Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія. 2017. 1(53). 69-71.
- Golovata N., Kotova N., Usenko N. Visnyk Kyivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia. 2017. 1(53). 69-71 (In Ukrainian).
10. Berche A., Tedenac J. C., Jund P. Intermetallics, 47. 2014. 23-30.
11. Geld P. V., Petrushevsky M. S., Yesin Yu. O., Gorbunov Yu. V. Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1974. 217. 1114-1117.
12. Beloborodova E. A. B., Kazymyrov V. P., Batalyn H. Y. Zh. Fiz. Khim. 1977. 51. 7. 1800-1801.
13. Kanibolotsky D. S., Golovata N. V., Bieloborodova O. A., Lisnyak V. V. J. Chem. Thermodyn. 2005. 37. 117-129.
14. Okamoto H. J. Phase Equilib. Diff. 2012. 33(2). 163.
15. Sudavtsova V. S., Shevchenko M. A., Kotova N. V., Romanova L. A. Russ. J. Phys. Chem. 2011. 85. 1-8.
16. Горбачук М. П. Термодинамічні властивості силіцидів та германідів рідкісноземельних металів. Автореферат дис. ... д-ра хім. наук. Київ, 2016. 38 с.
- Horbachuk M. P. Thermodynamic properties of silicides and germanides of rare-earth metals. Abstract of thesis for doctor of science degree. Kyiv, 2016. 38 p.
17. Sudavtsova V. S., Kotova N. V. Inorg. Mater. 2007. 43. 567-572.
18. Wang J., Lin Sh., Rong M., Rao G., Zhou H. J. Therm. Anal. Calorim. 2017. 128. 2. 1009-1018.
19. Ivanov M., Berezutski V., Usenko N. Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.). 2011. 102(3). 277-281.
20. Kim J., Jung I.-H. Can. Metall. Quart. 2013. 52(3). 311-320.

Н. Головатая, канд. хим. наук,
golovatanataliya@gmail.com,
Н. Котова, канд. хим. наук,
Н. Усенко, канд. хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ge-Mn-Gd

Проанализированы существующие и рассчитаны термодинамические свойства жидких сплавов граничных двойных систем, образующих тройную Ge-Mn-Gd; определены энергии Гиббса смешения жидких сплавов системы Ge-Mn-Gd. Для определения активностей компонентов, энергий Гиббса смешения и энтальпий смешения жидких сплавов систем Ge-Mn(Gd), сплавообразование которых сопровождается значительным выделением тепла, была применена модель идеального ассоциированного раствора. Для расплавов системы Mn-Gd, взаимодействие в которых характеризуется довольно незначительными экзотермическими эффектами, использована модель регулярных растворов. На базе полученных для граничных двойных систем концентрационных зависимостей энергий Гиббса смешения определена поверхность энергии Гиббса смешения расплавов тройной системы Ge-Mn-Gd по модели регулярного раствора с привлечением метода Редлиха – Кистера – Муггиану. Проведено сравнение полученной топологии проекций изолиний энергий Гиббса с установленными нами ранее термохимическими свойствами жидких сплавов этой системы. Сравнительный анализ вида этих поверхностей в системе Ge-Mn-Gd позволил сделать вывод, что поверхности ΔG и $\Delta_m H$ монотонно уменьшаются в направлении от марганцевого угла диаграммы к стороне треугольника Ge-Gd. Минимальному значению термодинамических характеристик смешения тройных жидких сплавов соответствует состав, совпадающий с составом наиболее стойкого тугоплавкого интерметаллида в системе Ge-Gd. По виду хода изолиний энергий Гиббса и интегральных энтальпий смешения можно сделать также вывод о влиянии упорядочения, существующего в системе Ge-Mn при мольной доле марганца более 0,7, на свойства тройных расплавов, расположенных вблизи этой бинарной системы. Таким образом, топология изолиний и значительные экзотермические значения полученных термодинамических величин позволяют сделать обоснованный вывод о сохранении в жидком состоянии сплавов системы Ge-Mn-Gd сильного межчастичного взаимодействия между разноименными компонентами, которое свойственно системе Ge-Gd в твердом виде.

Ключевые слова: марганец, гадолиний, германий, жидкие сплавы, энергия Гиббса смешения, модель идеального ассоциированного раствора, модель регулярных растворов, метод Редлиха – Кистера – Муггиану, энтальпия смешения.

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

MODELING OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE MELTS OF TERNARY Ge-Mn-Gd SYSTEM

In the present work, the Gibbs energies of mixing of liquid alloys of the Ge-Mn-Gd ternary system were determined, which was made on the basis of an analysis of published data on the thermodynamic properties of liquid alloys of boundary binary systems that form the ternary Ge-Mn-Gd, as well as on the basis of the model calculations in these binary systems. To determine the activities of the components, the Gibbs energies of mixing, and the enthalpies of mixing of liquid alloys of the Ge-Mn(Gd) systems, for which alloying process is accompanied by significant heat release, an ideal associated solution model was applied. For the melts of the Mn-Gd system, which are characterized by rather insignificant exothermic effects, a model of regular solutions was used. The surface of the Gibbs energy of mixing for the alloys of the Ge-Mn-Gd ternary system has been determined on the basis of the concentration dependences of the Gibbs energies of mixing obtained for constituent binary systems under the assumption of additivity of pair interactions using the Redlich-Kister-Muggianu method. The obtained topology of the Gibbs energy isolines projections is compared with the thermochemical properties of liquid alloys of this system that we have determined earlier. A comparative analysis of the topology of these surfaces in the Ge-Mn-Gd system led to the conclusion that the surfaces of ΔG and $\Delta_m H$ monotonically decrease from the manganese-rich angle of the diagram towards the Ge-Gd side of the concentration triangle. The minimum value of the thermodynamic characteristics of mixing of the ternary liquid alloys corresponds to the composition, which coincides with the composition of the most stable intermetallic compound in the Ge-Gd system. From the course of isolines of free energies and integral enthalpies of mixing, one can also conclude about the influence of a short-range order, existed in the Ge-Mn system near the composition with a mole fraction of manganese greater than 0.7, on the properties of ternary alloys in the vicinity of this composition. Thus, the topology of isolines and the large exothermic values of the obtained thermodynamic properties allow us to make a reasonable conclusion that the strong interaction between unlike components inherent in the Ge-Gd system in the solid state is also maintained for liquid alloys of the Ge-Mn-Gd system.

Keywords: manganese, gadolinium, germanium, liquid alloys, Gibbs energy of mixing, ideal associated solution model, regular solution model, Redlich-Kister-Muggianu method, mixing enthalpy.

УДК 547.1-32-304.2, 547.821.2
DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1\(56\).5](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1(56).5)

С. Шилін, канд. хим. наук,
varang77@ukr.net,
З. Войтенко, д-р хим. наук,
М. Нечай, студ.,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ Україна

СИНТЕТИЧНІ ПІРИДИНОВІСНІ АМІНОКИСЛОТИ ТА ЇХНІ ПОХІДНІ

В умовах перегрупування Шмідта дією азиду натрію на основі циклопентанону та циклогексанону із 2-піридиновим замісником у положенні α отримано 2-піридилзаміщені γ - та ϵ -лактамі, відповідно. Унаслідок кислотного гідролізу утворених лактамів отримано нові амінокислоти: відповідно 5-аміно-5-(піридин-2-іл)пентанову та 6-аміно-6-(піридин-2-іл)гексанову. Указані кислоти було вилучено й охарактеризовано як у формі гідрохлоридів, так і у вигляді електронейтрального цвітєр-іона.

Ключові слова: синтетичні δ - та ϵ -амінокислоти, перегрупування Шмідта, піколіл-2-амін.

Амінокислоти та їхні похідні є надзвичайно важливим класом природних сполук, що беруть участь у життєдіяльності будь-якого організму. Більшість із них є α -амінокислотами, але знайдені такі структури цього класу, в яких аміногрупа значно віддалена від карбоксильної групи. Прикладами таких речовин є ϵ -амінокапронова кислота, яка викликає специфічну кровоспинну дію при кровотечах, пов'язаних із підвищенням фібринолізу (розчинення згустку крові), та γ -аміномасляна кислота, що

є гальмівним нейромедіатором у центральній нервовій системі. Із основною інформацією про шляхи отримання та застосування зазначених препаратів можна ознайомитися у книзі [1]; у тому ж виданні наведено приклади лікарських засобів на основі синтетичних аналогів вказаних амінокислот.

Також відомою є важлива роль, яку в сучасній медицині відіграють сполуки з піридиновим або піперидиновим ядром. Більше 10 % найбільш розповсюджених

лікарських засобів у наш час становлять речовини саме цього класу [1]. Тому як об'єкт дослідження нами було обрано не описані раніше в літературі структури, які містять ядро піридину та аміно- і карбоксигрупи. Присутність таких фрагментів дозволяє очікувати від нових сполук прояву цікавих фізіологічних властивостей.

З огляду на вищевикладене розробка препаративних методів синтезу, дослідження хімічних та фізико-хімічних особливостей піридиновмісних амінокислот є актуальною задачею, оскільки такі сполуки можуть бути

використані для подальшої модифікації та пошуку біорегуляторів різноманітної дії.

Як вихідні сполуки нами було використано 2-піридилциклокетони **1**, **2** (рис. 1), отримані взаємодією *N*-оксиду піридину з відповідними циклоалкенілморфолінами [2]. Перевагою даного методу є відповідна поширеність реагентів. Цікавою особливістю сполук **1**, **2** виявилася наявність keto-енольної таутомерії, підтвердженої даними спектроскопії ПМР.

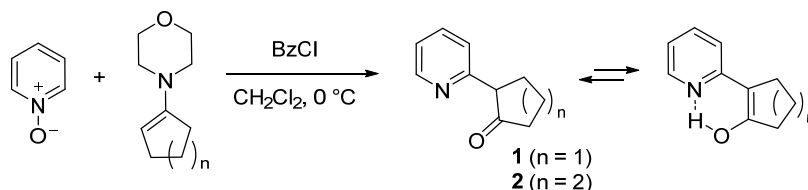


Рис. 1. Схема синтезу та keto-енольна таутомерія 2-(піридин-2-іл)циклоалканонів

Енольна форма проявляє себе сигналом від гідроксигрупи з хімічним зсувом 13,17 м.ч. Таке положення сигналу дозволяє припустити наявність водневого зв'язку між атомом Гідрогену гідроксигрупи та атомом Нітрогену піридинового ядра. Keto-форма в даному спектрі представлена сигналом протону метинової групи у вигляді триплету при 3,48 м.ч. із константою спин-спінової взаємодії 8 Гц. Порівнюючи інтенсивність згаданих сигналів, можна зробити висновок, що за даних умов речовина **1** існує переважно у вигляді keto-форми.

Аналогічна таутомерія спостерігається і для піридилциклогексанону **2** (рис. 1), але для нього переважає енольна форма.

2-Піридил-2-піперидон **3** та 2-піридил-2-азепанон **4** (рис. 2) були синтезовані шляхом взаємодії відповідних 2-піридилциклокетонів-**1**, **2** з азидом натрію в кислому середовищі (умови реакції Шміда) [3]. У спектрах ПМР отриманих сполук спостерігається зникнення keto-енольної таутомерії, також з'являється сигнал амідного протону при 7,39 м.ч. для 2-піридил-2-азепанону та 7,74 м.ч. для 2-піридил-2-піперидону.

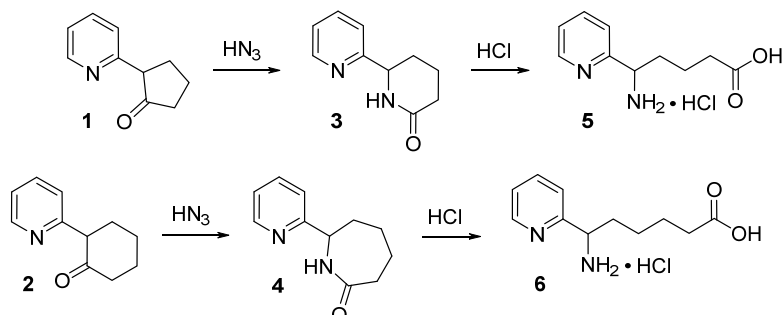


Рис. 2. Схема синтезу 5-аміно-5-(піридин-2-іл)пентанової та 6-аміно-6-(піридин-2-іл)гексанової кислот

При дії на піридил-2-азепанон **4** соляної кислоти відбувається розкриття лактамного циклу по зв'язку NH—CO і утворюється гідрохлорид 6-аміно-6-(2'-піридил)гексанової кислоти **6** (рис. 2). У спектрі ПМР синтезованої речовини спостерігається зникнення сигналу від амідного протона і поява сигналу при 10,17 м.ч.

Для підтвердження припущень стосовно віднесення сигналів до ампули з розчином гідрохлориду 6-аміно-6-(піридин-2-іл)гексанової кислоти в сухому DMSO було додано невелику кількість D₂O. У результаті зник сигнал гідрохлоридів, а інтенсивність сигналу аміногрупи сильно зменшилася. Таку поведінку сигналу аміногрупи можна пояснити тим, що спектр знімався через короткий час після додавання D₂O, тому обмінні процеси не пройшли повністю.

Аналогічні перетворення були здійснені з 2-(піридил-2-піперидоном **3** для отримання 5-аміно-5-(піридин-2-іл)пентанової кислоти **5** (рис. 2). При дослідженні спектра ПМР гідрохлориду цієї амінокислоти теж спостерігалася зникнення сигналу амідного протону і поява сигналу від аміногрупи при 8,78 м.ч.

Для переведення гідрохлоридів **5**, **6** у форму цвітєр-іону була застосована обробка пропіленоксидом.

Таким чином, нами розроблено простий підхід до синтезу 5-аміно-5-(піридин-2-іл)пентанової та 6-аміно-6-

(піридин-2-іл)гексанової кислоти, що базується на використанні доступних реагентів і дозволяє вилучити цільові амінокислоти як у вигляді гідрохлоридів, так і у формі цвітєр-іона.

Експериментальна частина. У всіх експериментах використовували реагенти вітчизняного виробництва кваліфікації "хч" або "чда", а також імпорتنі реагенти "analytical grade". Органічні розчинники очищено та осушено за загальноприйнятими методиками. Контроль за проходженням реакції та чистотою одержаних продуктів здійснювався методом ТШХ на платівках Merck 60 F254, елюент – CHCl₃–MeOH, 19:1. Температуру плавлення визначали з використанням блоку Кофлера. Спектри ¹H ЯМР виміряні на приладі Varian 400, робоча частота – 400 МГц, розчинник – DMSO-*d*₆. Хімічні зсуви наведено в шкалі δ в мільйонних частках (м.ч.) відносно внутрішнього еталона – тетраметилсилану; значення КССВ (J) виміряні в герцах. Дані елементного аналізу відповідають розрахованим.

Загальна методика отримання 2-піридилциклокетонів **1, **2**.** До розчину *N*-оксиду піридину (0,1 моль) у хлористому метилєні (30 мл) за температури 0 °C при перемішуванні додають по краплинах 0,1 моль бензоїлхлориду. Утворюється білий осад. Суміш перемішують ще

протягом 30 хв при охолодженні. Потім до реакційної суміші повільно додають при перемішуванні розчин N-(1-циклоалкен-1-іл) морфоліну (0,12 моль) у CH_2Cl_2 . Охолодження припиняють і суміш перемішують за кімнатної температури протягом 5 год. Розчинник відганяють у вакуумі, до залишку додають 20 % соляну кислоту (120 мл). Розчин кілька разів промивають етилацетатом. Водний шар відділяють, підлучують розчином гідроксиду натрію до pH 8. Масло, що відділяється, екстрагують хлористим метиленом. Органічну фазу відділяють і осушують сульфатом натрію. Розчинник відганяють, залишок фракціонують у вакуумі масляного насоса.

2-Піридилциклопентан-2-он (1): вихід 35 %. Брутто-формула $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$. Спектр ПМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.ч., J, Гц): 1,94 (2H, м, CH_2), 2,15 (1H, м), 2,40 (4H, м), 2,55 (1H, м), 3,48 (1H, т, J=8 Гц, CH-5), 6,91 (1H, м, H-5'), 7,16 (1H, м, H-3'), 7,20 (1H, м, H-4'), 7,66 (1H, м, H-6'), 13,18 (1H, уш. с, OH).

2-Піридилциклогексан-2-он (2): вихід 33 %. Брутто-формула $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$. Спектр ПМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.ч., J, Гц): 1,62 (2H, м, CH_2), 1,94 (2H, м, CH_2), 2,08 (2H, м, CH_2), 2,27 (2H, м, CH_2), 3,81 (1H, т), 7,13 (2H, м, H-5', H-3'), 7,70 (1H, м, H-4'), 8,39 (1H, м, H-6'), 15,05 (1H, уш. с, OH).

Загальна методика отримання амідів 3, 4. У колбу, обладнану зворотним холодильником, що забезпечує відведення газу, вносять 0,1 моля карбонільної сполуки, 50 мл концентрованої сульфатної кислоти та 150 мл хлористого метилена. За кімнатної температури, енергійно перемішуючи суміш, вносять 0,12 моль азиду натрію, слідкуючи за тим, щоб реакція була не дуже бурхливою. Після внесення всього азиду реакційну суміш перемішують протягом 6 год, після чого виливають на 400 г льоду, перемішують та відділяють органічний шар. Водну фракцію нейтралізують концентрованим розчином аміаку при охолодженні. Амід, що виділився, екстрагують хлористим метиленом. Екстракт сушать сульфатом натрію, розчинник відганяють, осад кристалізують із гексану.

2-Піридил-2-піперидон (3): вихід 67 %. Брутто-формула $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Т.пл. 59-61°C. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.ч., J, Гц): 1,70 (2H, м, CH_2 -4), 1,83 (1H, м, CH_2 -5), 2,09 (1H, м, CH_2 -5), 2,23 (2H, т, J=4,8 Гц, CH_2 -6), 7,22 (1H, м, H-5'), 7,34 (1H, д, J=8 Гц, H-3'), 7,74 (2H, м, H-4', NH), 8,49 (1H, д, J=4 Гц, H-6').

2-Піридил-2-азепанон (4): вихід 35 %. Брутто-формула $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Т.пл. 94-96°C. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.ч., J, Гц): 1,60 (2H, м, CH_2 -4), 1,84 (2H, м, CH_2 -5), 2,00 (1H, м, CH_2 -6), 2,45 (2H, т, CH_2 -3), 4,69 (1H, т, J=3,9 Гц, CH-7), 7,29 (1H, м, H-5'), 7,40 (1H, д, J=6 Гц, H-3'), 7,77 (2H, м, H-4', NH), 8,51 (1H, д, J=3,3 Гц, H-6').

Загальна методика отримання гідрохлоридів піридинамінокислот 5, 6. До 7,5 моль сполуки 3 або 4 додають 30 мл соляної кислоти. Суміш перемішують протягом 2 год за кімнатної температури. Надлишок кислоти випарюють при зниженому тиску, залишок кристалізують із толуолу.

Гідрохлорид 5-аміно-5-(піридин-2-іл)пентанової кислоти (5): вихід 89 %. Брутто-формула $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl}$. Т.пл. 189-191°C. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.ч., J, Гц): 1,32 (1H, м), 1,54 (1H, м), 2,02 (1H, м), 2,11 (1H, м), 2,22 (2H, т, J=5,2 Гц, CH_2 -2), 4,57 (1H, м, CH-5), 7,68 (1H, м, H-5'), 8,17 (1H, д, J=8 Гц, H-3'), 8,31 (1H, м, H-4'), 8,79 (1H, д, J=4 Гц, H-6'), 9,16 (3H, уш.с., NH_3^+), 10,58 (2H, уш.с.). При додаванні D_2O зникають сигнали при 9,16 м.ч. та 10,58 м.ч. Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.ч.): 21,36; 33,85; 34,13; 53,31; 125,82; 127,05; 144,39; 145,87; 154,59; 175,00.

Гідрохлорид 6-аміно-6-(піридин-2-іл)гексанової кислоти (6): вихід 85 %. Брутто-формула $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl}$. Т.пл. 178-179°C. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.ч., J, Гц): 1,08 (1H, м), 1,26 (1H, м), 1,45 (2H, м), 1,96 (2H, м), 2,14 (2H, м), 4,54 (1H, м, CH-6), 7,66 (1H, м, H-5'), 7,93 (1H, д, J=8 Гц, H-3'), 8,19 (1H, м, H-4'), 8,74 (1H, д, J=4 Гц, H-6'), 8,97 (3H, с, NH_3^+), 10,17 (2H, уш.с.). При додаванні D_2O зникають сигнали при 8,97 м.ч. та 10,17 м.ч. Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.ч.): 24,96; 25,10; 34,11; 34,31; 53,50; 125,53; 126,70; 143,74; 146,16; 154,88; 175,21.

Загальна методика переведення гідрохлоридів 5, 6 у форму цвітер-іона: До 1 ммоль гідрохлориду амінокислоти 5, 6 додають 8 ммоль пропіленоксиду та 6 мл ізопропанолу. Суміш перемішують протягом 2 год, упарюють, залишок кристалізують із гексану.

5-Аміно-5-(піридин-2-іл)пентанова кислота: вихід 93 %. Брутто-формула $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Т.пл. 133-135°C. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.ч., J, Гц): 1,03 (2H, м), 1,43 (2H, м), 1,95 (2H, м), 2,19 (2H, м), 4,33 (1H, м, CH-5), 7,37 (1H, м, H-5'), 7,62 (1H, м, H-3'), 7,84 (1H, м, H-4'), 8,61 (1H, м, H-6'), 8,78 (3H, уш.с., NH_3^+).

6-Аміно-6-(піридин-2-іл)гексанова кислота: вихід 95 %. Брутто-формула $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Т.пл. 119-121°C. Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.ч., J, Гц): 1,09 (2H, м), 1,45 (2H, м), 1,85 (2H, м), 1,95 (2H, м), 2,14 (2H, м), 4,28 (1H, м, CH-6), 7,38 (1H, м, H-5'), 7,53 (1H, м, H-3'), 7,85 (1H, м, H-4'), 8,60 (4H, уш.с, H-6', NH_3^+). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.ч.): 25,21; 25,24; 34,54; 34,69; 55,42; 123,71; 124,58; 138,23; 150,17; 157,66; 175,52.

Список використаних джерел

1. Солдатенков А. Т., Колядина Н. М., Шендрік І. В. Основы органической химии лекарственных веществ. М.: Мир, 2001. 192 с.
Soldatenkov A. T., Kolyadina N. M., Shendrik I. V. Basics of Organic Chemistry of Medicinal Substances. Moscow: Mir, 2001. 192 p. (in Russian).
2. Wang D. Chem. Commun. 2009. 14. 1891-1893.
3. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия: реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999. 309-310.
- Titse L., Aicher T. Preparative Organic Chemistry: Reactions and Synthesis in the Workshop of Organic Chemistry and Research Laboratory. Moscow: Mir, 1999. 309-310 (in Russian).

Надійшла до редколегії 25.06.19

С. Шилин, канд. хим. наук,
varang77@ukr.net,
З. Войтенко, д-р хим. наук,
М. Нечай, студ.,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПИРИДИНЗАМЕЩЕННЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

В условиях перегруппировки Шмидта действием азиды натрия исходя из циклопентанона и циклогексанона с 2-пиридиновым заместителем в положении α получены 2-пиридилзамещенные γ- и ε-лактамы, соответственно. Вследствие кислотного гидролиза лактамов получены новые аминокислоты: соответственно 5-амино-5-(пиридин-2-ил)пентановая и 6-амино-6-(пиридин-2-ил)гексановая. Данные кислоты были выделены и охарактеризованы как в форме гидрохлоридов, так и в виде электронейтрального цвиттер-иона.

Ключевые слова: синтетические δ- и ε-аминокислоты, перегруппировка Шмидта, пиколил-2-амин.

S. Shilin, PhD,
varang77@ukr.net,
Z. Voitenko, Dr. Sci.,
M. Nechai, stud.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHETIC PYRIDINE SUBSTITUTED AMINO ACIDS AND THEIR DERIVATIVES

This paper reports on the synthesis of new derivatives of ϵ -aminocaproic and γ -aminobutyric acid modified with a pyridin-2-yl substituent at the ω -position of the main chain.

The hemostatic activity of both ϵ -aminocaproic acid itself and its various synthetic analogues is widely known. Likewise, numerous γ -aminobutyric acid derivatives are strong neurotransmitters extensively used in the treatment of the nervous system disorders. No less popular are biologically active substances containing a pyridine or piperidine fragment; among which there are antibiotics, antimalarial, anti-sclerotic and anti-allergic drugs, as well as anti-depressants and analgesics.

Therefore, the introduction of the pyridine fragment into the amino acid structures is interesting in terms of their potential biological activity investigation.

So, a method for the synthesis of 5-amino-5-(pyridin-2-yl)pentanoic and 6-amino-6-(pyridin-2-yl)hexanoic acid has been developed by us. The proposed scheme is based on the available reagents using. The key stage is the Schmidt rearrangement of 2-(pyridin-2-yl)cyclopentanone and 2-(pyridin-2-yl)cyclohexanone, previously synthesized from pyridine N-oxide and cycloalkenyl morpholinide. For synthesized pyridine substituted cycloalkanones according to NMR spectroscopy, the presence of keto-enol tautomerism was established.

As a result of Schmidt rearrangement, lactams (2-(pyridin-2-yl)piperidone and 2-(pyridin-2-yl)azepanone) are formed, and the last ones had been hydrolyzed in an acidic medium to open the lactam cycle. Thus, 5-amino-5-(pyridin-2-yl)pentanoic and 6-amino-6-(pyridin-2-yl)hexanoic acid were isolated as hydrochlorides and the hydrochlorides were converted to the zwitterion form using propylene oxide.

The first stage of the developed scheme (preparation of pyridylalkanones) occurs in rather low yields, about 35 %. But, after the rearrangement, hydrolysis and the formation of zwitterion do not cause difficulties and are characterized by high yields. Consequently, the proposed synthetic sequence is preparatively advantageous.

Keywords: synthetic δ - and ϵ -amino acids, Schmidt rearrangement, picolyl-2-amine.

УДК 547.586.5

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1\(56\).6](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1(56).6)

С. Шилін, канд. хім. наук,
О. Шаблікіна, канд. хім. наук,
shablykina@ukr.net,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

О. Шаблікін, канд. хім. наук,

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

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

З. Нагорна, студ.,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ОКРЕМІ ВИПАДКИ УТВОРЕННЯ α -АЛКОКСИКОРИЧНИХ КИСЛОТ НА ОСНОВІ КУМАРИНІВ В УМОВАХ α -АЛКІЛЮВАННЯ

На основі різноманітних за будовою кумаринів шляхом розкриття лактонового фрагмента та α -алкілювання фенольного фрагмента отримано ряд нових похідних α -алкоксикоричних кислот. Дане перетворення для 3-азолізаміщених кумаринів та фуро[3,2-g]кумаринів було здійснено у водному лужному середовищі, а для 7-гідрокси-4-метил-6-(ізокумарин-3-іл)кумарину – при нагріванні в ДМСО в присутності поташу.

Ключові слова: кумарин, α -алкілювання, α -алкоксикорична кислота.

Історія розвитку хімії похідних кумарину налічує багато десятиліть і має чимало досягнень, які стосуються як природних сполук [1, 2], так і їхніх синтетичних аналогів [3–5]. Серед природних кумаринів є чимало алкоксипохідних, зокрема сполук із цінними біологічними характеристиками (рис. 1, речовини 1–3), тому не дивно, що реакція α -алкілювання часто є однією зі стадій при створенні синтетичних

кумаринів із практично корисними властивостями. Можна згадати, наприклад, нещодавно синтезовані кумарини із 1,2,3-тріазольним фрагментом 4, що виявили антибактеріальні та фунгіцидні властивості [6], або естери по типу 5, що були використані для побудови складних фотолабільних молекул [7] (рис. 1).

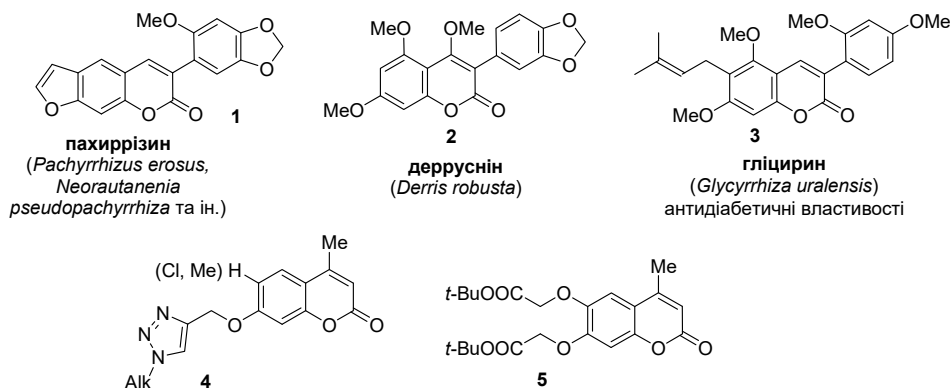


Рис. 1. Природні та синтетичні алкоксикумарини

Оскільки α -алкілювання проводиться переважно в присутності основи, то слід урахувати чутливість лактонового фрагмента кумаринів, адже в лужному розчині ці бензопірони знаходяться в формі аніонів α -гідрокси-

ричних кислот 6, фенольна група яких також може зазнавати алкілювання. У такому випадку продуктом реакції буде корична кислота 7 із алкоксильною групою в α -положенні, що зображено загальною схемою на рис. 2.

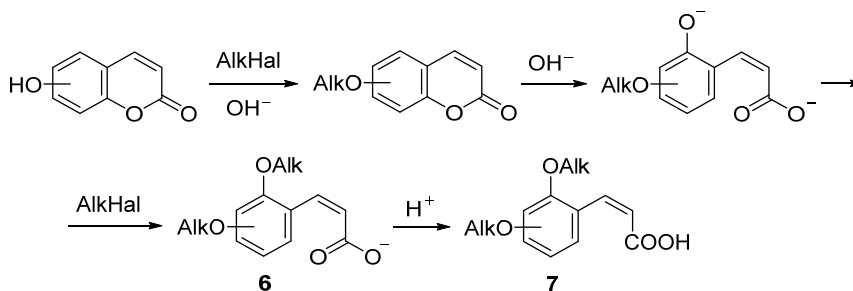


Рис. 2. Можливі продукти алкілювання гідроксикумарину в лужному середовищі

Літературних даних стосовно цього питання порівняно небагато і переважно вони стосуються сполук простої будови [8, 9], хоча в окремих випадках дана реакція фігурує в схемах синтезу молекул із корисними властивостями. Так, унаслідок алкілювання в лужному середовищі кумарину **8**, було отримано речовину **9** (рис. 3) [10],

яку було використано в синтезі похідних 1,2,3-тріазолу **10** з протираковою активністю; а шляхом алкілювання речовини **8** у присутності *t*-BuOK було синтезовано естери загальної формули **11**, які планувалось використовувати для лікування захворювань, пов'язаних із нейродегенеративними процесами [11] (рис. 3).

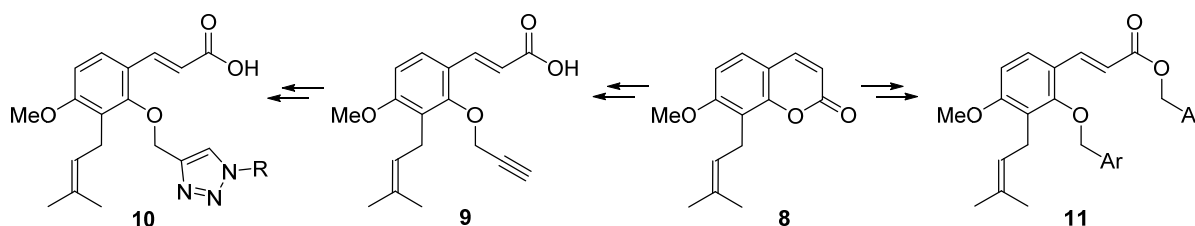


Рис. 3. Одержання практично значущих похідних о-алкоксикоричних кислот на основі кумаринів в умовах О-алкілювання (літературні дані)

Такі перетворення можуть набути більш широкого препаративного значення, оскільки отримані похідні коричних кислот здатні до подальшої модифікації за карбоксильною групою. З іншого боку, якщо метою є алкілювання бічної групи, а розкриття кумаринового циклу небажане, то потрібно чітко розуміти межі стійкості лактону для вибору оптимальних умов проведення реакції. У даній роботі ми повідомляємо про окремі випадки розкриття кумаринового циклу в умовах О-алкілювання, що були нами зафіксовані в ході досліджень реакційної здатності різних за будовою кумаринів.

Раніше нами було синтезовано досить великий масив 3-(гет)арилкумаринів загальної формули **12** (рис. 4)

та їх алкоксипохідних **13** [12–14], що цікавили нас передусім своїми спектральними характеристиками [15]. Перетворення **12** → **13** відбувалось у ацетоні (рідше – у ДМФА), переважно з високими виходами, і розкриття лактонової системи у жодному із випадків не було зафіксовано. Уточнимо, що цим кумарини **12** суттєво відрізняються від своїх 2-імінопохідних **14** (рис. 4), які в аналогічних умовах у реакціях із різноманітними алкілюючими агентами легко утворюють відповідні о-алкоксифенілакрилонітрили **15** [16]. За наявності в імінокумарині гідроксильної групи алкілювання її та ендациклічного атома Оксигену відбувається практично одночасно.

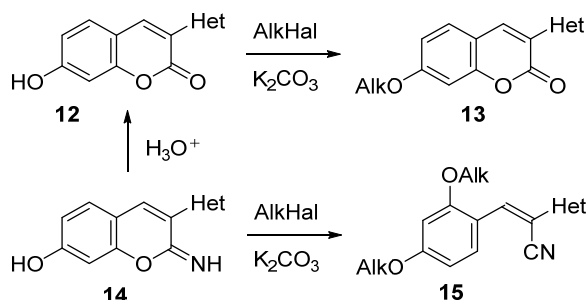


Рис. 4. 3-Гетарилкумарини та їх 2-імінопохідні в реакції Вільямсона

Для перевірки межі стійкості кумаринового фрагмента даного типу речовин ми провели алкілювання кумаринів **16a,b** у лужному середовищі відповідно бензилхлоридом та диметилсульфатом (рис. 5). Попередньо вихідний кумарин було вміщено у 2,5 % водний розчин гідроксиду натрію в розрахунку на 3 екв. лугу; і лише після повного розчинення, що означає перехід речовини у відкриту аніонну форму **16'**, до реакційної суміші додавали алкілюючий засіб (див. розділ "Експериментальна частина"). У вказаних умовах речовину **16a** з досить високим виходом було перетворено на бензилоксипохідну **17a**; а у випадку

алкілювання більш активним диметилсульфатом сполуки **16b** (з більш основним гетероциклом) вихід цільового продукту **17b** був помітно меншим через утворення значної кількості домішок.

Наступними об'єктами дослідження були фурукумарини **18a-d**. Дані сполуки легко синтезувати з 7-гідрокси-4-метилкумарину **19** за методом Робінсона [17–20], а саме: алкілюванням гідроксигрупи α -галогенкетонами та наступним замиканням фуранового циклу в сильно лужному середовищі (рис. 6).

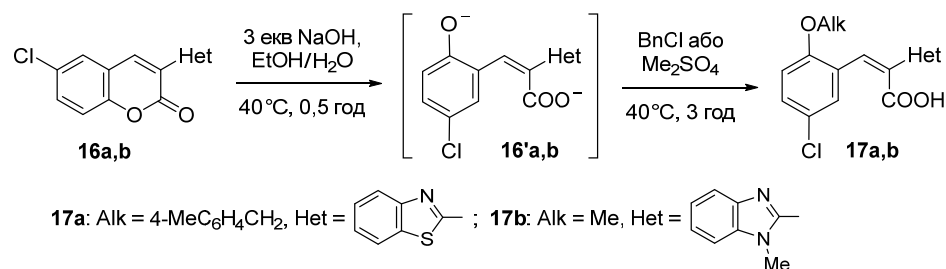
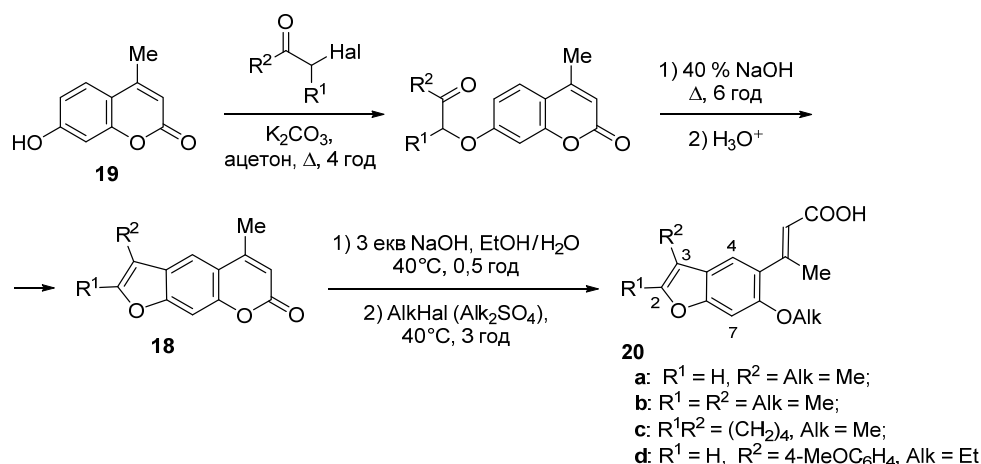


Рис. 5. Утворення о-алкокси-2-гетарилкоричних кислот 17a,b

Рис. 6. Схема синтезу 3-(3-*R*-6-алкоксибензофуран-5-іл)акрилових кислот із 7-гідроксикумаринів

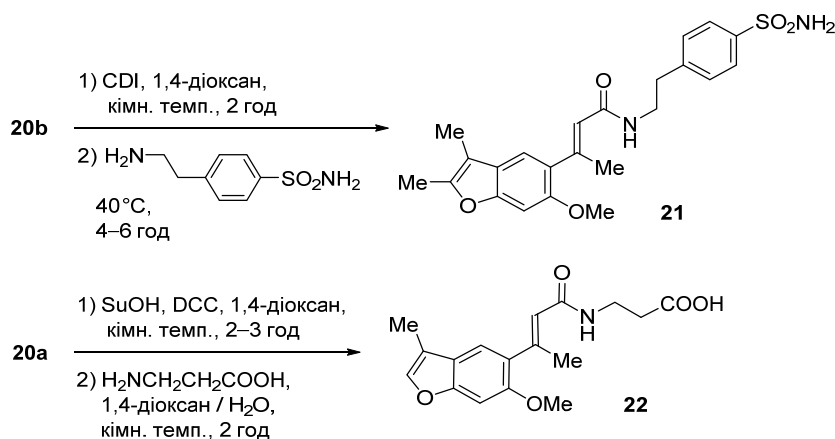
Продуктом розкриття кумаринового циклу сполук **18a-d** є досить рідкісний тип акрилових кислот – із бензофурановим (кумароновим) замісником у β-положенні. У літературі наведено кілька прикладів такого перетворення [21–23], і нами було вирішено розширити ряд відомих на сьогодні кумаронілакрилових кислот і отримати їхні похідні за карбоксильною групою, щоб перевірити ефективність цієї стратегії синтезу нових похідних ряду бензофурану.

Дійсно, 3-(3-*R*-6-алкоксибензофуран-5-іл)акрилові кислоти **20a-d** утворювались при обробці вихідних фурукумаринів диметил- та діетилсульфатом у слабколузному середовищі (рис. 6) за методикою, аналогічною синтезу похідних **17**.

Після 3 год проходження реакції конверсія становила близько 60–70 %, і збільшення тривалості перетворення

та внесення надлишку алкілюючого агента не підвищували вміст цільового продукту. Тому кислоти **20** були відділені від домішок вихідної речовини шляхом розчинення у водному NaHCO₃ та наступного підкислення очищеного розчину (див. розділ "Експериментальна частина"). На цьому етапі можна вилучити досить чисту вихідну речовину **18** і повторно задіяти її в алкілюванні, чим суттєво підвищити сумарний вихід сполук **20**.

Після очистки кислот **20** їхня взаємодія з амінами (за стандартними методиками) не викликала труднощів, завдяки чому на основі кислоти **20b** з високим виходом було отримано фенетиламід **21** із фармакофорною сульфонамідною групою, а на основі кислоти **20a** – похідну β-аланіну **22** (рис. 7).

Рис. 7. Синтез амідів 3-(3-*R*-6-алкоксибензофуран-5-іл)акрилових кислот

У літературі ми знаходимо відомості про розкриття кумаринового циклу та алкілювання ендациклічного атома Оксигену, що відбувається не у водному лузному середовищі, а в органічному розчиннику в присутності

поташу [11, 24]. Подібне явище нами було зафіксоване лише для кумарину **23** (рис. 8) із ізокумаринів замісником у положенні 3.

Речовину **23** було синтезовано нами раніше за допомогою реакції Пехмана із 3-(2,4-дигідроксифеніл)ізокумарину [25], після чого було проведено низку перетворень за участю реакційноздатних угруповань. Особливістю даної речовини є її аномально низька розчинність, тому коли для метилювання її гідроксильної групи диметилсульфатом застосовували як розчинник

ацетон, реакція фактично відбувалась у суспензії [25]. Це не сильно вплинуло на тривалість процесу у випадку активного алкілюючого агента Me_2SO_4 , але виявилось вирішальним при переході до етилхлорацетату: відповідна моноалкоксипохідна **24** утворювалась повільно і з посереднім виходом.

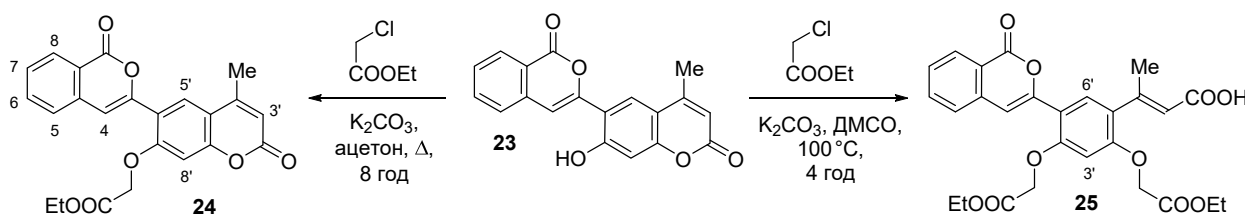


Рис. 8. Моно- та діалкілювання 7-гідрокси-4-метил-6-(ізокумарин-3-іл)-кумарину

Спроба пришвидшити алкілювання етилхлорацетатом фенолу **23** шляхом заміни розчинника на ДМСО (в якому ця сполука розчиняється значно краще, особливо при нагріванні) дала неочікуваний для нас результат: унаслідок нагрівання при 100°C протягом 4 год із надлишком алкілюючого агента було отримано продукт діалкілювання **25** (рис. 8).

Таким чином, нами підтверджено, що О-алкілювання кумаринів у процесі розкриття лактонового циклу як метод одержання о-алкоксикоричних кислот має препаративну значущість для сполук із різноманітними замісниками, а також уточнено, що, залежно від характеру останніх, дане перетворення може потребувати наявності лугу і водного середовища або відбуватись при тривалому нагріванні в органічному розчиннику в присутності поташу.

Експериментальна частина. У всіх експериментах використовували реагенти вітчизняного виробництва кваліфікації "хч" або "чда", а також імпорتنі реагенти "analytical grade". Органічні розчинники очищено та осушено за загальноприйнятими методиками. Контроль за проходженням реакції та чистотою одержаних продуктів здійснювався методом ТШХ на платівках Merck 60 F254, елюент – $\text{CHCl}_3\text{--MeOH}$, 19:1. Температуру плавлення визначали з використанням блоку Кофлера. Спектри ^1H ЯМР виміряні на приладі Varian 400, робоча частота – 400 МГц, розчинник – $\text{DMSO-}d_6$. Хімічні зсуви наведено в шкалі δ в мільйонних частках (м.ч.) відносно внутрішнього еталона – тетраметилсилану; значення КССВ (J) виміряні в герцах. Дані елементного аналізу відповідають розрахованим.

Вихідні сполуки синтезовані за методиками, наведеними в наступних джерелах: сполука **16a** – [13], **16b** – [12], **18a** – [17], **18b** – [18], **18c** – [19], **18d** – [20], **23** – [25].

Загальна методика синтезу 3-арилакрилових кислот 17, 20. До суспензії 5 ммоль кумарину **16** або **18** в 96 % етиловому спирті (25 мл для вихідних речовин **16** або 10 мл – для сполук **18**) при кімнатній температурі додають розчин 0,6 г (15 ммоль) NaOH у 25 мл води. Перемішують отриману суміш при 40°C протягом 0,5 год до повного розчинення. До отриманого розчину додають 7,5 ммоль алкілюючого агента і продовжують активно перемішувати при 40°C протягом 4 год. Реакційну суміш охолоджують, додають 5 % соляну кислоту до pH 4; утворений осад відфільтровують. Для очищення осад розчиняють при 40°C у 150 мл насиченого водного розчину NaHCO_3 , профільтровують для одержання прозорого розчину. Фільтрат підкислюють 5 % соляною кислотою до pH 4, витримують 1 год при кімнатній температурі, відфільтровують осад та ретельно промивають водою.

2-(Бензо[d]міазол-2-іл)-3-(2-((4-метилбензил)окси)-5-хлорофеніл)акрилова кислота (17a). Вихід 78 %, т. топл. $158\text{--}160^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР, δ, м.ч. (J, Гц): 2,29 (3H, с, CH_3), 5,20 (2H, с, CH_2), 7,18–7,25 (3H, м, H-6', p-Tol), 7,37 (2H, д, J = 7,7, p-Tol), 7,45 (1H, дд, J = 8,8, 2,5, H-4), 7,48 (1H, д, J = 7,6, H-3), 7,51–7,57 (2H, м, H-5,5'), 7,79 (1H, с, $-\text{CH}=\text{}$), 8,02 (1H, д, J = 8,0, H-4'), 8,12 (1H, д, J = 7,9, H-7'); точне положення сигналу протону групи COOH не вдається встановити через обмінні процеси.

2-(1-Метил-1H-бензо[d]міазол-2-іл)-3-(2-метокси-5-хлорофеніл)акрилова кислота (17b). Вихід 45 %, т. топл. $146\text{--}148^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР, δ, м.ч. (J, Гц): 3,58 (3H, с, NCH_3), 4,08 (3H, с, OCH_3), 7,61 (1H, д, J = 8,8, H-3), 7,75–7,78 (2H, м, H-5',6'), 7,84 (1H, дд, J = 8,8, 2,0, H-4), 8,07 (1H, д, J = 2,0, H-6), 8,10–8,13 (2H, м, H-4',7'), 8,95 (1H, с, $-\text{CH}=\text{}$); точне положення сигналу протону групи COOH не вдається встановити через обмінні процеси.

3-(3-Метил-6-метоксибензофуран-5-іл)бут-2-енова кислота (20a). Вихід 67 %, т. топл. $166\text{--}167^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР, δ, м.ч. (J, Гц): 2,13 (3H, с, CH_3), 2,20 (3H, с, CH_3), 3,81 (3H, с, OCH_3), 5,87 (1H, с, $=\text{CH}\text{--COOH}$), 7,06 (1H, с, H-7), 7,10 (1H, с, H-4), 7,45 (1H, с, H-2); точне положення сигналу протону групи COOH не вдається встановити через обмінні процеси.

3-(2,3-Диметил-6-метоксибензофуран-5-іл)бут-2-енова кислота (20b). Вихід 61 %, т. топл. $159\text{--}161^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР, δ, м.ч. (J, Гц): 2,09 (6H, м, 2 CH_3), 2,34 (3H, с, CH_3), 3,77 (3H, с, OCH_3), 5,83 (1H, с, $=\text{CH}\text{--COOH}$), 6,96 (2H, с, H-4,7), 11,42 (1H, уш. с, COOH).

3-(3-Метокси-6,7,8,9-тетрагідробензо[b,d]фуран-2-іл)бут-2-енова кислота (20c). Вихід 65 %, т. топл. $169\text{--}170^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР, δ, м.ч.: 1,77–1,86 (2H, м, CH_2), 1,87–1,96 (2H, м, CH_2), 2,14 (3H, с, CH_3), 2,53–2,61 (2H, м, CH_2), 2,67–2,73 (2H, м, CH_2), 3,76 (3H, с, OCH_3), 5,92 (1H, с, $=\text{CH}\text{--COOH}$), 6,97 (1H, с, H-7), 7,04 (1H, с, H-4); точне положення сигналу протону групи COOH не вдається встановити через обмінні процеси.

3-(6-Етокси-3-(4-метоксифеніл)бензофуран-5-іл)бут-2-енова кислота (20d). Вихід 59 %, т. топл. $187\text{--}188^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР, δ, м.ч. (J, Гц): 1,39 (3H, т, J = 7,2, OCH_2CH_3), 2,17 (3H, с, CH_3), 3,83 (3H, с, OCH_3), 4,09 (2H, кв, J = 7,2, OCH_2CH_3), 5,92 (1H, с, $=\text{CH}\text{--COOH}$), 7,01 (2H, д, J = 8,4, 2 H_{Ar}), 7,15 (1H, с, H-7), 7,39 (1H, с, H-4), 7,56 (2H, д, J = 8,4, 2 H_{Ar}), 7,94 (1H, с, H-2), 11,43 (1H, уш. с, COOH).

3-(2,3-Диметил-6-метоксибензофуран-5-іл)-N-(4-сульфамойлфенетил)бут-2-енамід 21. Розчиняють 0,39 г (1,5 ммоль) кислоти **2b** та 0,29 г (1,8 ммоль) карбонілдіімідазолу у 10 мл сухого діоксану та перемішують отриманий розчин при кімнатній температурі протягом

2 год. Після цього додають 0,36 г (1,8 ммоль) 4-(2-аміно-етил)бензенсульфаміду та перемішують при 40°C ще 4–6 год до завершення реакції (контроль – ТШХ). Реакційну суміш виливають у 50 мл води, осад відфільтровують та перекристалізують із ізопропілового спирту. Вихід 86 %, т. топл. 178–179°C. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.ч. (J, Гц): 2,01 (3H, с, CH_3), 2,06 (3H, с, CH_3), 2,33 (3H, с, CH_3), 2,64 (2H, т, J = 7,0, NHCH_2CH_2), 3,17 (2H, тд, J = 7,0, 6,5, NHCH_2CH_2), 3,71 (3H, с, OCH_3), 5,90 (1H, с, $=\text{CH}-\text{COOH}$), 7,01 (1H, с, H-7), 7,06 (1H, с, H-4), 7,28 (4H, м, 2H_{Ar} , NH_2), 7,56 (1H, т, J = 6,5, NH), 7,70 (2H, д, J = 8,0, 2H_{Ar}).

3-(3-(3-Метил-6-метоксибензофуран-5-іл)бут-2-енамід)пропанова кислота **22**. До розчину 0,37 г (1,5 ммоль) кислоти **20a** та 0,20 г (1,65 ммоль) *N*-гідроксисукциніміду в 15 мл абсолютного діоксану за кімнатної температури та при інтенсивному перемішуванні додають 0,35 г (1,65 ммоль) дициклогексилкарбодіміду. Реакційну суміш перемішують за кімнатної температури 2–3 год (контроль проходження реакції здійснюють методом ТШХ); після чого до утвореного активованого естеру додають розчин 0,15 г (1,65 ммоль) β -аланіну та 0,21 г NaHCO_3 в 15 мл води. Реакційну суміш перемішують за кімнатної температури 2 год, контролюючи завершення реакції за допомогою ТШХ. Осад дициклогексилкарбодіміду відфільтровують, фільтрат виливають у 100 мл води та додають розведену соляну кислоту до слабкокислої реакції. Утворений осад відфільтровують та перекристалізують із ізопропілового спирту. Вихід 52 %, т. топл. 145–146°C. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.ч. (J, Гц): 2,05 (3H, с, CH_3), 2,18 (5H, уш. с, CH_3 , NHCH_2CH_2), 3,12 (2H, дт, J = 6,5, 6,0, NHCH_2CH_2), 5,89 (1H, с, $=\text{CH}-\text{COOH}$), 7,03 (1H, с, H-7), 7,06 (1H, с, H-4), 7,27 (1H, уш. т, J = 6,5, NH), 7,45 (1H, с, H-2); точне положення сигналу протону групи COOH не вдається встановити через обмінні процеси.

Етиловий естер 2-((4-метил-2-оксо-6-(1-оксо-1*H*-ізохромен-3-іл)-2*H*-хромен-7-іл)окси)оцтової кислоти (**24**). Кип'ятять при активному перемішуванні суспензію 0,24 г (0,75 ммоль) сполуки **23**, 0,16 мл (1,5 ммоль) етилхлорацетату та 0,42 г (3 ммоль) свіжопрокаленого дрібно розтертого поташу в 40 мл сухого ацетону протягом 8 год. До реакційної суміші додають 100 мл води, осад відфільтровують, промивають водою та перекристалізують із ДМФА. Вихід 72 %, т. топл. 276–277°C. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.ч. (J, Гц): 1,33 (3H, т, J = 6,4, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 2,50 (3H, с, 4- CH_3), 4,30 (2H, кв, J = 6,4, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 5,00 (2H, с, OCH_2COOEt), 6,21 (1H, с, H-3'), 7,18 (1H, с, H-8'), 7,55 (1H, т, J = 7,6, H-7), 7,60 (1H, д, J = 7,6, H-5), 7,79 (1H, т, J = 7,6, H-6), 7,83 (1H, с, H-4), 8,13 (1H, с, H-5'), 8,18 (1H, д, J = 7,6, H-8).

3-(2,4-Біс(2-етокси-2-оксоетокси)-5-(1-оксо-1*H*-ізохромен-3-іл)феніл)бут-2-енова кислота (**25**). Нагрівають при 100°C та активному перемішуванні суспензію 0,24 г (0,75 ммоль) сполуки **23**, 0,32 мл (3 ммоль) етилхлорацетату та 0,84 г (6 ммоль) свіжопрокаленого дрібно розтертого поташу в 20 мл ДМСО протягом 4 год. До реакційної суміші додають 100 мл води та розведену со-

ляну кислоту до слабкокислої реакції, осад відфільтровують, промивають водою та перекристалізують із ДМФА. Вихід 57 %, т. топл. 205°C розкл. Спектр ^1H ЯМР, δ , м.ч. (J, Гц): 1,13 (3H, т, J = 6,8, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 1,35 (3H, т, J = 6,8, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 2,32 (3H, с, 4- CH_3), 4,20 (2H, кв, J = 6,8, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4,36 (2H, кв, J = 6,8, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4,87 (2H, с, OCH_2COOEt), 5,02 (2H, с, OCH_2COOEt), 6,21 (1H, с, $-\text{CH}=\text{C}-$), 7,17 (1H, д, J = 7,6, H-5), 7,36 (1H, т, J = 7,6, H-7), 7,43 (1H, т, J = 7,6, H-6), 7,60 (1H, с, H-3'), 7,75 (1H, с, H-6'), 7,97 (1H, д, J = 7,6, H-8); точне положення сигналу протону групи COOH не вдається встановити через обмінні процеси.

Список використаних джерел

1. Buckingham J., Munasinghe V. R. N. Dictionary of Flavonoids. CRC Press, Taylor & Francis Group. 2015. 1031.
2. The Flavonoids: advances in research since 1986. Edited by J. B. Harborne. 1st ed. Springer Science+Business Media Dordrecht, 1994. 676.
3. Heravi M. M., Khaghaninejad S., Mostofi M. Pechmann Reaction in the Synthesis of Coumarin Derivatives. In: Advances in Heterocyclic Chemistry. Edited by A. Katritzky. Academic Press, 2014, Vol. 112. Chapt. 1, 1st ed. 1–50.
4. Moskvina V. S., Khilya V. P. Chem. Nat. Compd. 2019 55, 401–427.
5. Хилія В. П., Шаблыккіна О. В., Іщенко В. В. Хімія гетероциклічних сполучень. Сучасні аспекти / ред. В. Г. Карцев. М.: IBS Press, 2003. 2, 518–533.
6. Khilya V. P., Shablykina O. V., Ishchenko V. V. Chemistry of Heterocyclic Compounds. Modern Aspects / ed. V. G. Kartsev. Moscow: IBS Press, 2003. 2. 518–533 (in Russian).
7. Kolichala N., Thummala B., Karkala V. K. P. J. Heterocycl. Chem. 2018. 55 (6). 1398–1402.
8. Hagen V., Bendig J., Frings S., Eckardt T., Helm S., Reuter D., Kaupp U. B. Angew. Chem. Int. Ed. 2001. 40(6). 1046–1048.
9. Perkin W. J. Chem. Soc. 1877. 31. 388–427.
10. Welter T.R. (Eastman Kodak Company). Patent US4720559. 1988.
11. Farooq S., Shakeel-U-Rehman, Hussain A., Hamid A., Koula S. Eur. J. Med. Chem. 2014. 84 (C). 545–554.
12. Huang C.-Y., Chen C.-N., Huang W.-J., Lin C.-W., Huang J.-S., Chi L.-L., Chen A.-L., Lee C.-Y., Huang Y.-C. (Naturewise Biotech & Medicals). Patent US2010256401. 2010.
13. Khilya O. V., Frasinuk M. S., Turov A. V., Khilya V. P. Chem. Heterocycl. Compd. 2001. 37 (8). 1029–1037.
14. Khilya O. V., Shablykina O. V., Frasinuk M. S., Turov A. V., Ishchenko V. V., Khilya V. P. Chem. Heterocycl. Compd. 2004. 40 (11). 1408–1420.
15. Shablykina O. V., Khilya O. V., Ishchenko V. V., Khilya V. P. Chem. Nat. Compd. 2005. 41(5). 529–532.
16. Kopylova T. N., Samsonova L. G., Gadirov R. M., Shablykina O. V., Khilya V. P., Ishchenko V. V. Opt. Spectrosc. 2006. 100(1). 34–40.
17. Шаблыккіна О., Козловська Х., Кузів С., Іщенко В., Хилія В. Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія. 2017. 53 (1). 9–12.
18. Shablykina O., Kozlovska K., Kuziv S., Ishchenko V., Khilya V. Visnyk Kyiv's'koho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiya. 2017. 53 (1). 9–12.
19. Patel J. M., Soman S. S. J. Heterocycl. Chem. 2010. 47(2). 379–383.
20. Elgogary S. R., Hashem N. M., Khodeir M. N. J. Heterocycl. Chem. 2015. 52(2). 506–512.
21. Santana L., Uriarte E., Gonzalez-Diaz H., Zagotto G., Soto-Otero R., Mendez-Alvarez E. J. Med. Chem. 2006. 49(3). 1149–1156.
22. Koerner P. Arch. Pharm. 2002. 335(5). 187–199.
23. Jois H. S., Manjunath B. L. Chem. Ber. 1937. 70(3). 434–437.
24. Kaul S. K., Sehgal C. K., Taneja S. C., Dhar K. L., Atal C. K. Ind. J. Chem., Sect. B. 1982. 21(5). 472–474.
25. Mandour A. H., Fawzy N. M., El-Shihi T. H., El-Bazza Z. E. Pakistan J. Sci. Industr. Res. 1995. 38 (11–12). 402–406.
26. Marumoto S., Miyazawa M. Bioorg. Med. Chem. 2012. 20 (2). 784–788.
27. Шаблыккіна О. В., Іщенко В. В., Нагорна З. В., Хилія В. П. Доповіди НАН України. 2017. (2). 67–71.
28. Shablykina O. V., Ishchenko V. V., Nagomaya Z. V., Khilya V. P. Dopov. Nac. akad. nauk Ukr. 2017. (2). 67–71.

Надійшла до редколегії 13.09.19

С. Шилин, канд. хім. наук,
О. Шаблыккіна, канд. хім. наук, shablykina@ukr.net,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
О. Шаблыккіна, канд. хім. наук,
Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В. П. Кухаря НАН Украины, Киев, Украина
В. Хилія, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України,
З. Нагорная, студ.,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ ОБРАЗОВАНИЯ *o*-АЛКОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ КУМАРИНОВ В УСЛОВИЯХ *o*-АЛКИЛИРОВАНИЯ

На основе кумаринов разнообразного строения путем раскрытия лактонного фрагмента и *o*-алкилирования фенольного фрагмента получен ряд новых производных *o*-алкоксикоричных кислот. Данное превращение в случае 3-азолилзамещенных кумаринов и фури[3,2-*g*]кумаринов было проведено в водной щелочной среде, а в случае 7-гидрокси-4-метил-6-(изокумарин-3-ил)кумарина – при нагревании в ДМСО в присутствии поташа.

Ключевые слова: кумарин, *o*-алкилирование, *o*-алкоксикоричная кислота.

S. Shilin, PhD,
O. Shablykina, PhD,
shablykina@ukr.net,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
O. Shablykin, PhD,
V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
V. Khilya, Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine,
Z. Nagorna, stud.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

CERTAIN CASES OF *o*-ALKOXYCINNAMIC ACIDS CREATION FROM COUMARINS IN *O*-ALKYLATION CONDITION

A number of new derivatives of *o*-alkoxy cinnamic acids were obtained from various coumarins by opening the lactone fragment and *O*-alkylation of the endocyclic Oxygen atom.

The α -hetaryl- β -(2-alkoxy-5-chlorophenyl)cinnamic acids were obtained from 3-(benzothiazol-2-yl)-6-chlorocoumarin and 3-(benzimidazol-2-yl)-6-chlorocoumarin by treatment with diluted alkali followed by *p*-methylbenzyl chloride or dimethyl sulfate addition, respectively.

A similar reaction stages (opening in aqueous alkali and alkylation of the phenolate anion) was applied to the synthetic analogues of psoralen – 5-methylfuro[3,2-*g*]coumarins with various substituents in the furan fragment. Thus it was possible to obtain a number of 3- and 4-substituted 3-(6-alkoxybenzofuran-5-yl)but-2-enoic acids. But in this case, the conversion of the starting furo[3,2-*g*]coumarins to cinnamic acid derivatives was not complete even after long time of reaction with a big excess of an alkylation agent. Therefore, the necessary step is the separation of the target acid from unreacted coumarin by dissolving the product in a saturated NaHCO₃ solution. The insoluble part is a practically pure starting material, which can be recycled in the reaction; so the total yield of the product would be increased. To demonstrate the synthetic abilities of 3-(6-alkoxybenzofuran-5-yl)but-2-enoic acids these compounds were used in synthesis of amides with pharmacophore fragments: a phenethylamine derivative with an additional sulfamide group and a β -alanine derivative.

The experiments showed that the 3-azolylcoumarins and furo[3,2-*g*]coumarins coumarin cycle's opening occurs only in aqueous alkali, and when alkylated in an organic solvent in the presence of K₂CO₃, the lactone fragment remains unchanged. The 7-hydroxy-6-(isocoumarin-3-yl)-4-methylcoumarin cycle turned out to be more labile. The result of alkylation of this compound with ethyl acetate of chloroacetic acid in the presence of K₂CO₃ depended on the nature of the aprotic solvent and the temperature of reaction. So, when this reaction was carried out in boiling acetone, only the free hydroxyl group at position 7 of coumarin was alkylated. But when the initial coumarin was heated at 100 °C with an excess of an alkylating agent in DMSO, simultaneous alkylation of both the free 7-OH group and the endocyclic Oxygen atom occurred.

Keywords: coumarin, alkylation, *o*-alkoxycinnamic acid.

УДК 678.621.315.772.93

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1\(56\).7](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1(56).7)

Н. Давиденко, д-р физ.-мат. наук,
И. Давиденко, д-р физ.-мат. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
В. Кравченко, д-р хим. наук,
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, Киев, Украина
Е. Мокринская, канд. хим. наук,
mokrinskaya@ukr.net,
В. Павлов, вед. инж.,
С. Студзинский, канд. хим. наук,
В. Тарасенко, инж. 1 кат.,
Л. Тонкопиева, канд. хим. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

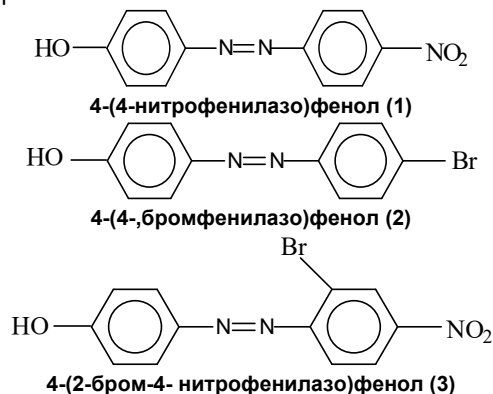
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В АЗОБЕНЗОЛЬНЫХ ХРОМОФОРАХ НА ДИФРАКЦИОННУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ГОЛОГРАММ

На основе пленок сополимера стирола с нонилметакрилатом и добавками азобензольных красителей с различными акцепторными заместителями созданы регистрирующие среды для поляризационной голографии и исследованы их фотоэлектрофизические и информационные свойства. Обнаружено, что при изменении взаимной ориентации записывающих лучей от ортогональной к параллельной дифракционная эффективность голограмм увеличивается в случае использования азокрасителя с заместителем в орто- и пара-положении по отношению к азогруппе. Обнаруженный эффект зависимости дифракционной эффективности от строения хромофоров связывается с углублением цвета красителя.

Ключевые слова: азобензольные красители, электрооакцепторные заместители, поляризационная голография, регистрирующие среды, дифракционная эффективность.

Введение. Пленки полимерных композитов (ППК) с добавками азокрасителей или содержащие химически связанные с основной полимерной цепью азобензольные группы проявляют фотоактивные свойства [1–3] и их можно использовать для создания электрооптических модуляторов [4] света и регистрирующих сред (РС) для поляризационной голографии [5–7]. Под действием линейно поляризованного света в этих пленках появляется фотоиндуцированная оптическая анизотропия (ФОА), которая вызвана процессами *транс-цис*-изомеризации азобензольных групп. Этот эффект позволяет использовать рассматриваемые композиты в качестве РС для поляризационной голографии. Дифракционная эффективность (ДЭ) получаемых поляризационных голограмм существенно зависит от состава РС. Большое значение имеет количество введенного в матрицу азокрасителя, его структура и интенсивность окраски. В данной работе рассмотрено влияние различных акцепторных заместителей в азокрасителе на ДЭ поляризационных голограмм, регистрируемых в РС, содержащих такие красители.

Материалы и методика исследований. Для исследований нами синтезированы азокрасители следующего строения:



Состав и структуру синтезированных сополимеров идентифицировали методами элементного анализа, ^1H ЯМР- и УФ-спектроскопии. Элементный анализ полученных соединений осуществляли на CHNOS-элементном анализаторе Elementar GmbH "Vario Micro Cube". ^1H ЯМР-спектры полученных веществ снимали на ^1H ЯМР-спектрометре Varian "Mercury-400" в DMCO-d_6 с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта.

Для исследований готовили образцы РС со свободной поверхностью ППК, а также образцы сэндвич-структуры соответствующих ППК (стеклянная подложка – прозрачный электропроводящий слой $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO) – ППК – Ag-электрод) путем полива раствора сополимера с 10 % мас. (по отношению к массе полимера) азокрасителя в дихлорэтано на стеклянные подложки, с последующей сушкой в течение 48 часов в термошкафу при температуре 80°C . Для нанесения серебряного электрода в образцах сэндвич-структуры использовали токопроводящую пасту фирмы Electrolube. Толщина исследуемых ППК, измеренная с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, составляла 1,8–2,0 мкм.

Для образцов РС со свободной поверхностью ППК регистрировали спектры оптического поглощения в диапазоне длин волн $\lambda = 200\text{--}800$ нм при помощи спектрофотометра Varian Cary-50 UV-VIS.

Эти же образцы РС использовали и для записи голограмм плоского волнового фронта. Использовали излучение $\lambda_1 = 532$ нм твердотельного лазера с диодной накачкой и удвоением частоты при соотношении интенсивности света в объектном (I_1) и опорном (I_2) лучах 1:1; пространственная частота при этом составляла 300 мм^{-1} . Интенсивность света $I_1 + I_2$, падающего на РС, составляла $5 \cdot 10^3\text{ Вт/м}^2$. Запись голограмм проводили для параллельной ($\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$) и перпендикулярной ($\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$) ориентации электрических векторов падающих объектной ($\mathbf{e}_1$) и опорной ($\mathbf{e}_2$) световой волны. Величину дифракционной эффективности (η) голограммы определяли по общепринятой методике [8] как отношение интенсивности света в 1-м порядке дифракции к интенсивности опорного луча I_2 (он же восстанавливающий луч в процессе считывания) для параллельной ($\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$) и перпендикулярной ($\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$) ориентации электрических векторов записывающих световых волн (соответственно как $\eta_{\parallel}$ и $\eta_{\perp}$). Измеряли зависимости $\eta_{\parallel}(t)$ и $\eta_{\perp}(t)$ от времени (t) после начала и завершения экспонирования голограммы. Каждое новое измерение проводили на новом участке РС для исключения влияния предыдущего эксперимента (памяти о записи голограммы). Результаты измерений усредняли по трем образцам идентичных РС.

В образцах сэндвич-структуры измеряли: плотность темнового тока (j_d) и фототока (j_{ph}) в зависимости от величины и полярности электрического напряжения (U) (соответственно от величины напряженности $E = U/L$ электрического поля и направления силовых линий этого поля в образцах), приложенного к электрическим контактам [9], а также диэлектрические характеристики полученных ППК – величину тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и электрической емкости (C) для частоты $f = 200\text{--}10^3$ Гц синусоидального переменного электрического напряжения с действующим значением 10 В без облучения и при облучении светом [10–11]. Из последних измерений рассчитывали величину $\Delta\text{tg}\delta_{ph} = (\text{tg}\delta_{ph} - \text{tg}\delta_0)/\text{tg}\delta_0$ и $\Delta C_{ph} = (C_{ph} - C_0)/C_0$, где $\text{tg}\delta_0$, C_0 и $\text{tg}\delta_{ph}$, C_{ph} – соответственно значения тангенса угла диэлектрических потерь и емкости до и после включе-

ния света облучения. В качестве источников света облучения для измерений j_{ph} и диэлектрических исследований использовали синий полупроводниковый светодиод с максимумом излучения 420 нм, $I = 40\text{ Вт/м}^2$. Освещение образцов производили со стороны ИТО-электрода. Изменение j_{ph} в зависимости от времени (t) облучения и после выключения света регистрировали с помощью запоминающего осциллографа и цифрового вольтметра. Все измерения проведены при комнатной температуре 20°C .

Результаты исследований и их обсуждение. На рис. 1 представлены нормированные спектры оптической плотности ППК с красителями 1–3. В видимой области поглощение этих ПП определяется длинноволновым краем поглощения азохромофоров. При переходе от ППК с добавками красителя 1 к ППК с добавками красителя 3 наблюдается батохромный сдвиг поглощения соответствующих полимерных композитов. Поскольку в пленках (1–3) концентрация азохромофоров одинакова, батохромный сдвиг в спектрах связан с понижением энергии возбуждения хромофоров, что обусловлено наличием атомов галогена в структуре азохромофора 2 и 3. Углубление окраски достигается вследствие введения в молекулу аукохроминых электронодонорных и электроакцепторных заместителей, положение заместителя по отношению к азогруппе также сильно влияет на аукохромный эффект. Особенно эффективно сопряжение в пара-положении благодаря увеличению длины сопряженной цепи и отсутствию стерических воздействий, приводящих к некопланарности системы и, как следствие, к нарушению сопряжения с ней [12]. При этом происходит увеличение протяженности сопряженной π -электронной системы и увеличение ее поляризуемости. В результате возбуждение азохромофора становится возможным при поглощении квантов света меньшей энергии, что и обуславливает батохромный сдвиг спектра поглощения красителя.

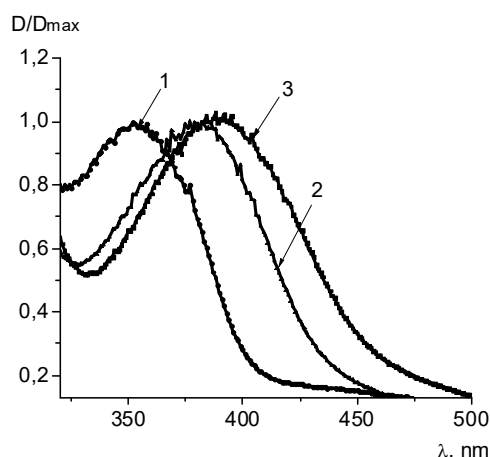


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения РС с азокрасителем 1 (кривая 1), 2 (кривая 2), 3 (кривая 3)

В исследуемых РС с ППК 1–3 нами зарегистрированы голограммы плоского волнового фронта как для случая $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$, так и для случая $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$. На рис. 2 представлены графики зависимости $\eta(t)$ в процессе записи голограммы и после выключения объектного луча. В исследованных образцах РС с ППК 1–3 кинетика нарастания и особенно релаксации $\eta(t)$ носит быстрый характер.

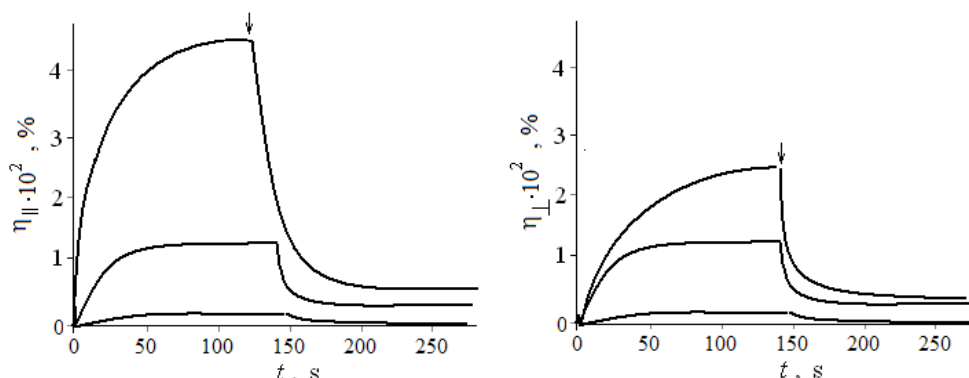


Рис. 2. Графики зависимости $\eta_{||}$ и $\eta_{\perp}$ после начала ($t = 0$) записи голограммы и выключения объектного луча в момент времени $t = 2$ мин в образцах РС с ПП 1–3.

Момент выключения объектного луча отмечен вертикальной стрелкой, направленной вниз

Под действием линейно поляризованного света из области поглощения азобензольных хромофоров происходит *транс-цис*-изомеризация соответствующих азофрагментов. Считается [5, 13, 14], что именно перестройка полимерной матрицы ответственна за длительное хранение записи голограмм. Азобензольные группы, участвующие в фотоизомеризации при экспонировании голограммы, ориентируются в соответствующих направлениях и появляются дополнительные деформирующие силы, действующие на полимерную матрицу, что приводит к формированию геометрического рельефа поверхности ППК в РС. Кроме того, при экспонировании поляризованным светом происходит перераспределение концентраций соответствующих изомерных форм азохромофоров в объеме ППК в различных направлениях, что также приводит к модуляции оптических свойств системы. На перераспределение концентраций *транс-цис*-изомеров азокрасителей в объеме РС указывают также результаты фотодиэлектрических исследований.

Во всех исследованных ППК величина относительного изменения $\Delta \text{tg} \delta_{\text{РН}} < 0$, т.е. величина тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$, уменьшается при облучении (величина электрической емкости также незначительно уменьшается), что может свидетельствовать об уменьшении величины дипольного момента азохромофоров при облучении, либо также об уменьшении подвижности или концентрации свободных подвижных носителей тока в системе [10–11, 15]. Результаты проведенных нами дополнительных исследований темновой электро-, а также фотопроводимости созданных ППК (в образцах сэндвич-структуры) свидетельствуют о том, что вплоть до напряженностей порядка $E \sim 3\text{--}4 \cdot 10^7$ В/м внешней электромагнитного поля (что в 6–7 раз превосходит величину напряженности электрических полей, используемых нами в фотодиэлектрических исследованиях) соответствующие величины фототоков во всех исследованных ППК не превосходят заметно уровня шумов, что говорит о практическом отсутствии влияния вклада процессов фотопроводимости за счет свободных фотогенерированных носителей заряда в объеме ППК на величину фотодиэлектрического эффекта в исследованных ППК. Следовательно, отрицательный знак фотодиэлектрического эффекта в исследуемых ППК следует приписать уменьшению величины дипольного момента молекул азокрасителей при облучении пленок, индуцирующее процессы E-Z изомеризации азохромофоров. Такой вывод согласуется с тем фактом, что для используемых в работе азокрасителей величина дипольного момента для *цис*-изомера (Z-формы) меньше, чем для *транс*-формы (E-формы)

[13–16]. В таблице 1 приведены величины $\Delta \text{tg} \delta_{\text{РН}}$ для ППК с красителями 1–3 на частоте 800 Гц.

Таблица 1

Величины $\Delta \text{tg} \delta_{\text{РН}}$ в образцах сэндвич-структуры ППК с добавками красителей 1–3, измеренные на частоте $f = 800$ Гц при использовании в качестве источника излучения синего полупроводникового светодиода ($\lambda_{\text{лг}} \sim 420$ нм, $I = 40$ Вт/м²)

Краситель	$\Delta \text{tg} \delta_{\text{РН}}$
1	0,210
2	0,170
3	0,242

Выводы. Наибольшая дифракционная эффективность при записи голограмм плоского волнового фронта в созданных полимерных композитах наблюдается в РС с красителем 3, содержащим заместители в орто- и пара-положении по отношению к азогруппе, что объясняется увеличением длины π -сопряжения системы и усилением поверхностного рельефа и величины η при углублении окраски. Можно считать, что при записи под действием линейно поляризованного света из области поглощения красителей происходит *транс-цис*-изомеризация азофрагментов и их фотоориентация, а также изменяется соотношение концентраций соответствующих изомерных форм последних, а именно – возрастает концентрация *цис*-изомерной формы, характеризующейся меньшими величинами дипольного момента. Полученные пленочные структуры могут быть использованы в качестве РС для поляризационной голографии.

Список використаних джерел

1. Naydenova I. (Ed.). Holograms – Recording materials and applications. Rijeka, Intech. 2011. 396 p.
2. Yesodha S., Pillai C., Tsutsumi N. Prog. Polym. Sci. 2004. 29. 45–74.
3. Che P., He Ya., Wang X. Macromolecules. 2005. 38. 8657–8663.
4. Davidenko N. A., Davidenko I. I., Savchenko I. A., Popenaka A. N., Baath L. B. J. Appl. Phys. 2008. 103. 9. 094223–094227.
5. Nikolova L., Ramanujam P.S. Polarization Holography. Cambridge : Cambridge University Press, 2009. 256 p.
6. Yoshimura T. Thin-Film Organic Photonics: Molecular Layer Deposition and Applications. Boca Raton ; London ; New York : CRC Press, 2011. 370 p.
7. Davidenko N. A., Davidenko I. I., Pavlov V. A., Popenaka A. N., Savchenko I. A., Shumeluk A. N. Theor. Exp. Chem. 2009. 45. 54–57.
8. Collier R. J., Burckhart C. B., Lin L. H. Optical holography. N.Y. and London : Academic Press, 1973. 624 p.
9. Davidenko N. A., Studzinsky S. L., Tonkopieva L. S., Ishchenko A. A., Spitsina N. G., Lobach A. S. Theor. Exp. Chem. 2007. 43. 6. 385–388.
10. Луцкейкин Г. А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М. : Химия, 1988. 160 с.
11. Luscheykin G. A. Research methods for the electrical properties of polymers. Moscow : Khimiia, 1988. 160 p.
12. Studzinsky S. L. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2014. 589. 183–194.
13. Голодников Г. В., Мандельштам Т. В. Практикум по органическому синтезу. Л. : Изд-во Ленинград. ун-та, 1976. 376 с.
14. Golodnikov G. V., Mandelstam T. V. Practical handbook of organic synthesis. Leningrad : Publishing House of Leningrad University, 1976. 376 p.

13. Zhao Y., Tomiki I. Smart Light-Responsive Materials. Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals, Wiley-Interscience. 2009. 544 p.
14. Primagi A., Shevchenko A. J. Polym. Sci. Pol. Phys. 2014. 52. 163–182.
15. Blythe T., Bloor D. Electrical Properties of Polymers. Second edition. Cambridge : Cambridge University Press, 2005. 480 p.

16. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л. : Химия, 1968. 248 с.
Minkin V. I., Osipov O. A., Zhdanov Yu. A. Dipole moments in organic chemistry. Leningrad : Khimiia, 1968. 248 p.

Надійшла до редколегії 11.07.19

М. Давиденко, д-р фіз.-мат. наук,
І. Давиденко, д-р фіз.-мат. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
В. Кравченко, д-р хім. наук,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна
О. Мокринська, канд. хім. наук,
mokrinskaya@ukr.net,
В. Павлов, провід. інж.,
С. Студзинський, канд. хім. наук,
В. Тарасенко, інж 1 кат.,
Л. Тонкопіїва, канд. хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ВПЛИВ ПРИРОДИ ЗАМІСНИКА В АЗОБЕНЗОЛЬНИХ ХРОМОФОРАХ НА ДИФРАКЦІЙНУ ЕФЕКТИВНІСТЬ ПОЛЯРИЗАЦІЙНИХ ГОЛОГРАМ

На основі плівок кополімеру стиролу з нонілметакрилатом і добавками азобензольних барвників з різними акцепторними замісниками створено реєструючі середовища для поляризаційної голографії та досліджено їхні фотоелектрофізичні та інформаційні властивості. Виявлено, що при зміні взаємної орієнтації записуючих променів від ортогональної до паралельної дифракційна ефективність голограм збільшується в разі використання азобарвника із замісниками в орто- і пара-положенні щодо азогрупи. Виявлений ефект залежності дифракційної ефективності від будови хромофорів пов'язується із поглибленням кольору барвника.

Ключові слова: азобензольні барвники, електроакцепторні замісники, поляризаційна голографія, реєструючі середовища, дифракційна ефективність.

M. Davidenko, Dr. Sci.,
I. Davidenko, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
V. Kravchenko, Dr. Sci.,
L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
O. Mokrinska, PhD,
mokrinskaya@ukr.net,
V. Pavlov, eng.,
S. Studzinsky, PhD,
V. Tarasenko, eng. 1 cat.,
L. Tonkopiyeva, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

THE EFFECT OF THE SUBSTITUENT NATURE IN THE AZOBENZENE CHROMOPHORES ON DIFFRACTION EFFICIENCY OF POLARIZATION HOLOGRAMS

The films of polymeric composites containing monomers of azobenzene dyes or azobenzene lateral groups chemically bonded to the main polymer chain demonstrate photoactive properties, and can be used in electrooptical light modulators and in recording media (RM) for polarization holography. Photoinduced optical anisotropy (PIA) appears under influence of linearly polarized light caused by the processes of trans-cis-isomerization of the azobenzene groups. This process is determining for application of the considered materials as RM for polarization holography.

The films of polymeric polarization sensitive media based on a copolymer of styrene with nonyl methacrylate doped with azobenzene-type dyes with different electron-acceptor substituents are obtained in this work. In the films of copolymer the holograms of the plane wave front were registered for parallel and orthogonal orientations of polarization vectors of the object and reference light beams.

Their photoelectrophysical, in particular photodielectric, and information properties are investigated. It was established, that when the mutual orientation of the recording beams changes from the orthogonal to parallel orientation the diffraction efficiency of the holograms increases in the case of using azo dye with the maximum number of auxochromic substituents in the molecule. The effect of the diffraction efficiency dependence on the chromophores structure is connected with the deepening of dye color. The photo-induced optical anisotropy in the films appears due to a change of the concentration ratio of trans- and cis-isomers of azobenzene dye fragments. This conclusion is confirmed by the photodielectric measurements data, namely, by the negative sign of the photodielectric effect, observed experimentally in the investigated thin film structures. It was shown, that investigated compositions can be used as information media for polarization holography.

Keywords: azobenzene dyes, electron-acceptor substituents, polarization holography, recording media, diffraction efficiency.

УДК 541.64

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1\(56\).8](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1(56).8)

О. Харченко, канд. хім. наук,
oksana_kharchenko@ukr.net,
В. Смокал, канд. хім. наук,
О. Крупка, канд. хім. наук,
О. Колендо, д-р хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЯ ПОЛІСТИРОЛУ СТИРИЛХІНОЛІНВІСНИМИ МЕТАКРИЛАТАМИ

Методом динамічного термогравіметричного аналізу досліджено термодеструкцію зразків полістиролу, легованих новими стирілхінолінвісними метакриловими мономерами. Установлено, що досліджені мономерні при їх ковалентному введенні в полістирол є ефективними інгібіторами термодеструкції полістиролу на повітрі.

Ключові слова: стирілхінолінвісні мономерні, метакрилові мономерні, полістирол, термостабілізація.

Вступ. Постійне розширення областей використання полімерів, підвищення вимог до їхніх експлуатаційних характеристик, економічності та екологічної чистоти ставить завдання ефективної стабілізації полімерних мате-

ріалів [1]. Створення високоефективних внутрішньомолекулярних мономерів-стабілізаторів, які введено в полімерні ланцюги у невеликих кількостях під час синтезу основного полімеру – новий підхід в отриманні полімерних матеріалів, стійких до дії тепла, світла та інших факторів.

Відомо, що речовини, які містять амідні та імідні групи, є досить ефективними внутрішніми термостабілізаторами полістиролу. Так, розроблено кополімери стирулу з нонілметакрилатом (СТ-НМА), леговані, наприклад, ациламінофенілметакрилатами, які використовуються як електроночутливі шари в мікроелектронних приладах. Як було показано, імідофенілметакрилати мають кращу термостабілізуючу дію порівняно з ациламінофенілметакрилатами, і саме тому ці мономерні знайшли використання як внутрішньоланцюгові термостабілізатори кополімерів, що застосовуються в приладах для мікроелектроніки [2, 3].

В роботі [4] було вивчено термостабілізацію полістиролу різними допантами, включаючи і стирилхіноліновий фрагмент. Дослідження показали, що введення термічно стійких імідних гетероциклів як бічних груп полімеру не зумовлює збільшення термічної стабільності кополімеру стирен:4-аміностирен:хінолінстирен порівняно з вихідним кополімером стирен:4-аміностирен, але веде до його незначного зниження. Це пов'язано з тим, що термічна стабільність полімерів багато в чому визначається структурою їх основного ланцюга, яка в процесі полімераналогічних перетворень залишається незмінною. У той же час загальна мобільність системи в процесі хімічної модифікації зростає через зниження щільності мережі водневих зв'язків, що виникає завдяки аміногрупам, і появу об'ємних бічних замісників, які перешкоджають міжмолекулярним взаємодіям, що призводить до зниження термічної стійкості полімеру.

Практичний інтерес становлять дослідження закономірностей термічного та термоокиснювального піролізу легованих полімерів залежно від хімічної будови введених модифікуючих ланок, оскільки це дає можливість виявити температурний діапазон практичного використання матеріалу.

Питання про термостабільність полімерів та пошуки шляхів її підвищення існують завжди, тому що виникають на кожній стадії існування полімерних матеріалів – при їх виробництві та зберіганні, при переробці на вироби та подальшому використанні. Розвиток виробництва стабілізаторів нерозривно пов'язаний з розвитком виробництва полімерів і має велике значення для науково-технічного прогресу та економічного потенціалу країни [5–7]. Дослідження в області старіння та стабілізації полімерів, зокрема полістиролу (ПС), який широко застосовується в різних галузях промисловості, є актуальним завданням і має практичне спрямування на пошук нових ефективних та економічних стабілізаторів. Саме

тому метою роботи є вивчення термостабілізації полістиролу, легованого стирилхінолінвмісними мономерами.

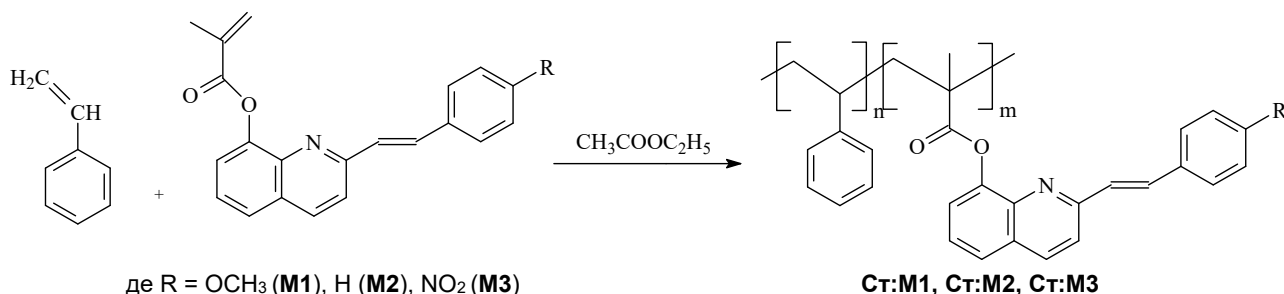
Методи дослідження і методика експерименту.

Термогравіметричні дослідження 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, які відповідають різній втраті маси зразками ($T_{10\%}$, $T_{20\%}$ та $T_{40\%}$).

Синтез досліджуваних метакрилатів – 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (**M1**), 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (**M2**), 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (**M3**) описано раніше [8–10]. Синтез полістиролу та його легованих стирилхінолінвмісними мономерами зразків проводили за наступною методикою. У колбу об'ємом 100 мл зі зворотним холодильником поміщали 50 мл етилацетату і 3 мл (0,0262 моль) свіжоперегнаного стирулу. У випадку модифікованих зразків додавали 3 % мольних додатку. Далі до розчину додавали 1 % від загальної маси мономерів ініціатора – 2,2'-азобісізобутиронітрилу (АІБН). 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 ізопропанолу. Полімерні зразки відфільтровували та очищали подвійним переосадженням з етилацетату в ізопропанол та висушували до постійної маси у вакуумі. Вихід становив для **Ст:M1** 24 %, для **Ст:M3** – 20 %, для **Ст:M8** – 7 %.

Результати та їх обговорення. Полістирол (ПС) та його модифіковані зразки **Ст:M1**, **Ст:M2**, **Ст:M3** було одержано радикальною термоініційованою полімеризацією в розчині етилацетату (вихід полімерів становив 7–24 %). Було досліджено вплив на термостабільність полістиролу 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M1**), 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M2**), 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M3**) як додатків одного типу із замісниками різної електроноакцепторності.

Полімеризація відбувалася за схемою:



Термодеструкцію ПС та модифікованих зразків на повітрі вивчали за допомогою дериватографічних вимірів. На рис. 1 наведено термогравіметричні (ТГ) (а) та дифе-

ренціальні криві (ДТГ) (б) деструкції полістиролу, одержаного за умов кополімеризації, промислового Швейцарського полістиролу марки (Styron) та модифікованих зразків **Ст:M1**, **Ст:M2**, **Ст:M3**.

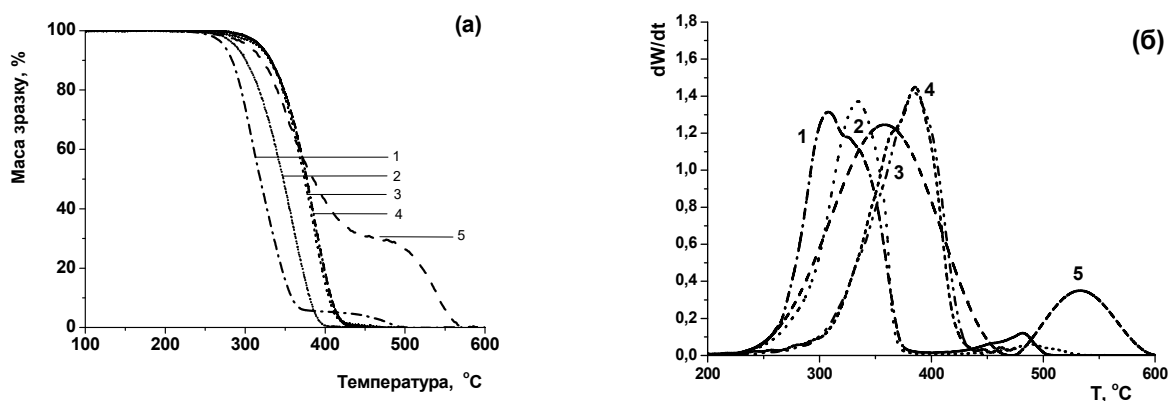


Рис. 1. Фрагменти ТГ (а) та ДТГ (б) кривих деградації в атмосфері повітря:
1 – промисловий полістирол Styron (Швейцарія), 2 – ПС, 3 – Ст:М1, 4 – Ст:М2, 5 – Ст:М3

Видно (див. рис. 1б), що термоокиснювальна деградація ПС та його модифікованих зразків відбувається у дві стадії: максимальна швидкість I стадії при 335–400°C та II стадії при більш високих температурах (490–550°C). I стадія термоокиснювальної деградації ПС супроводжується окисненням полімеру та його деполімеризацією.

Як видно з рис. 1а, застосовані домішки **М1** та **М2** не змінюють характер термоокиснювальної деградації ПС і мають однакові температури 10, 20 і 40 % втрати маси –

$T_{10\%}$, $T_{20\%}$ і $T_{40\%}$, а також температуру максимальної швидкості процесу деградації – $T_{\text{макс}}$ (див. табл.). Зразки полістиролу з домішками мономерів **М1** та **М2** починають деградувати при температурі на 40°C вищій, ніж у нестабілізованого полістиролу, їхня деградація відбувається однаково, а її швидкість збігається з такою для нестабілізованого полістиролу.

Таблиця

Характеристичні температури деградації зразків полістиролу

Назва зразка	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{20\%}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{20\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{40\%}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{40\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$
ПС	290	0	307	0	339	0	334	0
ПС (STYRON)	284	-	295	-	311	-	308	-
Ст:М1	331	41	347	40	366	27	385	51
Ст:М2	332	42	348	41	368	29	384	50
Ст:М3	321	31	340	33	367	28	354	20

Зразок з домішкою мономера **М3** деградуює з трохи меншою швидкістю, ніж нестабілізований полістирол (при досягненні 347°C нестабілізований зразок втрачає 50 % маси, а стабілізований – тільки 20 %), тобто ця домішка є уповільнювачем термоокиснювальної деградації полістиролу.

Загалом полістирол, модифікований домішками **М1**, **М2** та **М3**, виявився більш термостабільним, ніж лабораторний немодифікований і промисловий зразок ПС марки STYRON. Так, $T_{10\%}$ модифікованих зразків перевищує відповідну для ПС марки STYRON на 37–48 градусів, що дає можливість пропонувати наведені вище домішки для практичного використання при створенні термостабілізованого полістиролу.

У роботі [7] було показано, що введення як домішок імідофеніл(мет)акрилатів помітно впливає на термостабільність ПС. Вони зсувають температуру початку деградації в бік більш високих температур на 8°C. Ця група додатків виявляє також уповільнюючу дію на швидкість деградації полістиролу. Однак стирілхінолінвісні домішки за тих самих умов та кількості введення показують кращу термостабілізуючу дію на ПС, ніж раніше синтезовані імідофеніл(мет)акрилати.

Таким чином, нові стирілхінолінвісні мономерні при їх ковалентному введенні в полістирол є ефективними інгібіторами процесу його термоокиснювальної деградації та можуть використовуватись як термостабілізатори, що дає можливість пропонувати наведені вище домішки для практичного використання при створенні термостабілізованого полістиролу.

Висновки. Синтезовано кополімери на основі стирілхінолінвісних мономерів та стиролу. Досліджено термодеструкцію полістиролу, модифікованого метакриловими стирілхінолінвісними мономерами. Установлено, що мономерні на основі стирілхіноліну при їх

ковалентному введенні є ефективними інгібіторами термодеструкції полістиролу на повітрі. Показано, що стирілхінолінвісні домішки мають кращу термостабілізуючу дію на ПС, ніж раніше синтезовані імідофеніл(мет)акрилати.

Список використаних джерел

- Черезова Е. Н., Мукменова Н. А., Архиреев В. П. Старение и стабилизация полимеров. Казань : Изд-во Казан. нац. исслед.-технол. ун-та, 2012. 140 с.
- Cherezova E. N., Mukmenova N. A., Arkhireev V. P. Aging and stabilization of polymers. Kazan : Izd-vo Kazan. nacional'nogo issled. tehnol. un-ta, 2012. 140 p.
- Syromyatnikov V., Kolendo A., Savchenko I., Yashchuk V., Paskal L., Prot T. React. Funct. Polym. 1998. 38. 31–34.
- Vretik L. A., Nikolaeva E. A., Zagniy V. V., Syromyatnikov V. G. Polymer Science Series B. 2014. 56(6). 695–706.
- Goikhman M. Ya., Subbotina L. I., Martynov A. A., Smirnov M. A., Smyslov R. Yu., Popova E. N. and Yakimanskii A. V. Rus. Chem. Bull. 2011. 60(2). 295–303.
- Сиром'ятніков В. Г., Ящук В. М., Колендо О. Ю., Савченко І. О. Укр. хім. журнал. 2000. 66(9) 41–45.
- Syromyatnikov V. G., Yashchuk V. M., Kolendo O. Yu., Savchenko I. O. Ukr. khim. Zhurnal. 2000. 66(9). 41–45.
- Архиреев В. П. Старение и стабилизация полимеров. Казань : Казан. гос. технол. ун-т, 2002. 88 с.
- Arkhireev V. P. Aging and stabilization of polymers. Kazan : Kazanskiy Gosudarstvennyy Tekhnologicheskii Universitet, 2002. 88 p.
- Несторак Ю. С. Термостабілізація полістиролу імідофеніл(мет)акрилатами : автореф. дис. ... канд. хім. наук : 02.00.06. Київ. ун-т ім. Т. Шевченка, 2011. 20 с.
- Nestorak Yu. S. Thermal stabilization of polystyrene by imidophenyl(met)acrylates : thesis of cand. deg. in Chem. spec.02.00.06. Taras Shevchenko Nat. Univ. of Kyiv, 2011. 20 p.
- Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо О. Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія. 2016. 52. 80–83.
- Kharchenko O., Smokal V., Krupka O., Kolendo O. Visnyk Kyivskoho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimii. 2016. 52. 80–83.
- Kharchenko O., Smokal V., Krupka O., Kolendo A. Chem. Chem. Technol. 2018. 12(1). 47–52.
- Smokal V., Krupka A., Kharchenko O., Krupka O., Derkowska-Zielinska B., Kolendo A. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2018. 661. 38–44.

Надійшла до редколегії 31.05.19

О. Харченко, канд. хим. наук,
oksana_kharchenko@ukr.net,
В. Смокал, канд. хим. наук,
О. Крупка, канд. хим. наук,
А. Колендо, д-р хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА СТИРИЛХИНОЛИНСОДЕРЖАЩИМИ МЕТАКРИЛАТАМИ

Методом динамического термогравиметрического анализа исследована термодеструкция образцов полистирола, легированных новыми стирилхинолинсодержащими метакриловыми мономерами. Установлено, что исследованные мономеры при их ковалентном введении в полистирол являются эффективными ингибиторами термодеструкции полистирола на воздухе.

Ключевые слова: стирилхинолинсодержащие мономеры, метакриловые мономеры, полистирол, термостабилизация.

O. Kharchenko, PhD,
oksana_kharchenko@ukr.net,
V. Smokal, PhD,
O. Krupka, PhD,
A. Kolendo, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

THERMOSTABILITY OF POLYSTYRENE BY STYRYLQUINOLINE CONTAINING METHACRYLATES

It's known that polystyrene is one of the most widely used plastics. The materials based on it are used in almost all branches of engineering and human's daily life. Therefore, the creation of new highly effective thermal stabilizers for polystyrene remains as the actual task of polymer chemistry. Combining fragments of basic industrial monomer with the modifiers in the polymer matrix provides the ability to control performance properties of obtained materials. Investigation of thermostabilizing action of new styrylquinoline containing methacrylic monomers on polystyrene have been described in this work. Polystyrene and copolymers based on styrene and new methacrylic styrylquinoline containing monomers were synthesized by free radical thermoinitiated polymerization. 2,2'-Azo-bis(isobutyronitrile) (1 mass per cent) was used as initiator. Styrylquinoline monomers (3 mol per cent) were added to styrene for making modified samples. Polymerization was carried out by heating of reactants in ethyl acetate during 16 hours. Polymers were precipitated in isopropanol and dried at vacuum. The impact of such dopants – 2-[2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]quinolin-8-yl 2-methylpropyl-2-enoate (M1), 2-(2-phenylethenyl)quinolin-8-yl 2-methylpropyl-2-enoate (M2), 2-[2-(4-nitrophenyl)ethenyl]quinolin-8-yl 2-methylpropyl-2-enoate (M3) were investigated. Thermostability of polystyrene and modified samples styrene:M1, styrene:M2, styrene:M3 were studied by dynamic thermogravimetric analysis. It was shown that destruction of polystyrene with dopants M1-M2 starts at 41–42°C higher than reference polystyrene prepared at the same conditions and polystyrene of brand STYRONE (Switzerland). Sample with dopant M3 begins destruction with lower speed than reference polystyrene. First one loses 20 % of weight at 347°C while reference polystyrene loses 50 % of weight. It means, that dopant M3 can act as retarder of thermal destruction of polystyrene. It was found that new monomers have thermal stabilizing effect after its covalent introducing and can act as effective inhibitors of thermodestruction of polystyrene in the air.

Keywords: styrylquinoline containing monomers, methacrylic monomers, polystyrene, thermostabilization

УДК 547.775; 535.015

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1\(56\).9](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1(56).9)

В. Овденко, канд. хим. наук,
valeryovdenko@gmail.com,
Д. Вишневський, пров. інж.,
vyshnevsky@protonmail.com,
С. Студзинський, канд. хим. наук,
М. Давиденко, д-р фіз.-мат. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ ТА ФОТОВОЛЬТАІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИМЕТРИЧНИХ БІС-АЗОМЕТИНІВ З АКЦЕПТОРНИМИ ЗАМІСНИКАМИ У 4,4'-ПОЛОЖЕННІ

Шляхом конденсації симетричного біс-альдегіду (одержаного реакцією епіхлоргідрину з 4-оксибензальдегідом) з 4-нітроаніліном та 4-хлораніліном було синтезовано два нові симетричні азометинові барвники, здатні до фотоіндукованої ізомеризації. Вихід цільових продуктів зменшується при переході від нітрозаміщеного азометину до хлорзаміщеного. Це спричинено меншою основністю вихідних амінів при збільшенні акцепторної сили замісника, що призводить до ускладнення перебігу реакції. Азометини характеризуються поглинанням з максимумом при 400–410 нм, тобто чутливі до випромінювання із синьою складовою спектра. Методом вимірювання потенціалу поверхні за допомогою динамічного зонда Кельвіна досліджено фотоелектричні властивості азометинів при їх опроміненні. Максимальна величина електричного потенціалу вільної поверхні fotocутливих плівок при опроміненні світлом білого світлодіода при $I = 60 \text{ Вт/м}^2$ становить близько 270 мВ у випадку азометину з нітрогрупою у 4,4'-положенні та близько 125 мВ у випадку азометину із хлором як замісником. Отже, величина електричного потенціалу вільної поверхні зменшується приблизно у два рази при переході від нітрозамісника до хлору. Це може бути пояснено тим, що фотоіндуковані зміни в азометині із замісником більшої акцепторної сили перебігають швидше і з більшою ефективністю. Однак такими само швидкими є зворотні зміни при вимкненні світла. Для зразків азометину із замісником хлором зворотний процес перебігає досить повільно, що може свідчити про більшу стабільність у часі фотохімічно зміненої форми з хлором порівняно з нітрозаміщеним аналогом. Синтезовані азометини можуть бути використані при розробці нових фотовольтаїчних середовищ та ресетруючих середовищ для оптичного запису інформації.

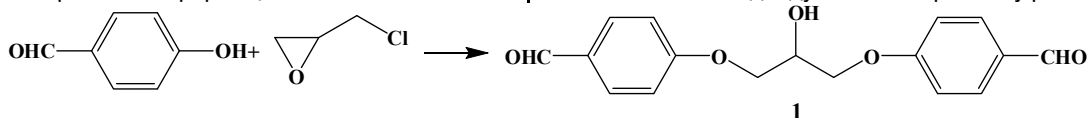
Ключові слова: азометин, фотовольтаїчний ефект, фотогенерація, захоплення носіїв заряду.

Вступ. Створення новітніх матеріалів, зокрема композитів, що складаються із полімерної матриці та органічного барвника, які характеризуються фотопровідністю у видимій ділянці світла, є вельми актуальним завданням для їх практичного використання у фотоелектричних перетворювачах сонячної енергії, модуляторах і перемікачах світлових потоків, пристроях запису, зберігання і обробки оптичної інформації [1–7]. Значний прогрес досягнуто в контролі фотофізичних та електрофізичних

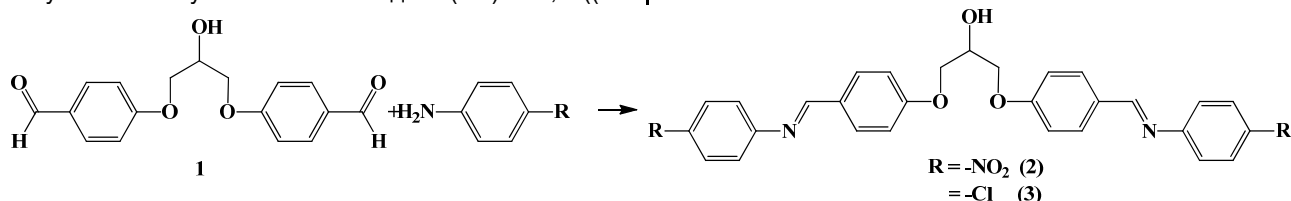
властивостей таких композитних матеріалів шляхом зміни хімічної структури барвників та полімерів. Зокрема, важливим і цікавим є фактор впливу донорно-акцепторних властивостей замісників у фотоактивних фрагментах органічних барвників на здатність до фотоініційованих перетворень. Також необхідним для подальшого створення ефективних композитних матеріалів є дослідження кінетичних параметрів перебігання фотопроцесів зале-

жно від електронної структури молекули. Саме тому першим етапом розробки ефективних матеріалів для використання у засобах реєстрації та зберігання інформації є підбір оптимальної для даного класу сполук будови молекули з урахуванням впливу донорно-акцепторних властивостей замісників. Для запобігання впливу полімерної матриці властивості таких органічних молекул слід досліджувати без додавання полімерів.

Таким чином, **метою даної роботи** є розробка нових світлочутливих азометинових барвників, створення фотопровідних композицій (ФК) на їх основі та вивчення впливу типу замісника у 4,4'-положенні на їх фотопровідність, фотоелектричні та інформаційні властивості.



Синтез 4,4'-((2-гідроксипропан-1,3-диіл)біс-(окси))дибензальдегіду 1. У двогорлій колбі на 500 мл до розчину попередньо розтертого в ступці 0,16 моль КОН (9,23 г) у 300 мл води додають 0,16 моль 4-гідроксидибензальдегіду (20 г). Розчин нагрівають до 60°C і витримують при інтенсивному перемішуванні 40 хв, після чого повільно додають 0,08 моль епіхлоргідрину (5,8 мл) протягом години. Реакційну суміш перемішують 4 год при температурі 70°C. Осад, що виділився, відфільтровують, промивають водою і висушують на повітрі. Неочищений продукт перекристалізовують із суміші етанол/вода (1:1). 4,4'-((2-



Синтез 1,3-біс(4-(((4-нітрофеніл)іміно)метил)фен-окси)пропан-2-олу 2. У колбі на 100 мл, оснащений апаратом Діна – Старка, 0,0067 моль дигальдегіду **1** (2 г) та 0,014 моль 4-нітроаніліну (1,93 г) розчинили при нагріванні у 25 мл бензолу з додаванням 9 крапель НСООН як каталізатора. Суміш нагрівали зі зворотним холодильником при інтенсивному перемішуванні впродовж 8 год, контролюючи перебіг реакції за допомогою ТШХ. Жовтий осад, що утворився, відфільтрували та промили тричі гарячим етанолом, після чого висушили. Вихід 57 %. $T_{пл} = 181-183^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч. (J, Гц): 8,51 (s, 2H, CH=N), 8,26–8,24 (d, 4H, Ar), 7,92–7,90 (d, 4H, Ar), 7,36–7,34 (d, 4H, Ar), 7,11–7,09 (d, 4H, Ar), 5,42 (d, 1H, OH), 4,20 (m, 5H, 2CH₂ + CH. Основні сигнали в ІЧ-спектрі (KBr, cm^{-1}): 3410 (O-H), 3070 (Ar u), 2928 (-CH₂- ацикл. ν_{as}), 2876 (>CH- ацикл. u), 1600 (CH=N u), 1572 (-NO₂ ν_{as}), 1340 (-NO₂ ν_s), 1310 (>CH- ацикл. δ), 1110 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1038 (етерна C-O-C u), 854 (1,4-заміщена Ar, C-H δ).

Синтез 1,3-біс(4-(((4-хлорфеніл)іміно)метил)фен-окси)пропан-2-олу 3. Синтез проводили аналогічно синтезу сполуки **2**, за виключенням кількості каталізатора, яка була вдвічі меншою. Вихід 70 %. $T_{пл} = 171-173^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч. (J, Гц): 8,43 (s, 2H, CH=N), 7,86–7,84 (d, 4H, Ar), 7,35–7,33 (d, 4H, Ar), 7,18–7,16 (d, 4H, Ar), 7,06–7,04 (d, 4H, Ar), 5,33 (d, 1H, OH), 4,24 (s, 1H, CH), 4,22–4,13 (m, 4H, CH₂). Основні сигнали в ІЧ-спектрі (KBr, cm^{-1}): 3438 (O-H), 3042 (Ar u), 2936 (-CH₂- ацикл. ν_{as}), 2876 (>CH- ацикл. u), 1604 (CH=N u), 1308 (>CH- ацикл. δ), 1094 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1038 (етерна C-O-C u), 840 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 688 (C-Cl u).

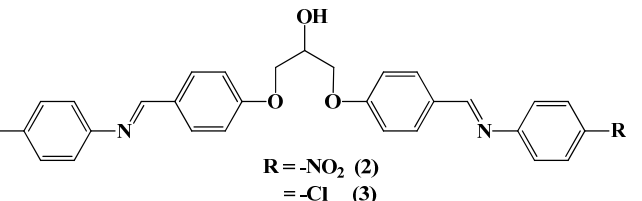
Результати та їх обговорення. Забарвлені фотопровідні композиції відіграють важливу роль у сучасній

Об'єктами даного дослідження стали симетричні 4,4'-заміщені 1,3-біс(4-(((феніл)іміно)метил)фенокси)пропан-2-оли з такими замісниками, як хлор та нітрогрупа.

Експериментальна частина. Контроль перебігу реакцій та чистоти продуктів здійснювався методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на платівках Silufol UV-254, елюент – етилацетат–гексан, 1:1. Спектри ^1H ЯМР одержаних продуктів записано на спектрометрі Varian Mercury 400 (400 МГц) у розчині DMSO- d_6 , внутрішній стандарт – ТМС. ІЧ-спектри реєстрували у діапазоні 4000–400 cm^{-1} за допомогою спектрофотометра Perkin Elmer BX, у таблетках із KBr.

Синтез біс-альдегіду **1** описано раніше у роботах[8–9].

гідроксипропан-1,3-диіл)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. ν_{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).



науці та техніці. У першу чергу, вони знайшли широке застосування як матеріали для молекулярної фотоніки, фотовольтаїки, а також електрографії, де такі системи використовуються для оптичного запису інформації. На основі таких фотопровідників отримують пластичні сонячні елементи, сенсорні системи, електролюмінесцентні середовища, які можуть бути використані для створення таких високотехнологічних виробів, як, наприклад, гнучкі дисплеї. Саме тому було вирішено дослідити наявність фотовольтаїчного ефекту для біс-азометинів з акцепторними замісниками **2** та **3**, адже саме від них очікувався значний ефект.

Плівки біс-азометинів **2** та **3** характеризуються наявністю двох ділянок поглинання – короткохвильової (близько 250 нм), для якої характерне інтенсивне поглинання, яке відповідає за $\pi-\pi^*$ -перехід в ароматичній системі, та довгохвильової (400–410 нм), де наявна більш слабка смуга, що приписується $n-\pi^*$ -переходу.

Плівки біс-азометинів отримували методом поливу з розчинів у ТГФ на поверхню скляних підкладок з електропровідним шаром SnO₂:In₂O₃ (ITO). Плівки висушували в термошафі протягом 24–36 год при температурі 80°C. Товщина плівок вимірювалася за допомогою інтерференційного мікроскопу MII-4 та становила ~1-2 мкм.

У приготованих зразках вимірювали величину електричного потенціалу (V_{PH}) вільної поверхні плівки щодо електрода ІТО до опромінення світлом, його (V_{PH}) зміну під час (t) опромінення з боку прозорого електропровідного шару ІТО, а також після вимкнення світла. Для визначення фотовольтаїчних характеристик у зразках із вільною поверхнею плівки застосовували метод вимірювання потенціалу поверхні за допомогою динамічного

зонда (модифікований метод Кельвіна [10–11]). Вибір цієї методики для досліджень обґрунтований тим, що в цьому випадку немає впливу контактної різниці потенціалу, яка виникає у зразках сендвіч-структури з електродами з різних матеріалів, на фотопроекти в плівках. Як зонд використано алюмінієву пластину діаметром 4 мм. Частота коливань зонда становила 4 кГц. Кінетику зміни V_{PH} у зразках із вільною поверхнею плівок провідного полімерного композиту (ППК) реєстрували за допомогою USB-осцилографа BM8020. При дослідженні характеристик фотовольтаїчного відгуку V_{PH} у зразках із вільною

поверхнею плівок методом Кельвіна опромінення плівок випромінюванням відповідних світлодіодів здійснювалося в активну область зонда з боку скляної підкладки та прозорого ІТО-електрода [11].

Плівки проявляють фотовольтаїчний ефект при опроміненні їх світлом в області поглинання барвника. На рис. 1 наведено кінетику фотовольтаїчного відгуку в зразках ФК на основі **2**, стрілкою показано момент припинення опромінення світлом білого світлодіода ($I = 40 \text{ Вт/м}^2$) з боку прозорого ІТО електрода.

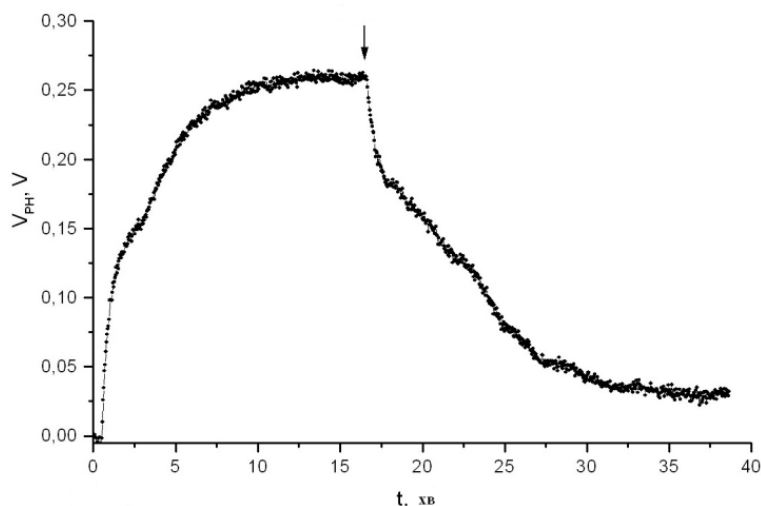


Рис. 1. Осцилограма кінетики наростання та релаксації фотовольтаїчного відгуку в зразках із вільною поверхнею ФК на основі азометину **2**

З рис.1 видно, що фотовольтаїчний відгук має дві складові: швидку та повільну. Криві наростання та спаду фотовольтаїчного сигналу несиметричні, а релаксація фотовольтаїчного відгуку проходить значно повільніше,

ніж його фотоіндуковане зростання. Це свідчить про помітний вплив процесів захоплення фотогенерованих рухливих носіїв заряду на енергетичні пастки.

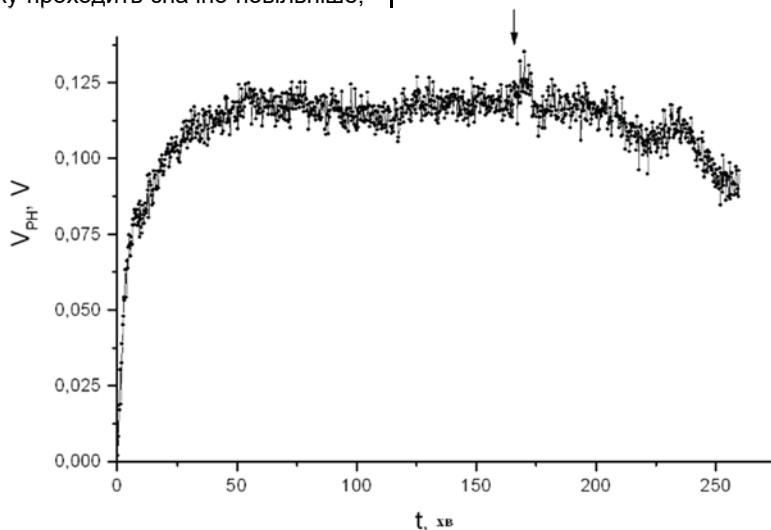


Рис. 2. Осцилограма кінетики наростання та релаксації фотовольтаїчного відгуку в зразках із вільною поверхнею ФК на основі азометину **3**

Як видно, біс-азометин з менш акцепторним замісником **3** характеризується вдвічі меншими значеннями величини електричного потенціалу V_{PH} вільної поверхні плівки щодо електрода ІТО, ніж сполука **2** (рис. 2). Час наростання до виходу на стаціонарну ділянку майже втричі більший і становить приблизно 50 хв. Але після вимкнення світла спостерігається дуже повільний спад. Це може бути пов'язано з більшим часом релаксації при переході від Z-ізомеру, що утворився при опроміненні, до E-ізомеру, а також визначається низькою рухливістю

фотогенерованих носіїв заряду у ФК та суттєвим впливом процесів захоплення рухомих носіїв заряду на енергетичні пастки. Таким чином, Z-ізомер сполуки **3** більш стабільний у часі та, імовірно, здатний до тривалого утримання попередньо захоплених фотогенерованих рухливих носіїв заряду.

Висновки. Синтезовано нові симетричні азометини на основі біс-альдегіду та 4-заміщених анілінів з акцепторними замісниками, а саме нітро- та хлорзаміщені.

Одержано плівки азометинів **2** і **3** на ІТО, які можна вважати достатньо якісними для створення ФК. Для одержання плівок використовувався розчин азометинів у ТГФ без додавання полімерної матриці для створення більш якісних плівок. Причиною цього було бажання уникнути впливу матриці на характеристики плівок, у тому числі при кінетичних вимірюваннях, для більш точного встановлення впливу донорно-акцепторних властивостей замісників на фотовольтаїчні характеристики. Установлено, що обидва азометини проявляють фотовольтаїчний ефект і тому є потенційно перспективними при розробці нових фотовольтаїчних середовищ. Крім того, з урахуванням значного часу наростання, а особливо релаксації фотовольтаїчного відгуку у випадку хлорзаміщеного азометину **3**, пов'язаного з малою рухливістю і суттєвою роллю процесів захоплення фотогенерованих носіїв заряду в композиті, результатом чого є поява довготривалої пам'яті на попереднє опромінення плівки, можливе використання одержаного ФК і як реєструючого середовища для оптичного запису інформації. Максимальна величина електричного потенціалу вільної поверхні ФК при опроміненні світлом білого світлодіода при $I = 60 \text{ Вт/м}^2$ становить близько 270 мВ у випадку азометину **2** та близько 125 мВ –

у випадку азометину **3**, тобто приблизно у два рази менше при переході від нітро- до хлорзаміщеної сполуки.

Список використаних джерел

1. Davidenko N. A., Davidenko I. I., Studzinsky S. L., Pavlov V. A., Mokhrinskaya E. V., Chuprina N. G., Kravchenko V. V. Appl. Opt. 2016. 55(12). B31.
2. Ishchenko A. A., Grabchuk G. P. Theor. Exp. Chem. 2009. 45(3). 143.
3. Li H., Wang C., Pan Y., Yang Y., Xia R. Opt. Commun. 2018. 419. 71–74.
4. Handbook of Photochemistry and Photophysics of Polymeric Materials. Allen N.S. (Ed.). Wiley, Hoboken. 2010. 712 p.
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. Al'-Kadimi A. D., Davidenko N. A., Pavlov V. A., Chuprina N. G., Derevyanko N. A., Ishchenko A. A., Pivtorak V. A. J. Opt. Technol. 2002. 69(10). 744–749.
7. Köhler A., Bässler H. Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction. Wiley-VCH : Weinheim, 2015. 424 p.
8. Ovdenko V., Kolendo A. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2016. 640(1). 113–121.
9. 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.
10. Davidenko N. A., Ishchenko A. A., Korotchenko O. A., Mokhrinskaya E. V., Podolian A. O., Studzinsky S. L., Tonkopieva L. S. Tech. Phys. Lett. 2012. 10. 928–931.
11. Blythe T., Bloor D. Electrical Properties of Polymers. Cambridge : Cambridge University Press, 2005. 496 p.

Надійшла до редколегії 09.10.19

В. Овденко, канд. хим. наук,
valeryovdenko@gmail.com,
Д. Вишневыский, ведущ. инж.,
vyshnevsky@protonmail.com,
С. Студзинский, канд. хим. наук,
Н. Давиденко, д-р физ.-мат. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

СИНТЕЗ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИММЕТРИЧНЫХ БИС-АЗОМЕТИНОВ С АКЦЕПТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В 4,4'-ПОЛОЖЕНИИ

Путем конденсации симметричного бис-альдегида (полученного реакцией эпихлоргидрина с 4-оксибензальдегидом) с 4-нитроанилином и 4-хлоранилином было синтезировано два новых симметричных азометиновых красителя, способных к фотоиндуцированной изомеризации. Выход целевых продуктов уменьшается при переходе от нитрозамещенного азометина к хлорзамещенному. Это вызвано меньшей основностью исходных аминов при увеличении акцепторной силы заместителя, что приводит к усложнению протекания реакции. Азометины характеризуются поглощением с максимумом при 400–410 нм, то есть чувствительны к излучению с синей составляющей спектра. Методом измерения потенциала поверхности с помощью динамического зонда Кельвина исследованы фотоэлектрические свойства азометинов при их облучении. Максимальная величина электрического потенциала свободной поверхности фоточувствительных пленок при облучении светом белого светодиода при $I = 60 \text{ Вт/м}^2$ составляет около 270 мВ в случае азометинов с нитрогруппой в 4,4'-положении и около 125 мВ – в случае азометинов с хлором в качестве заместителя. Таким образом, величина электрического потенциала свободной поверхности уменьшается примерно в два раза при переходе от нитрозаместителя к хлору. Это может быть объяснено тем, что фотоиндуцированные изменения в азометине с заместителем большей акцепторной силы происходят быстрее и с большей эффективностью. Но такими же быстрыми являются и обратные изменения при выключении света. Для образцов азометинов с заместителем хлором обратный процесс протекает достаточно медленно, что может свидетельствовать о большей стабильности во времени фотохимически измененной формы по сравнению с нитрозамещенным аналогом. Синтезированные азометины могут быть использованы при разработке новых фотовольтаических сред и регистрирующих сред для оптической записи информации.

Ключевые слова: азометины, фотовольтаический эффект, фотогенерация, захват носителей заряда.

V. Ovdenko, Dr. Sci.,
valeryovdenko@gmail.com,
D. Vyshnevskiy, eng.,
vyshnevsky@protonmail.com,
S. Studzinsky, Dr. Sci.,
N. Davidenko, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS AND PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF SYMMETRIC BIS-AZOMETHINES WITH ACCEPTOR SUBSTITUENTS IN THE 4,4'-POSITION

Two new symmetric azomethine dyes capable of photoinduced isomerization were synthesized by condensing symmetric bis-aldehyde (obtained by the reaction of epichlorohydrin with 4-oxobenzaldehyde) with 4-nitroaniline and 4-chloroaniline, respectively. The yield of the target products decreases with the transition from nitro-substituted azomethine to chlorine-substituted. This is due to the greater basicity of the starting amines with nitro-substitution when increasing the acceptor force of the substituent complicates the course of the reaction. Azomethines are characterized by absorption with a maximum at 400–410 nm, which makes them sensitive to radiation with a blue component of the spectrum. The photoelectric properties of azomethines upon irradiation were investigated by the method of measuring the surface potential with the help of a Kelvin dynamic probe. The maximum value of the electric potential of the photosensitive films free surface during irradiation with white LED at $I = 60 \text{ W/m}^2$ is about 270 mV in the case of azomethine with a nitro group in the 4,4' position and about 125 mV in the case of azomethine with chlorine as a substituent. That is, the magnitude of the electric potential of the free surface decreases approximately twice during the transition from nitro substituent to chlorine. This may be explained by the fact that the photoinduced changes in azomethine with a higher acceptor substituent flow more quickly and with greater efficiency. But at the same time, the reverse changes when turning off the light are just as fast. For chlorine substituted azomethine samples, the reverse process proceeds rather slowly, which may indicate greater stability over time of the photochemically modified form in case of chlorine substitution compared to the nitro-substituted analogue. Thus, the synthesized azomethines can be used in the development of new photovoltaic media and recording media for optical information recording.

Keywords: azomethine, photovoltaic effect, photogeneration, charge carrier capture.

УДК 541.64

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1\(56\).10](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1(56).10)

О. Харченко, канд. хім. наук,
oksana_kharchenko@ukr.net,
В. Смокал, канд. хім. наук,
О. Крупка, канд. хім. наук,
О. Колендо, д-р хім. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ 2-СТИРИЛХІНОЛІНУ

Кінетичними дослідженнями показано, що нові мономери на основі 2-стирилхіноліну радикально гомополімеризуються в розчині диметилформаміду. Полімеризація нових мономерів відбувається із достатньо високою швидкістю і проходить до високих конверсій. Усі нові мономери на основі 2-стирилхіноліну полімеризуються з більшою швидкістю, ніж метилметакрилат, фенілметакрилат, та з близькою до гомополімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну. Загалом швидкість полімеризації збільшується зі збільшенням електронодонорності замісника.

Ключові слова: 8-метакрилоксистирилхінолін, стирилхінолінвмісні мономери, кінетика полімеризації.

Вступ. Поліметилметакрилат (ПММА) є досить широкоживаним матеріалом в оптиці завдяки його атмосферостійкості, хімічній довговічності, хорошим механічним властивостям, прозорості та світлопропусканню в широкому діапазоні.

Завдяки цим властивостям ПММА часто використовують як полімерну матрицю для створення фоточутливих полімерів і полімерів з нелінійно оптичними (НЛО) властивостями [1]. Для створення полімерів з НЛО властивостями молекули хромофорів мають бути введені в полімерний ланцюг. Для цього існують два принципово різні способи. Перший полягає у створенні композиційного матеріалу, де хромофор є дисперсною фазою, і вводиться в систему як "гість". У другому випадку хромофор вводиться в полімерний ланцюг ковалентно і може бути включений як у бічний, так і в головний ланцюг [2].

Дослідження полімерів із НЛО хромофором у бічному ланцюзі показали низку переваг: краща орієнтація хромофорів під дією електричного поля, релаксаційні процеси відбуваються значно повільніше, збільшення часової та термічної стабільності, збільшення температури склування полімеру [3, 4].

Ураховуючи сказане вище, важливо звернути увагу на створення полімерів із НЛО фрагментами на основі метакрилових мономерів. Тому метою роботи є дослідження полімеризації метакрилових мономерів зі стирилхіноліновим фрагментом.

Методи дослідження та методика експерименту. ПМР-спектри (400 MHz) усіх сполук записано на спектрометрі "Mercury (Varian) 400" у ДМСО- d_6 відносно тетраметилсилану.

Методика синтезу метакрилових мономерів 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M1**), 2-[2-(4-метилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M2**), 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M3**), 2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M4**), 2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M5**), 2-[2-(4-бромфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M6**), 2-[2-(4-ціанофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M7**), 2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M8**) була опублікована раніше [5–9].

Полімеризація. Гомополімеризацію вивчали в 10 % розчині диметилформаміду при 80°C в атмосфері аргону. Як ініціатор використовували 2,2'-азобісізобутиронітрил (АІБН), 1 % від маси мономера. Розчин мономера тричі дегазували та заповнили аргонном. Кінетику термоініційованої гомополімеризації стирилхінолінвмісних мономерів досліджували дилатометричним методом. Контракції визначали за допомогою катетометра КМ-6, конверсію – гравіметрично. Полімеризація тривала 4 год. Полімери висаджували в етанол. Очищення полімеру проводили переосадженням з диметилформаміду (ДМФА) в етанол. Полімери висушували у вакуумі при 40°C. Схема синтезу стирилхінолінвмісних полімерів зображена на рис. 1.

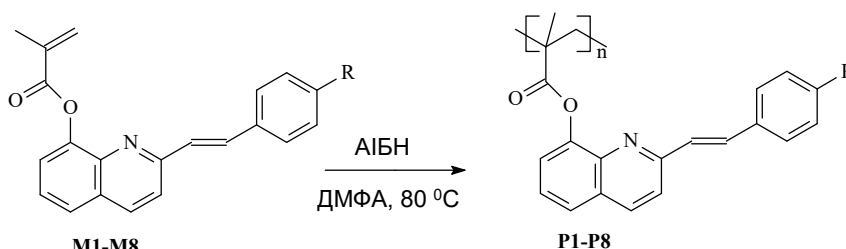


Рис. 1. Схема гомополімеризації 2-стирилхінолінвмісних мономерів **M1–M8**

Результати та їх обговорення. Для вивчення полімеризаційної здатності одержаних метакрилатів **M1–M8** у радикальній полімеризації досліджували кінетику їх термоініційованої гомополімеризації дилатометричним методом у розчині ДМФА в присутності АІБН як ініціатора в атмосфері аргону. На рис. 2 наведено кінетичні криві полімеризації мономерів **M1–M8**.

За кінетичними кривими розраховано швидкості росту (V_p), зведені швидкості ($V_{пр}$) та сумарні константи швидкості полімеризації ($K_{сум}$) (табл. 1). Для порівняння в табл. 1 внесено відповідні параметри гомополімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну (ММОХ), фенілметакрилату (ФМА) та метилметакрилату (ММА).

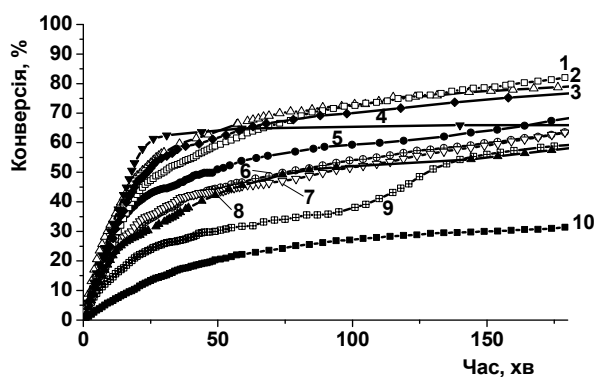


Рис. 2. Кінетичні криві радикальної гомополімеризації 10 %-х розчинів мономерів:

1 – метакрилат 2-метил-8-оксихіноліну (ММОХ); 2 – М3; 3 – М7; 4 – М2; 5 – М6; 6 – М5; 7 – М1; 8 – М4; 9 – М8; 10 – ММА

Таблиця 1

Кінетичні параметри полімеризації 10 %-х розчинів мономерів М1-М8

Мономер	R	Молекулярна маса мономера	Вихід за 4 години, %	$V_p \times 10^4$, моль/л·с	$V_{pr} \times 10^4$, с ⁻¹	$K_p \times 10^3$, л/моль·с
M1	-OCH ₃	345	67	0,95	3,29	2,55
M2	-CH ₃	329	66	1,62	5,33	8,33
M3	-H	315	83	1,78	5,59	4,50
M4	-F	333	64	1,08	3,58	5,60
M5	-Cl	349,5	68	1,24	4,34	3,45
M6	-Br	394	75	1,04	4,11	3,27
M7	-CN	340	63	1,01	3,45	2,75
M8	-NO ₂	360	63	0,8	2,90	1,36
MMA	-	100	33	1,08	1,08	0,51
FMA	-	162	-	0,52	0,86	1,10
ММОХ	-	227	85	1,81	4,17	3,28

Як видно з даних, наведених у табл. 1, гомополімеризація нових стирилхінолінвмісних мономерів відбувається з достатньо високою швидкістю ($K_{\text{сум}} = 1,36\text{--}8,33 \times 10^3$ л/моль·с) і проходить до високих конверсій (63–83 %). Усі мономері полімеризуються з більшою швидкістю, ніж ММА, ФМА, та з близькою до гомополімеризації ММОХ ($K_{\text{сум}} = 3,28 \times 10^3$ л/моль·с). Загалом швидкість полімеризації збільшується зі збільшенням електронодонорності замісника, крім метокси похідної **М1**. Гомополімеризація мономера **М8** відбувається з меншою швидкістю порівняно з іншими мономерами, оскільки нітрогрупи зазвичай виступають у ролі "пасток" вільних радикалів. Для порівняння наведено криві полімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну (ММОХ) та ММА. Як видно з табл. 1, полімеризація стирилхінолінвмісних мономерів проходить зі швидкістю у 3–5 разів більшою, ніж полімеризація ММА, і у 2,5 раза більшою, ніж гомополімеризація фенілметакрилату, близькою до швидкості полімеризації ММОХ.

Висновки. Дослідження полімеризаційної здатності нових метакрилатів у радикальній полімеризації показали, що нові мономері активно гомополімеризуються за обраних умов експерименту. Доведено, що швидкість процесу полімеризації загалом корелює з електронодонорністю замісника в стирильному фрагменті мономера.

О. Харченко, канд. хим. наук,
oksana_kharchenko@ukr.net,
В. Смокал, канд. хим. наук,
О. Крупка, канд. хим. наук,
А. Колендо, д-р хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

Список використаних джерел

1. Серова В. Н. Полимерные оптические материалы. Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2011. 384 с.
2. Zhang C.-Z., Wang C.-Yu, Im C., Lu G.-Yu., Wang S.-S. J. Phys. Chem. B. 2010. 114. 42–48.
3. Bruno V., Castaldo A., Centore R., Sirigu A., Sarcinelli F., Casalboni M., Pizzoferrato R. J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2002. 40. 1468–1475.
4. Li J., Jiang P., Wei C., Shi J. Dyes and Pigments. 2008. 78. 219–224.
5. Смокал В. О., Харченко О. Г., Крупка О. М., Колендо О. Ю. Укр. хим. журн. 2018. 84(8). 98–103.
6. Smokal V. O., Kharchenko O. H., Krupka O. M., Kolendo O. Yu. Ukr. khim. zhurnal. 2018. 84(8). 98–103.
7. Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо О. Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія. 2016. 52. 80–83.
8. Kharchenko O. H., Smokal V. O., Krupka O. M., Kolendo O. Yu. Visnyk Kyivs'koho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia. 2016. 52. 80–83.
9. Харченко О. Г., Смокал В. О., Крупка О. М., Колендо О. Ю. Полимерные материалы и технологии. 2016. 2(4). 46–50.
10. Kharchenko O. H., Smokal V. O., Krupka O. M., Kolendo O. Yu. Polimernye materialy i tekhnologii [Polymer Materials and Technologies]. 2016. 2(4). 46–50.
11. Kharchenko O. H., Smokal V. O., Krupka O. M., Kolendo O. Yu. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2016. 640. 71–77.

Надійшла до редколегії 02.08.19

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВАНИИ 2-СТИРИЛХИНОЛИНА

Кинетическими исследованиями показано, что новые мономеры радикально гомополимеризуются в растворе диметилформамида. Полимеризация новых мономеров происходит с достаточно высокой скоростью и проходит с высокими конверсиями. Все новые мономеры на основании 2-стирилхинолина полимеризуются с большей скоростью, чем метилметакрилат, фенилметакрилат, и близкой к гомополимеризации метакрилата 2-метил-8-оксихинолина. В целом скорость полимеризации возрастает с увеличением электронодонорности заместителя.

Ключевые слова: 8-метакрилоксиستيرилхинолин, стирилхинолинсодержащие мономеры, кинетика полимеризации.

O. Kharchenko, PhD,
oksana_kharchenko@ukr.net,
V. Smokal, PhD,
O. Krupka, PhD,
A. Kolendo, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

KINETIC'S INVESTIGATION OF METHACRYLIC MONOMERS BASED ON 2-STYRYLQUINOLINE

Polymethylmethacrylate is widely used material in optics due to its atmosphere resistance, chemical stability, good mechanical properties, transparency and light transmission. Due to these properties, PMMA is often used as a polymeric matrix for creating photosensitive polymers and polymers with nonlinear optical (NLO) properties. Materials with NLO properties can be made by introducing molecules of chromophores into the polymer chain. There are two fundamentally different ways of doing this. The first is to create composite material where the chromophore is a dispersed phase and is introduced into the system as a "guest". In the second case, the chromophore is introduced into the polymer chain covalently, and can be included in the side and the main chain. Studies of polymers containing NLO chromophore in the side chain have shown a number of advantages: better orientation of the chromophores under the action of an electric field; relaxation processes are much slower; increasing time and thermal stability; increasing the glass transition temperature of the polymer. Based on present knowledge we decided to design new methacrylic polymers with styrylquinoline chromophore in side chain.

The polymerization ability of the new monomers for free radical homopolymerization was investigated kinetically by using dilatometric method. It was found that new 2-styrylquinoline containing monomers are able to homopolymerization with high conversions (63–83 %). The polymerization was carried out in DMF using 2,2'-azobisisobutyronitrile as initiator at 80°C in argon atmosphere. The products of polymerization were characterized by ¹H NMR spectroscopy. It was installed that all new monomers have bigger speed of polymerization ($K_{sum} = 1.36\text{--}8.33 \times 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$) then methylmethacrylate ($K_{sum} = 0.5 \times 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$), phenylmethacrylate ($K_{sum} = 1.1 \times 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$) and similar to polymerization of 2-methyl-8-oxyquinoline methacrylate ($K_{sum} = 3.28 \times 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$). It was found that speed of polymerization increases with increasing electron donating power of substitute in para-position of the aromatic ring. It has been proven that presence of electron acceptor group reduces speed of polymerization.

Keywords: 8-methacryloxystrylquinoline, styrylquinoline-containing monomers, polymerization kinetics.

УДК 541.64

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1\(56\).11](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2019.1(56).11)

О. Ніколаєва, канд. хім. наук,
avealokin.anel@gmail.com,

Л. Вретік, д-р хім. наук,

Е. Яновська, канд. хім. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

О. Кондратенко, асист.,

Житомирський державний університет імені Івана Франка, Житомир, Україна

Г. Тун, студ.,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ОСАДОВА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ 4-ВІНІЛПІРИДИНУ ЗІ СТИРОЛОМ

Описано визначення реального складу кополімерів 4-вінілпіридину зі стиролом, що утворюються в умовах їх осадової кополімеризації у CCl_4 . Для цього було проведено кополімеризацію 4-вінілпіридину зі стиролом у різних співвідношеннях. Склад одержаних кополімерів визначали за даними ¹H ЯМР-спектроскопії. Виконано порівняння реального складу кополімерів з теоретично розрахованим. Визначено, що кополімери 4-вінілпіридину зі стиролом, одержані осадовою кополімеризацією у CCl_4 , збагачені ланками 4-вінілпіридину. Виявлено, що для вихідного мольного вмісту стиролу, більшого ніж 0,85, неможливо синтезувати осадовою полімеризацією у CCl_4 кополімери 4-вінілпіридин:стирол.

Ключові слова: 4-вінілпіридин, стирол, кополімеризація.

Вступ. Предметом інтенсивного дослідження протягом останніх кількох років були методи контрольованої радикальної полімеризації (CRP) такі, як нітроксид-опосередкована полімеризація (nitroxide-mediated polymerization), радикальна полімеризація з передачею атома (atom transfer radical polymerization, ATRP), полімеризація зі зворотною передачею ланцюга додаванням-фрагментацією (reversible addition-fragmentation chaintransfer, RAFT).

Автори роботи [1] повідомляють про першу успішну RAFT полімеризацію 2-вінілпіридину (2ВП) та 4-вінілпіридину (4ВП). Показано також можливість контрольованого синтезу блоккополімерів 2ВП-4ВП та 4ВП-2ВП у режимі росту ланцюга полі(2ВП) або полі(4ВП) [2], що виступали агентом передачі ланцюга з відповідним номером.

У роботі [2] блоккополімер стирол-блок-4-вінілпіридин з молекулярною масою 98000 г/моль та індексом полідисперсності 1,28 використовувався як стабілізатор дисперсійної полімеризації стиролу в спирті. Такий кополімер може бути використаний як стеричний стабілізатор у дисперсійній полімеризації стиролу завдяки тому, що поєднує гідрофобні властивості полістиролу та гідрофільний характер полі-4-вінілпіридину.

Грунтовне дослідження [3] присвячено синтезу блоккополімеру стирол-ВП в умовах реверсивного інгібування нітроксидом TEMPO. Маючи на меті з'ясувати

оптимальні умови для контрольованого синтезу блоккополімерів у цій системі, полімеризацію вінілпіридину вивчали в різних концентраціях макроініціатора полістирол-TEMPO. Аніонна та RAFT-полімеризація були використані одночасно для приготування високомолекулярного амфіфільного диблоккополімеру на основі гідрофобного стиролу та більш полярних 2-вінілпіридину або 4-вінілпіридину.

Результати та їх обговорення. У статті [4] нами була виявлена та описана сорбційна активність силікагелю з іммобілізованим кополімером до мікрокількостей іонів Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III), Ni(II) у статичному режимі проведення сорбції, а також Ni(II) іонів у динамічному режимі. Кополімер 4-вінілпіридину зі стиролом був *in situ* іммобілізований на поверхні силікагелю за допомогою гетерогенної радикальної полімеризації. Кріплення кополімеру в поверхневому шарі було підтверджено ІЧ-спектроскопією. Кількість кополімеру на поверхні силікагелю оцінювалась як 25,73 % мас. за результатами аналізу методами термогравіметрії та динамічної скануючої калориметрії-маспектроскопії. Розташування полімерного шару на поверхні силікагелю було описано за допомогою скануючої електронної мікроскопії.

З метою визначення реального складу кополімерів 4-вінілпіридину зі стиролом, що утворюються в умовах осадової кополімеризації у CCl_4 , було проведено модельні дослідження. Для цього одержували кополімери без

додавання силікагелю. Кополімеризацію стиролу з 4-вінілпіридином проводили в запаяних ампулах у середовищі аргону. Готували розчини концентрації 1,02 моль/л у CCl_4 . Додавали ініціатор азобісізобутиронітрил у кількості 0,00106 моль/л. Інертну атмосферу створювали, пропускаючи аргон протягом 30 хв. Кополімеризація велась у термостаті Ц1823 при

$T=75\pm 0,5^\circ\text{C}$. Час кополімеризації становив 3 год. Вихідні мольні співвідношення мономерів (4-вінілпіридин : стирол) = 6:1; 5:1; 4:1; 3:1; 2:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6.

Для експериментального визначення складу модельних кополімерів зіставляли інтегральну інтенсивність сигналу близько 8,23 м.ч., що відповідає 2 протонам ароматичного кільця ланок 4-вінілпіридину та 7,07 м.ч., що відповідає 2 протонам ланок стиролу (рис. 1).

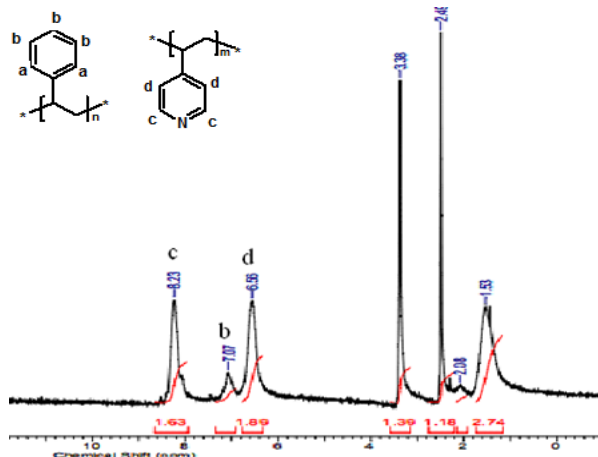


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр кополімеру стиролу та 4-вінілпіридину при вихідному мольному співвідношенні 4ВП:СТ=5:1
Робоча частота – 400 МГц, розчинник – $\text{DMSO}-d_6$

Умови проведення кополімеризації наведено в табл. 1, експериментально визначений склад модельних кополімерів за даними ^1H ЯМР-спектроскопії – у табл. 2.

За експериментальними даними побудовано криву миттєвого складу кополімерів в умовах осадової кополімеризації 4-вінілпіридину зі стиролом у CCl_4 , графік наведено на рис. 2.

З рис. 2 видно, що кополімери 4-вінілпіридину зі стиролом, одержані осадовою кополімеризацією у CCl_4 , збагачені ланками 4-вінілпіридину.

Таблиця 1

Умови проведення осадової кополімеризації стиролу (СТ) з 4-вінілпіридином

№	Вихідне мольне співвідношення мономерів СТ:ВП	Час полімеризації, години	Вихід, мас. %
1	4:1	3,0	54,46
2	2:1	3,0	5,62
3	6:1	3,0	6,05
4	5:1	3,0	96,80
5	1:4	3,0	6,39
6	1:2	3,0	39,06

Таблиця 2

Розраховані за даними ^1H ЯМР-спектроскопії значення F_2 (мольні частки ланок 4-вінілпіридину у кополімері) порівняно зі складом вихідної мономерної суміші (f_2 – мольна частка 4-вінілпіридину у вихідній суміші)

VP:ST	1:4	1:2	2:1	4:1	6:1
f_2	0,2	0,333	0,667	0,80	0,857
F_2	0,308	0,417	0,670	0,748	0,814

Навпаки, розрахунок миттєвого складу кополімерів за літературними даними [5] показує, що в умовах класичної кополімеризації в розчині 4-вінілпіридин є менш активним, ніж стирол.

Використовуючи рівняння Алфрея – Прайса [6], знаючи для стиролу: $e_1 = -0,8$ та $Q_1 = 1,0$, а для 4-вінілпіридину $e_2 = -0,2$; $Q_2 = 0,82$, ми розраховували теоретичні відносні константи кополімеризації стиролу з 4-вінілпіридином. Одержано такі значення: $r_1 = 1,97$; $r_2 = 0,93$.

Отже, в умовах класичної кополімеризації в розчині 4-вінілпіридин є менш активним, ніж стирол ($r_2 < r_1$). Це

добре ілюструє теоретично розрахована крива залежності "миттєвого" складу кополімерів стиролу (M_1) та 4-вінілпіридину (M_2) від складу вихідної суміші (див. рис. 2а). Для розрахунку користувались рівнянням

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

Теоретично розрахований склад кополімеру наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Теоретично розрахований вміст ланок 4-вінілпіридину в кополімерах зі стиролом (F_2 – мольні частки ланок 4-вінілпіридину у кополімері) порівняно зі складом вихідної мономерної суміші (f_2 – мольна частка 4-вінілпіридину у вихідній суміші)

f_2	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
f_1	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
F_2	0	0,055	0,122	0,200	0,292	0,392	0,508	0,653	0,760	0,844	1

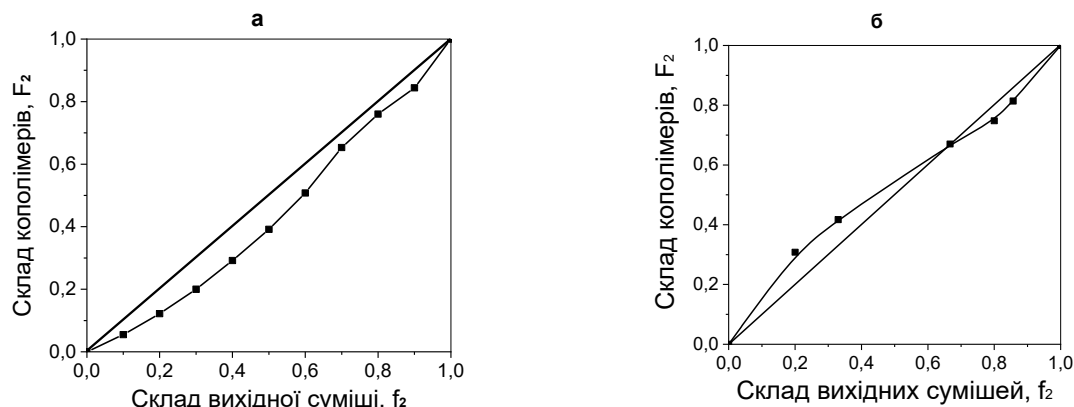


Рис. 2. Залежність "миттєвого" складу кополімерів стиролу (M_1) та 4-вінілпіридину (M_2) від складу вихідної суміші:

а – теоретична крива для радикальної кополімеризації в розчині;
б – склад кополімеру для осадової кополімеризації у CCl_4 , розрахований за даними 1H ЯМР-спектроскопії

Висновки. Показано, що кополімери 4-вінілпіридину зі стиролом, одержані осадовою кополімеризацією у CCl_4 , збагачені ланками 4-вінілпіридину. Знайдено, що для вихідного мольного вмісту стиролу, більшого ніж 0,85, неможливо синтезувати осадовою полімеризацією у CCl_4 кополімери 4-вінілпіридин:стирол.

Список використаних джерел

1. Convertine A. J., Sumerlin B. S., Thomas D. B., Lowe A. B., McCormick C. L. *Macromolecules*. 2003. 36. 4679–4681.
2. Jung Min Lee, Kangseok Lee, Kyungjin Min, Soonja Choe. *Curr. Appl. Phys.* 2008. 8(6). 732–735.

3. Zaremski M. Y., Chen X., Orlova A. P., Blagodatskikh I. V., Nikonorova N. I. *Polym. Sci. Ser. B*. 2015. 57. 181–196.
4. Yanovska E. S., Vretik L. O., Nikolaeva O. A., Polonska Y., Sternik D., Kichkiruk O. Yu. *Nanoscale Res. Lett.* 2017. 12. 217(1–6).
5. Липатов Ю. С. *Справочник по химии полимеров*. К.: Наук. думка, 1971. 536 с.
6. Липатов Ю. С. *Polymer chemistry reference*. Kyiv: Naukova dumka, 1971. 536 p. (In Russian).
7. Гетьманчук Ю. П., Сиромятніков В. Г. *Практикум з полімерної хімії*. К.: Київ. нац. ун-т імені Тараса Шевченка, 2006. С. 33–40.
8. Getmanchuk Yu. P., Syromiatnikov V. G. *Workshop on polymer chemistry*. Kyiv: Taras Shevchenko National University of Kyiv, 2006. P. 33–40.

Надійшла до редколегії 27.09.19

Е. Николаева, канд. хим. наук,
Л. Вретик, д-р хим. наук,
Э. Яновская, канд. хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
О. Кондратенко, ассист.,
Житомирский государственный университет имени Ивана Франко, Житомир, Украина
Г. Тун, студ.,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

ОСАДОЧНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-ВИНИЛПИРИДИНА СО СТИРОЛОМ

Описано определение реального состава сополимеров 4-винилпиридина со стиролом, образующихся в условиях осадоной сополимеризации в CCl_4 . Для этого была проведена сополимеризация 4-винилпиридина со стиролом в разных соотношениях. Состав полученных сополимеров определяли по данным 1H ЯМР-спектроскопии. Выполнено сравнение реального состава сополимеров с рассчитанным теоретически. Определено, что сополимеры 4-винилпиридина со стиролом, полученные методом осадоной сополимеризации в CCl_4 , обогащены звеньями 4-винилпиридина. Обнаружено, что при исходном мольном содержании стирола, превышающем 0,85, невозможно синтезировать сополимеры 4-винилпиридин:стирол в CCl_4 указанным методом.

Ключевые слова: 4-винилпиридин, стирол, сополимеризация.

O. Nikolaeva, PhD,
avealokin.anel@gmail.com,
L. Vretik, Dr. Sci.,
E. Yanovska, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine,
O. Kondratenko,
Zhytomyr Ivan Franko State University, Ukraine,
G. Tun, Student,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

PRECIPITATION COPOLYMERIZATION OF 4-VINYLPYRIDINE AND STYRENE

The determination of the copolymers of 4-vinylpyridine with styrene copolymers real composition, formed under the conditions of precipitation copolymerization in CCl_4 , is described. For this, 4-vinylpyridine with styrene was copolymerized in different ratios. The composition of the obtained copolymers was determined according to 1H NMR spectroscopy. A comparison of the real copolymers composition with the theoretically calculated ones was performed as well. The copolymerization of styrene with 4-vinylpyridine was carried out in sealed ampoules in argon medium. Solutions of a concentration of 1.02 mol/l in CCl_4 were prepared. The initiator azobisisobutyronitrile in the amount of 0.00106 mol/l was added. The copolymerization was carried out in a thermostat C1823 at $T = 75 \pm 0.5^\circ C$. The copolymerization time was 3 hours. The original ratio of monomers (4-vinylpyridine:styrene) = 6:1; 5:1; 4:1; 3:1; 2:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6. The composition of the obtained copolymers was determined according to 1H NMR spectroscopy. It was determined that copolymers of 4-vinylpyridine with styrene obtained by precipitation copolymerization in CCl_4 were enriched by 4-vinylpyridine bonds. On the contrary, the calculation of the instant composition of the copolymers according to the literature shows that under the conditions of classical copolymerization in 4-vinylpyridine solution is less active than styrene. We calculated the theoretical relative constants of copolymerization of styrene with 4-vinylpyridine: $r_1 = 1.97$; $r_2 = 0.93$. Therefore, under the conditions of classical copolymerization in solution 4-vinylpyridine is less active than styrene ($r_2 < r_1$). It was also found out that for the original molar content of styrene if it is greater than 0,85, it is not possible to synthesize by means of precipitation polymerization into CCl_4 the copolymers of 4-vinylpyridine:styrene.

Keywords: 4-vinylpyridine, styrene, copolymerization.

Наукове видання



ВІСНИК КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ХІМІЯ

Випуск 1(56)

Статті подано в авторській редакції

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"

Responsibility for the opinions given, statements made, accuracy of the quotations, economical and statistical data, terminology, proper names and other information rests with the authors. The Editorial Board reserves the right to shorten and edit the submitted materials. Manuscripts will not be returned.

Автори опублікованих матеріалів несуть повну відповідальність за підбір, точність наведених фактів, цитат, економіко-статистичних даних, власних імен та інших відомостей. Редколегія залишає за собою право скорочувати та редагувати подані матеріали. Рукописи та електронні носії не повертаються.



Формат 60x84^{1/8}. Ум. друк. арк. 5,23. Наклад 300. Зам. № 219-9567.
Вид. № X1. Гарнітура Arial. Папір офсетний. Друк офсетний.
Підписано до друку 04.12.19

Видавець і виготовлювач
ВПЦ "Київський університет"
Б-р Тараса Шевченка 14, м. Київ, 01030
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 72; тел./факс (38044) 239 31 28
e-mail: vpc_div.chief@univ.net.ua; redaktor@univ.net.ua
<http://vpc.univ.kiev.ua>
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02