
ЗМІСТ

Струтинська Н., Співак А., Кузьмін Р., Слободяник М. Синтез, дослідження та провідні властивості фаз алюодитового типу.....	6
Климишина К., Тереміленко К., Струтинська Н., Слободяник М. Роль комбінованих сольових розплавів у синтезі подвійного ортофосфату натрію-церію(III)	9
Неділько С., Дзязько О., Войтенко Т., Зеленько М., Фесич І., Іванов О. Тверді розчини заміщення купрату неодиму субмікронної дисперсності.....	13
Стругацька М., Олишевець І., Дьяконенко В., Овчинніков В., Шишкіна С., Амірханов В. Структурні та спектральні дослідження різнолігандного катіонного комплексу лантану [La(L) ₂ bipy ₂]BPh ₄ із лігандом карбациламідфосфатного (КАФ) типу та α,α'-дипіридилем	15
Хоменко Д., Дорошук Р., Одарич І., Распертова І., Лампека Р. Каталітична активність біядерного комплексу міді(II) на основі 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1Н-(1,2,4)-триазол-3-іл)-піридину в реакціях окиснення катехолів.....	19
Кловак В., Нечпай Л., Лелюшок С., Куліченко С. Флуоресцентні характеристики розчинів флуоресцеїну та еозину Н у водно-міцелярних середовищах ПАР	23
Старова В. Аналіз аміних затверджувачів клею методом рН-метричного титрування в середовищі міцел додецилсульфату натрію.....	27
Макаренко Т., Линник Р., Малишева М., Муха Ю., Вітюк Н., Севериновська О., Єременко Г. Трансформація триптофану в реакції з тетрахлорауратною кислотою	30
Котова Н., Усенко Н., Головата Н. Особливості взаємодії компонентів у рідких сплавах потрійних систем Al-Ge-3d-Me (Me=Mn, Fe, Ni, Cu)	34
Матушко І., Олексенко Л., Максимович Н., Сколяр Г., Роїк О., Федоренко Г., Луценко Л., Ріпко О. Газочутливі напівпровідникові наноматеріали для створення сенсорів водню.....	40
Єгорова Т., Барнич Б., Войтенко З. Реакція піридо[2,1-а]ізоіндолу з (R)- та (S)- N-α-метилбензилмалеїнімідами.....	44
Шемеген Р., Хиля О., Воловенко Ю. Реакції 2-гетарил-2-(дигідрофуран-2(3H)-іліден)ацетонітрilів з ароматичними амінами.....	47
Ткачук В., Любчук Т., Ткачук Т., Гордієнко О. Розробка ефективного методу синтезу 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойної кислоти	51
Ямпольська Г., Харченко С., Козицький А., Кирильчук А., Войтенко З., Григоренко О. Синтез 1,2,3-триазоловмісного макроциклу з використанням реакції клік-хімії й аналіз його планарної хіральності за допомогою ЯМР і розрахунків DFT	55
Крупка О., Смокал В., Харченко О., Дерковська-Зеленська Б. Оптичні та фотохімічні властивості полімерів на основі 2-(4-метакрилоксистирил)хіноліну	61
Штоквиш О., Коваль Л., Дьяконенко В., Пехньо В. Будова комплексу цинку з циклогексилацетатацетатом.....	66
Сумарокова Г., Линник Р., <u>Запорожець О.</u>, Зінько Л. Визначення ортофосфату у водах методом твердофазної хемілюмінесценції.....	70

CONTENTS

Strutynska N., Spivak A., Kuzmin R., Slobodyanik M. Synthesis, investigation and conductive properties of alluaudite-related phases.....	6
Klymyshyna K., Terebilenko K., Strutynska N., Slobodyanik M. The role of combined molten salts in sodium-cerium (III) orthophosphate crystallization	9
Nedilko S., Dzyazko O., Voitenko T., Zelenko M., Fesych I., Ivanov O. Neodymium cuprate solid solution substitutions of submicron dispersion	13
Struhatska M., Olyshevets I., Dyakonenko V., Ovchynnikov V., Shishkina S., Amirkhanov V. Structural and spectral studies of the mixed-ligand cation complex of lanthanum [La(L) ₂ bipy ₂]BPh ₄ with carbacylamidophosphate (CAPH) type ligand and 2,2'-bipyridine	15
Khomenko D., Doroschuk R., Odarych I., Raspertova I., Lampeka R. Catecholase activity of a copper(II) complex with the 2-(5-(1,2,4)triazole-1-ylmethyl-1H-(1,2,4)-triazole-3-yl)-pyridyl.....	19
Klovak V., Nechpai L., Lelyushok S., Kulichenko S. Fluorescence characteristics of fluorescein and eosin Y solutions in water-micellar surfactant media	23
Starova V. Analysis of amine hardeners for adhesive by pH-metric titration in micellar media of sodium dodecylsulfate	27
Makarenko T., Linnik R., Malysheva M., Mukha Iu., Vityuk N., Severinovskaya O., Eremenko A. Tryptofan transformation during the reaction with tetrachloroauric acid.....	30
Kotova N., Usenko N., Golovata N. Features of component interaction in liquid alloys of ternary Al-Ge-3d-Me (Me=Mn, Fe, Ni, Cu) systems	34
Matushko I., Oleksenko L., Maksymovych N., Skolyar G., Roik O., Fedorenko G., Lutsenko L., Ripko O. Gas sensitive semiconductor nanomaterials for creation of hydrogen sensors	40
Yegorova T., Barnych B., Voitenko Z. Reaction of pyrido[2,1-a]isoindole with 3 (R)- and (S)- N- α -methylbenzylmaleimide	44
Shemehen R., Khilya O., Volovenko Yu. Reaction of 2-hetaryl-2-(dihydrofuran-2(3H)-iliden)acetonitriles with aromatic amines	47
Tkachuk V., Lyubchuk T., Tkachuk T., Hordiyenko O. A development of an effective method for the synthesis of 2-(5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)benzoic acid	51
Yampolska H., Kharchenko S., Kozytskyi A., Kyrylchuk A., Voitenko Z., Grygorenko O. Synthesis of a 1,2,3-triazole-containing macrocycle based on the "click chemistry" reaction and analysis of its planar chirality using NMR and DFT calculations	55
Krupka O., Smokal V., Kharchenko O., Derkowska-Zielinska B. Optical and photochemical properties of polymers based on 2-(4-methacryoxystyryl)quinoline	61
Shtokvysh O., Koval L., Dyakonenko V., Pekhnyo V. Structure of the zinc complex with cyclohexyl acetoacetate	66
Sumarokova G., Linnik R., Zaporozhets O., Zinko L. Determination of orthophosphate in water by solid-phase chemiluminescent method.....	70

СОДЕРЖАНИЕ

Струтинская Н., Спивак А., Кузьмин Р., Слободяник Н. Синтез, исследование и проводящие свойства фаз алюодитового типа	6
Климишина К., Теребиленко К., Струтинская Н., Слободяник Н. Роль комбинированных солевых расплавов в синтезе двойного ортофосфата натрия-церия(III).....	9
Недилько С., Дзязько А., Войтенко Т., Зеленко Н., Фесич И., Иванов А. Твердые растворы замещения купрата неодима субмикронной дисперсности	13
Стругацкая М., Олишевец И., Дьяконенко В., Овчинников В., Шишкина С., Амирханов В. Структурные и спектральные исследования разнолигандного катионного комплекса лантана $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ с лигандом карбациламидофосфатного (КАФ) типа и α,α' -дипиридилем	15
Хоменко Д., Дорошук Р., Одарыч И., Распертова И., Лампека Р. Каталитическая активность биядерного комплекса меди(II) на основе 2-(5-(1,2,4)триазол-1-илметил-1н-(1,2,4)-триазол-3-ил)-пиридина в реакциях окисления катехолов	19
Кловак В., Нечпай Л., Лелюшок С., Куличенко С. Флуоресцентные характеристики растворов флуоресцеина и эозина Н в водно-мицеллярных средах ПАВ	23
Старова В. Анализ аминных отвердителей клея методом рН-метрического титрования в среде мицелл додецилсульфата натрия	27
Макаренко Т., Линник Р., Малышева М., Муха Ю., Витюк Н., Севериновская О., Еременко А. Трансформация триптофана в реакции с тетрахлорауратной кислотой.....	30
Котова Н., Усенко Н., Головатая Н. Особенности взаимодействия компонентов в жидких сплавах тройных систем Al-Ge-3d-Me (Me=Mn, Fe, Ni, Cu)	34
Матушко И., Олексенко Л., Максимович Н., Сколяр Г., Роик А., Федоренко Г., Луценко Л., Рипко А. Газочувствительные полупроводниковые наноматериалы для создания сенсоров водорода	40
Егорова Т., Барнич Б., Войтенко З. Реакция пиридо[2,1-а]изоиндола с (R)- и (S)- N- α -метилбензилмалеинимидами.....	44
Шемеген Р., Хиля О., Воловенко Ю. Реакции 2-гетарил-2-(дигидрофуран-2(3H)-илиден)ацетонитрилов с ароматическими аминами.....	47
Ткачук В., Любчук Т., Ткачук Т., Гордиенко О. Разработка эффективного метода синтеза 2-(5-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-оксадиазол-3-ил)бензойной кислоты	51
Ямпольская А., Харченко С., Козицкий А., Кирильчук А., Войтенко З., Григоренко А. Синтез 1,2,3-триазолсодержащего макроцикла с использованием реакции клик-химии и анализ его планарной хиральности с помощью ЯМР и расчетов DFT	55
Крупка О., Смокал В., Харченко О., Дерковська-Зеленська Б. Оптические и фотохимические свойства полимеров на основе 2-(4-метакрилоксистирил)хинолина	61
Штоквиш О., Коваль Л., Дьяконенко В., Пехньо В. Строение комплекса цинка с циклогексилацетоацетатом	66
Сумарокова Г., Линник Р., <u>Запорожец О.</u>, Зинько Л. Определение ортофосфата в водах методом твердофазной хемилюминесценции.....	70

Н. Струтинська, д-р хім. наук
e-mail: Strutynska_N@bigmir.net;

А. Співак, студ.;

Р. Кузьмін, пров. інж.;

М. Слободяник, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ АЛЮОДИТОВОГО ТИПУ

Складнооксидні фосфати $\text{Na}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{1.75}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ і $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{1.75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, що належать до алюодитового структурного типу (моноклінна сингонія, просторова група C2/c) було синтезовано методом розплавного синтезу з подальшим відпалом гомогенних стекол за температури 600 °С. Одержані фази охарактеризовано методами порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Проаналізовано вплив часткового заміщення катіонів натрію катіонами літію в матриці фосфату $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, а також зменшення кількості катіонів натрію для фаз складу $\text{Na}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ і $\text{Na}_{1.75}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$, на провідні властивості сполук. Встановлено, що збільшення кількості катіонів натрію в каналах алюодитової структури призводить до підвищення питомої провідності на порядок (для $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ за температури 550 °С $\sigma = 0,15 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$). Синтезовані фази можуть бути використані під час розробки матеріалів із провідними властивостями.

Ключові слова: розплавний метод синтезу, алюодит, імпедансна спектроскопія.

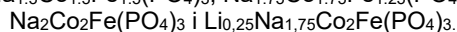
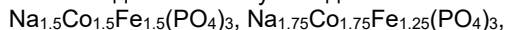
Вступ. Складнооксидні фосфати алюодитового структурного типу (моноклінна сингонія, просторова група C2/c) мають перспективи практичного використання завдяки наявності в них цілого спектру корисних функціональних властивостей – електрофізичних, каталітичних, магнітних та ін. [1–6]. У роботі [7] наведені результати електрохімічного тестування фосфату $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ вказують на перспективи його використання як катодного матеріалу для натрій-іонних батарей.

Кристалічний каркас фосфатів алюодитового структурного типу $\text{X}(1)\text{X}(2)\text{M}(1)\text{M}(2)_2(\text{PO}_4)_3$ побудований із MO_6 -октаєдрів і PO_4 -тетраєдрів, а катіони-компенсатори заряду аніонної підґратки $\text{X}(1)$ і $\text{X}(2)$ заселяють два типи кристаллографічних позицій, розміщених у каналах структури. Зазвичай, у природних сполуках ці позиції заселяють атоми Натрію чи Кальцію. Позиції $\text{M}(1)$ і $\text{M}(2)$ – це каркасоформуєчі та в різних випадках заселені атомами Кобальту, Нікелю, Мангану (II), Феруму (II або III) або комбінацією Феруму(II) і Феруму(III). Одними зі шляхів впливу на властивості складних фосфатів, зокрема й алюодитового структурного типу, є хімічне модифікування кристалічної структури, а також гранулометричного складу кераміки.

Натепер на шляху розробки ефективних функціональних матеріалів на основі зазначених фаз необхідним є з'ясування можливостей реалізації хімічного модифікування структури та встановлення кореляцій між ступенем і різними типами ізо- та гетероалентного заміщення в матриці на провідні властивості кераміки.

У представленій роботі досліджено можливості реалізації різних типів часткового заміщення атомів як у каркасоформуючих позиціях (збільшення кількості феруму), так і в порожнинних (заміщення катіонів натрію катіонами літію) у вихідній матриці $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

Матеріали й методи досліджень. Метод розплавного синтезу застосований для одержання складних фосфатів алюодитового типу складів:



Методика експерименту передбачала одержання гомогенних розплавів заданого співвідношення елементів. Для цього ретельно перетерті вихідні компоненти: Na_2CO_3 ("ч"), Fe_2O_3 ("х.ч."), CoO ("ч"), Li_2CO_3 ("ч"), H_3PO_4 ("х.ч."). поміщали в платинових тиглях у муфельну піч, нагріту до 1000 °С, для плавлення з подальшим їхнім витриманням в ізотермічних умовах протягом 2 год для гомогенізації. Отриманий гомогенний розплав швидко заморожували шляхом його виливання на мідний лист. У подальшому одержане скло нагрівали до 600 °С за 2 год і витримували в ізотермічних умовах протягом 2 год для його рекристалізації. Унаслідок цього одержано

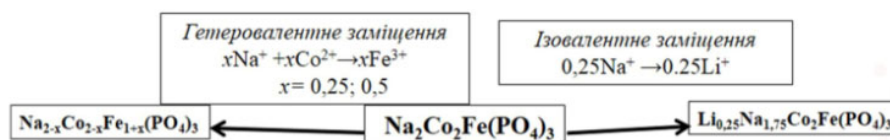
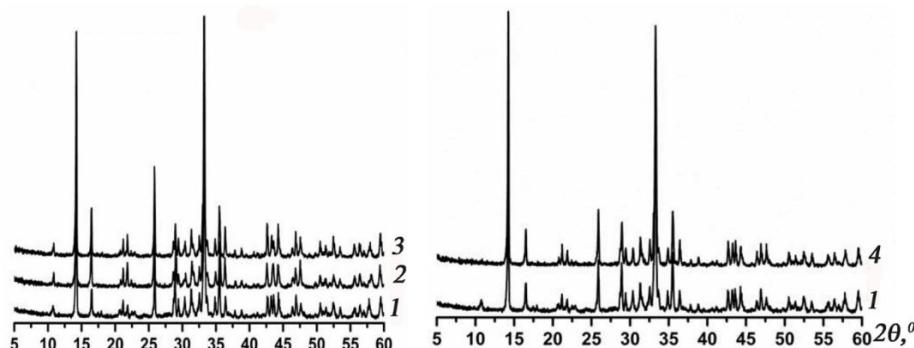
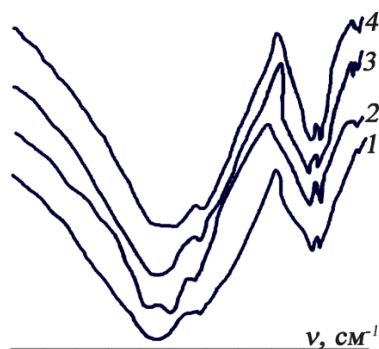
скло-керамічні зразки, які аналізували та досліджували їхні провідні властивості.

Фазовий склад отриманих зразків встановлювали за допомогою методу порошкової рентгенографії. Дифрактограми записано з використанням порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$; $2\theta = 5,0\text{--}90,0^\circ$). Тип аніона у складі фосфатів підтверджено з використанням методу ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри зареєстровано на спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX для зразків запресованих у таблетки з KBr у діапазоні $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Вимірювання електрофізичних властивостей проводили методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот ν від 30 до 10^7 Гц і температур $150\text{--}600^\circ\text{C}$. Застосовувався модифікований метод безпосереднього осцилографування кривих синусоїдальної напруги ("Oscilloscopic methods for direct measurement" [8]), за допомогою якого визначалися величини модулю імпеданса – $|Z|$ і фазового зсуву – ϕ . Величини питомої електропровідності на постійному струмі σ_{dc} визначалися шляхом аналізу імпедансних спектрів – кривих Найквіста.

Результати й обговорення. Досліджено особливості формування фаз в умовах реалізації різних типів (ізо- та гетероалентного) заміщення у вихідній матриці $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ алюодитового типу: катіонів натрію чи кобальту (рис. 1).

За даними порошкової рентгенографії для всіх відпалених за 600 °С зразків встановлено утворення монофазних фосфатів, що належать до моноклінної сингонії, просторової групи C2/c, що вказує на їхню приналежність до алюодитового сімейства сполук (рис. 2). Розрахунок параметрів комірок для синтезованих фаз показав тенденцію до їхнього зменшення по мірі зменшення кількості катіонів натрію для твердих розчинів $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$ для $x = 0,5$ і $0,25$ порівняно з відповідними для вихідної матриці $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$: $a = 11,7589(2) \text{ \AA}$, $b = 12,4534(2) \text{ \AA}$, $c = 6,4412(5) \text{ \AA}$ та $\beta = 113,909(1)^\circ$. У випадку фосфату $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{1.75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ розраховані параметри комірки: $a = 11,7572(3) \text{ \AA}$, $b = 12,4528(4) \text{ \AA}$, $c = 6,4416(2) \text{ \AA}$ та $\beta = 113,911(1)^\circ$ є також дещо меншими порівняно з вихідним $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, що корелює з частковим заміщенням катіонів натрію меншими за розмірами катіонами літію.

Про присутність ортофосфатного типу аніону у складі синтезованих фаз свідчать коливальні моди в їхніх ІЧ-спектрах: частотний діапазон $900\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, що належать симетричним та асиметричним валентним коливанням фосфатного тетраедру та відповідні їхні деформаційні коливання в діапазоні $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3).

Рис. 1. Принципи досліджених типів заміщення у вихідній матриці $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ Рис. 2. Порошкові рентгенограми синтезованих фосфатів: $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (криві 1), $\text{Na}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (крива 2), $\text{Na}_{1,75}\text{Co}_{1,75}\text{Fe}_{1,25}(\text{PO}_4)_3$ (крива 3) і $\text{Li}_{0,25}\text{Na}_{1,75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (крива 4) (моноклинна сингонія, пр. гр. C2/c)Рис. 3. ІЧ-спектри синтезованих фосфатів $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (крива 1), $\text{Na}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (крива 2), $\text{Na}_{1,75}\text{Co}_{1,75}\text{Fe}_{1,25}(\text{PO}_4)_3$ (крива 3) і $\text{Li}_{0,25}\text{Na}_{1,75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (крива 4)

Отже, одержані результати характеристики синтезованих фаз вказують на формування складних фосфатів алюодитового структурного типу в умовах відпалення стехіометричних стекол. Для синтезованих фосфатів досліджено провідні властивості з метою встановлення кореляції між їхнім складом і властивостями.

Для дослідження провідних властивостей було застосовано метод імпедансної спектроскопії. На основі вимірювань величин активних опорів R_{own} і геометричних параметрів дослідженого зразку (L – товщина, S – площа) розраховано значення питомої електропровідності ($\sigma = L/(S \cdot R_{\text{own}})$) для фосфатів: $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0,5$ і $0,25$) і $\text{Li}_{0,25}\text{Na}_{1,75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ у діапазоні температур 120 – 600 °C. Одержані результати наведено на рис. 4. Із графіків залежності питомої провідності від оберненої температури для фосфатів $\text{Na}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ і $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ встановлено тенденцію зростання провідності по мірі збільшення температури, водночас як для фосфату $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, що містить більше носіїв заряду (катіонів натрію) за температури 550 °C провідність є на порядок вищою та становить $0,15 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (табл. 1).

Дещо відмінними виявилися результати, одержані у процесі дослідження фосфату $\text{Na}_{1,75}\text{Co}_{1,75}\text{Fe}_{1,25}(\text{PO}_4)_3$, відмінністю у складі якого щодо вихідної матриці $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ є незначне зменшення кількості носіїв заряду – катіонів натрію та появи еквівалентної кількості

вакансій. Як було встановлено, таке несуттєве модифікування призводить до пониження провідності на порядок (табл. 1). Відмінним також виявився характер кривої залежності питомої провідності від оберненої температури (рис. 4б): зростання температури до 170 °C спричиняло незначне збільшення провідності після чого її різке зменшення в температурному інтервалі 190 – 250 °C і подальше підвищення σ зі збільшення температури (рис. 4б). Однак, значення провідності за температури 550 °C є практично таким самим як і для фосфату $\text{Na}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (табл. 1). Наявність екстремуму на кривій слід пов'язувати із внеском у загальну провідність двох складових як результату руху катіонів натрію, так і вакансій. У випадку $\text{Na}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ кількість останніх суттєво збільшується, тому, імовірно, значної різниці у внесок обох складових уже не відмічається, хоча загальна провідність не змінюється.

Таблиця 1
Питома провідність синтезованих фосфатів за температури 550 °C

Фосфат	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
$\text{Na}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	0,013
$\text{Na}_{1,75}\text{Co}_{1,75}\text{Fe}_{1,25}(\text{PO}_4)_3$	0,011
$\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$	0,15

Подібний характер температурної залежності питомої провідності із присутністю мінімуму зафіксовано і у випадку фосфату $\text{Li}_{0,25}\text{Na}_{1,75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (рис. 4г). Різке зменшення провідності в температурному інтервалі 550 – 590 °C зумовлене внеском двох складових, лише в цьому випадку – це рух катіонів двох типів із різною "рухливістю" – катіонів натрію й літію. Водночас значення питомої провідності для $\text{Li}_{0,25}\text{Na}_{1,75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ становить $0,095 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ і є близьким до відповідного значення для вихідної матриці $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($0,15 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) (рис. 4в і 4г). Що вказує на незначний вплив присутності "легких" катіонів літію на загальну провідність фази, однак дещо змінюється її характер.

Отже, одержані результати дослідження провідних властивостей синтезованих фосфатів $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$, (де $x = 0,5, 0,25$) і $\text{Li}_{0,25}\text{Na}_{1,75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ свідчать, що провідність фаз алюодитового структурного типу визначається кількістю катіонів натрію в каналах структури.

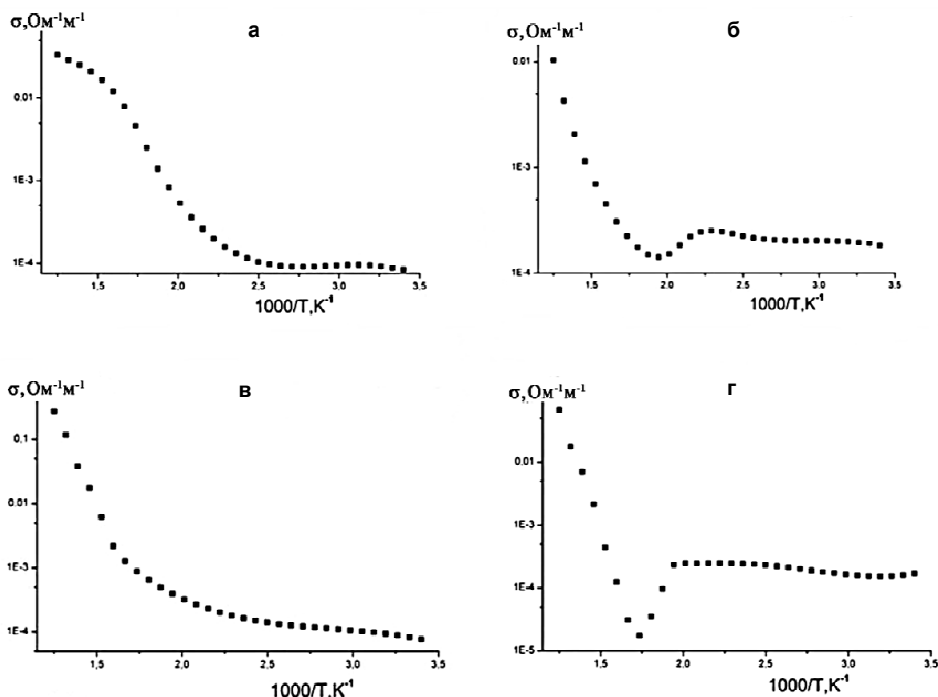


Рис. 4. Температурні залежності питомої електропровідності для синтезованих фосфатів $\text{Na}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Na}_{1.75}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ (б), $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (в) і $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{1.75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ (г)

Висновки. За даними порошкової рентгенографії встановлено, що у процесі відпалення зразків стехіометричних складів: $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$ (де $x = 0,5, 0,25$) і $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{1.75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ за температури 600°C формуються монофазні складнооксидні фосфати, що належать до алюодитового структурного типу (моноклінна сингонія, просторова група C2/c). Детальний аналіз одержаних результатів виявив, що провідність складних фосфатів алюодитового типу визначається рухом катіонів лужного металу і зменшується зі зменшенням їхньої кількості в каналах структури. У випадку присутності різних типів носіїв заряду відмічено незначне зменшення провідності з підвищенням температури, що може зумовлюватися їхнім взаємним блокуванням.

Список використаної літератури

1. Dwibedi D. Alluaudite Battery Cathodes / D. Dwibedi, P. Barpanda, A. Yamada // Small Methods. – 2020. – V. 4, Is. 7. – 2000051.
2. Dwibedi D. Alluaudite $\text{NaCoFe}_2(\text{PO}_4)_3$ as a 2.9 V Cathode for Sodium-Ion Batteries Exhibiting Bifunctional Electrocatalytic Activity / D. Dwibedi, R. Gond, P. Barpanda // Chemistry of Materials. – 2019. – V. 31, Is. 18. – P. 7501–7509.
3. Kacimi M. Structural features of $\text{AgCaCdMg}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{AgCd}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_3$, two new compounds with the alluaudite-type structure, and their catalytic activity in butan-2-ol conversion / M. Kacimi, M. Ziyad, F. Hatert // Materials Research Bulletin. – 2005. – V. 40, Is. 4. – P. 682–693.
4. Synthesis and Structural, Electrical, and Magnetic Properties of New Iron-Aluminum Alluaudite Phases $\beta\text{-Na}_2\text{Ni}_2\text{M}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Fe}$ and Al) / D. Harbaoui, M. M. S. Sanad, C. Rossignol, K. Hili El, N. Amdouni, S. Obbade // Inorganic Chemistry. – 2017. – V. 56, Is. 21. – P. 13051–13061.

N. Strutyńska, Dr. Sci.,
Strutyńska_N@bigmir.net,
A. Spivak, stud.,
R. Kuzmin, senior Eng.,
M. Slobodyanik, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

5. Liu D. Synthesis, Crystal Structure, and Electrochemical Properties of Alluaudite $\text{Na}_{1.702}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ as a Sodium-Ion Battery Cathode / D. Liu, G. T. R. Palmore // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – V. 5, Is. 7. – P. 5766–5771.
6. Crystal structures and magnetic properties of iron (III)-based phosphates: $\text{Na}_4\text{NiFe}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ / R. Essehli, B. El. Bali, S. Benmokhtar, K. Bouzianec, B. Manound, M. A. Abdalslame, H. Ehrenberg // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509, Is. 4. – P. 1163–1171.
7. Alluaudite $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ as an electroactive material for sodium ion batteries / R. Essehli, I. Belharouak, H. Ben Yahia, K. Maher, A. Abouimrane, B. Orayech, S. Calder, X. L. Zhou, Z. Zhou, Y.-K. Sun // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44, Is. 17. – P. 7881–7886.
8. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications / E. Barsoukov (Ed.), J. R. Macdonald (Ed.). – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

References

1. Dwibedi D., Barpanda P., Yamada A. Small Methods, 2020, 4(7), 2000051.
2. Dwibedi D., Gond R., Barpanda P. Chem. Mater., 2019, 31(18), 7501–7509.
3. Kacimi M., Ziyad M., Hatert F. Mater. Res. Bull., 2005, 40(4), 682–693.
4. Harbaoui D., Sanad M. M. S., Rossignol C., Hili El K., Amdouni N., Obbade S. Inorg. Chem., 2017, 56(21), 13051–13061.
5. Liu D., Palmore G.T.R. ACS Sustain. Chem. Eng., 2017, 5, 5766–5771.
6. Essehli R., Bali B.El., Benmokhtar S., Bouzianec K., Manound B., Abdalslame M. A., Ehrenberg H. J. Alloys Compd., 2011, 509, 1163–1171.
7. Essehli R., Belharouak I., Ben Yahia H., Maher K., Abouimrane A., Orayech B., Calder S., Zhou X. L., Zhou Z., Sun Y.-K. Dalton Trans., 2015, 44, 7881–7886.
8. Barsoukov E. (Ed.), Macdonald J.R. (Ed.) Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

Надійшла до редакції 14.05.2020

SYNTHESIS, INVESTIGATION AND CONDUCTIVE PROPERTIES OF ALLUAUDITE-RELATED PHASES

Complex oxide phosphates $\text{Na}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{1.75}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{1.75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, belonging to the alluaudite structural type (monoclinic system, space group C2/c) were synthesized by the melting method with further annealing of the homogenous glasses at a temperature 600°C . According to powder X-ray diffraction data the partial substitution of sodium cations by lithium cations in the initial phosphate matrix $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ led to decreasing of lattice parameters for $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{1.75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($a = 11.7572(3)$ Å, $b = 12.4528(4)$ Å, $c = 6.4416(2)$ Å and $\beta = 113.911(1)^\circ$). The FTIR-spectroscopy results confirmed the presence of PO_4 -tetrahedra in the composition of prepared phases. Modes in the regions of $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ and $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ were assigned to symmetric and asymmetric stretching vibrations of phosphate tetrahedron in the alluaudite-type structure, respectively. The effect of partial substitution of sodium cations by lithium cations in the phosphate matrix $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ as well as the decrease of sodium cations amounts in the alluaudite-related structure for the phases of $\text{Na}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_{1.75}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ on the conductive properties of compounds were analyzed. It was found that increasing of sodium cations amount in the channels of the alluaudite-related structure leads to an increase of the specific conductivity from $0.011\text{ Ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$ for

$\text{Na}_{1.75}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ to $0.15 \text{ Om}^{-1}\text{m}^{-1}$ for $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ at a temperature of 550°C . It was also found that partial substitution of sodium cations by lithium cations in the initial phosphate matrix $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ no significant influence on conductivity of phase $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{1.75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ ($\sigma = 0.095 \text{ Om}^{-1}\text{m}^{-1}$ at a temperature of 550°C). In the case of phosphates $\text{Na}_{1.75}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{1.75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ decreasing of conductive properties in the temperature ranges $190\text{--}250^\circ\text{C}$ and $550\text{--}590^\circ\text{C}$, respectively are caused by contribution of different components in general conductivity. The synthesized phases can be used in the development of materials with conductive properties.

Keywords: melting method, alluaudite, impedance spectroscopy.

Н. Струтинська, д-р хим. наук,

Strutynska_N@bigmir.net

А. Спивак, студ.,

Р. Кузьмин, инж.,

Н. Слободяник, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Украины,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ФАЗ АЛЮОДИТОВОГО ТИПА

Сложноокисидные фосфаты $\text{Na}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{1.75}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{1.75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, которые принадлежат к алюодитовому структурному типу (моноклинная сингония, пространственная группа $C2/c$), были синтезированы методом расплавленного синтеза с последующим отжигом гомогенных стекол при температуре 600°C . Полученные фазы охарактеризованы методами порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии. Проанализировано влияние частичного замещения катионов натрия катионами лития в матрице фосфата $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, а также уменьшение количества катионов натрия для фаз составов $\text{Na}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{1.75}\text{Co}_{1.75}\text{Fe}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ на электропроводящие свойства соединений. Установлено, что увеличение количества катионов натрия в каналах алюодитовой структуры приводит к повышению удельной проводимости на порядок (для $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ $\sigma = 0,15 \text{ Om}^{-1}\text{m}^{-1}$ при температуре 550°C). Синтезированные фазы могут быть использованы при разработке материалов с проводящими свойствами.

Ключевые слова: расплавленный метод синтеза, алюодит, импедансная спектроскопия.

УДК 546.655.3 + 546.185

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).2](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).2)

К. Климишина, студ.,

katherineklm11@gmail.com,

К. Терещенко, канд. хим. наук,

Н. Струтинська, д-р хим. наук,

М. Слободяник, д-р хим. наук, чл.-кор. НАН України,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

РОЛЬ КОМБІНОВАНИХ СОЛЮВІХ РОЗПЛАВІВ У СИНТЕЗІ ПОДВІЙНОГО ОРТОФОСФАТУ НАТРІЮ-ЦЕРІЮ(III)

Встановлено оптимальні умови кристалізації в умовах синтезу з розчинів у розплавах подвійного ортофосфату натрію-церію(III) із комбінованих розплавлених солей, що містять натрій фторид або натрій молібдат як інертний розчинник. Фазовий склад одержаних сполук встановлено ІЧ спектроскопією та рентгенофазовим аналізом. Показано, що ключову роль у формуванні цільової сполуки відіграє співвідношення Na/P , водночас у випадку фторидних систем оптимальним є значення $\text{Na/P} = 1,67$ за вмісту NaF 30–45 % мол., а для молібдатних – $\text{Na/P} > 4,00$ за вмісту MoO_3 25–36 % мол. У досліджених концентраційних межах використані розплави відігравали деполімеризуючу роль щодо фосфатних ланцюгів у розплаві, водночас ефективно зменшували час взаємодії й температуру гомогенізації вихідного розплаву. Запропонований підхід до одержання $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ дозволяє розширити температурний діапазон його формування та здійснити рівномірне його легування люмінесцентними активаторами для модифікації його характеристичного спектру до потреб сучасних світлодіодів.

Ключові слова: церій, кристалізація, подвійний ортофосфат, розплав.

Вступ. Каркасні подвійні фосфати мають значний потенціал застосування у різних сферах науки й техніки та привертають до себе значну увагу завдяки структурному різноманіттю та ряду фазових переходів [1, 2]. Особливе місце серед таких сполук посідають складноокисидні матриці із загальною формулою $\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_2$ (де M' – лужний метал, а M'' – рідкісноземельний метал) завдяки ізолюваності кисневих поліедрів, що входять до їхнього складу, високій хімічній і термічній стійкості, що обумовлює широке коло їх застосувань. Наприклад, полікристалічний $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ розглядається як матриця для промислового процесу вилучення рідкісноземельних металів із розплавів фосфатних солей, що утворюються під час переробки та збагачення руд [1]. Склокераміка на його основі є привабливим кандидатом для іммобілізації відходів радіонуклідів, що утворюються на стадії термічної обробки та відновлення радіоактивних уранових і транс-уранових елементів із відпрацьованого палива водних реакторів під тиском [2].

Дослідження умов синтезу, легування та властивостей таких фосфатів тісно пов'язане з пошуком нових оптичних матеріалів. Так, похідні $\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_2$, де M' – Na, K; M'' – La, Gd, Nd, Ce, що леговані іонами європію(III) і тербію(III), є перспективними кандидатами для оптимізації складу світлодіодів у плазменних панелях дисплеїв [3].

Натепер фосфати церію, леговані іонами тербію(III), знайшли застосування як випромінювачі зеленого світла

в люмінесцентних лампах [4], причому є дані стосовно оптичних характеристик як монокристалів, так і скла, керамік і склокераміки [5].

Показано, що метод синтезу досить сильно впливає не лише на розмір кристалітів і морфологію зерен, але й визначає локальну симетрію оточення центрів світіння й кількість дефектів, які у свою чергу, впливають на спектральні властивості отриманих порошків, керамік і монокристалів [6].

Зазвичай, синтез подвійних фосфатів $\text{Na}_3\text{M}''(\text{PO}_4)_2$ (M'' – La–Tb) проводять в умовах твердофазної взаємодії [6], гідротермального синтезу [7] і методом Печіні [8]. На противагу, використання фосфатних розплавів для одержання кристалічних фаз такого складу обмежується впливом домішок більш термічно стійкого $\text{M}''\text{PO}_4$ [1], а у випадку церій-вмісних розплавів високою стабільністю кубічної модифікації CeO_2 . Новий виток у дослідженні розплавних методів одержання подвійних фосфатів почався із застосування натрій дифосфату [9, 10], завдяки якому вдалося реалізувати рівномірне легування $\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ люмінесцентними активаторами. Для широкого впровадження такої технології в керованому синтезі люмінофорів необхідним є зниження робочих температур синтезу шляхом введення додаткових інертних флюїсів з обов'язковим встановленням їхньої ролі та впливу на результати кристалізації таких бінарних розплавів.

Метою представленої роботи є підбір оптимальних умов одержання подвійного фосфату $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$

із комбінованих сольових розплавів, що містять окрім фосфатної компоненти додатковий флюс. Для реалізації поставленої задачі було обрано солі NaF, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та Na_2MoO_4 , як додаткові компоненти в реакції кристалізації подвійних фосфатів.

Матеріали й методика досліджень. Процеси спонтанної кристалізації вивчалися для розплавів:

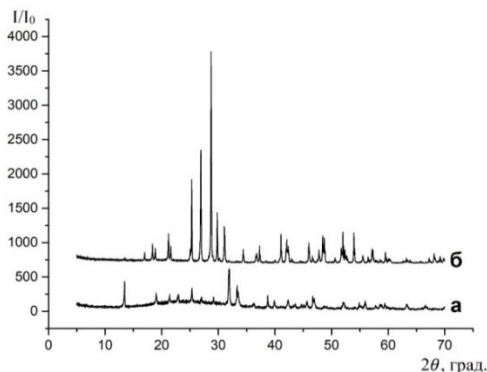
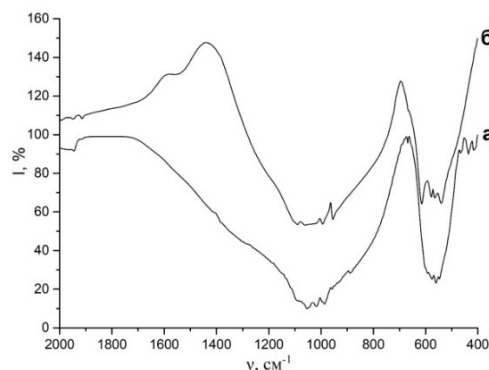
а) $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ та б) $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$, що містили 10 % мол. CeF_3 , кількісний склад яких наведено в табл. 1. Як вихідні речовини використовували NaF (х. ч.), NaH_2PO_4 (ч. д. а.), CeF_3 (ч. д. а.), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), Na_2CO_3 (ч. д. а.) і MoO_3 (ч. д. а.).

Таблиця 1

Співвідношення вихідних розчин-розплавів систем а) $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ та б) $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$, що містять 10 % мол. CeF_3 та отриманих кристалічних фаз, де "—" означає, що цей реактив у конкретному випадку не використовувався

Склад вихідного розплаву, % мол.				Na/P	Кристалічні фази
NaF	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃		
а) NaF – Na ₂ O – P ₂ O ₅					
60,0	15,0	15,0	–	1,0	склоутворення
50,0	20,0	20,0	–	1,0	CePO ₄
45,0	22,5	22,5	–	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
40,0	25,0	25,0	–	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
35,0	27,5	27,5	–	1,0	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
30,0	30,0	30,0	–	1,0	CePO ₄
25,0	32,5	32,5	–	1,0	CePO ₄
20,0	35,0	35,0	–	1,0	CePO ₄
45,0	28,1	16,9	–	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
30,0	37,5	22,5	–	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
18,0	45,0	27,0	–	1,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
б) NaF – Na ₂ O – P ₂ O ₅ – MoO ₃					
–	47,3	6,8	36,0	7,00	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
–	49,5	13,5	27,0	3,67	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	51,8	20,3	18,0	2,56	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	54,2	27,6	8,2	1,96	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	55,0	30,0	5,0	1,83	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄
–	50,9	11,9	27,2	4,29	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
–	51,4	12,9	25,7	4,00	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂
–	52,3	14,5	23,2	3,60	Na ₃ Ce(PO ₄) ₂ + CePO ₄

Суміш вихідних компонентів, склад яких наведено в табл. 1 витримували в печі за 1000 °С протягом 30 хв і вносили розраховану кількість церій(III) фториду у процесі постійного перемішування. Одержаний розплав витримували в ізотермічних умовах протягом двох годин та охолоджували до 700 °С зі швидкістю 70 град/год. На завершальному етапі залишки розплаву декантувалися, а утворені кристали відмивалися від решти плав у дистильованій воді та висушувалися за температури 100 °С. Склад отриманих сполук встановлено фізико-хімічними методами. Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 у режимі відбиття від плоских зразків ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання з $\lambda = 0,154178$ нм; метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями 1 або 2°/хв; діапазон кутів 2θ від 5,0 до 90,0°; графітовий монохроматор перед лічильником) (рис. 1). Інфрачервоні спектри (ІЧ-спектри) одержаних сполук записано на спектрометрі Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR у діапазоні частот 400–4000 cm^{-1} для зразків, що були запресовані в диски з KBr (рис. 2).

Рис. 1. Дифрактограми сполук: а) $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ та б) CePO_4 Рис. 2. ІЧ-спектри: а) $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ і б) CePO_4

Результати досліджень і їхнє обговорення. Для дослідження взаємодії в розплавах, що містять іони церію(III), було обрано сольові системи на основі фосфатів, фторидів і молібдатів. Із літератури відомо [11], що у випадку ортофосфатів церію(III) з розплавів $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ кристалізація відбувається з переважним формуванням CePO_4 за співвідношень $\text{Na/P} > 1$. Водночас склад продукту не змінюється в досить широкому інтервалі співвідношень $\text{Na/P} > 1,0 - 1,8$. Така закономірність пов'язана з тим, що відповідні фосфатні розплави містять у переважній більшості метафосфатні цикли та розгалужені ланцюги, а катіони натрію та церію є компенсаторами заряду [12]. У випадку охолодження таких розплавів відбувається перегрупування відповідних складових таким чином, що кисневі поліедри Церію швидше конденсуються між собою, ніж з аніонними групами PO_4^{3-} . Таке припущення підтверджується будовою відповідного ортофосфату церію(III), де атоми Церію розташовані в додекаедричному оточенні атомів кисню так, що формують тривимірний каркас шляхом

поєднання між собою саме поліедрів CeO_8 (рис. 1). На противагу, подвійний ортофосфат церію-натрію з таких розплавів не одержується, оскільки містить ізольовані групи CeO_8 , кожен із яких оточений фосфатними тетраедрами. Наразі відомо, що оптимальними підходами до керування синтезу таких острівкових структур є вирощування кристалів із високоплавних розплавів. Так, $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ уже було одержано лише з високоплавних розплавів і за температури 1400°C [8].

Із метою оптимізації умов одержання монокристалічного подвійного фосфату $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ за більш м'яких умов і температур, було обрано дві системи: $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ і $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$. Солі NaF і Na_2MoO_4 були обрані з огляду на те, що їхня присутність у фосфатних розплавах є одним із факторів деполімеризації фосфатних тетраедрів і зниження температури плавлення відповідної шихти завдяки формуванню низькоплавких евтектик [12].

На першому етапі дослідження для встановлення ролі фторидної компоненти було обрано систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ зі співвідношенням $\text{Na/P} = 1,0$ (табл. 1), а вміст NaF варіювався в межах від 20 до 60 % мол. За високого вмісту натрій фториду – 60 % мол. – відповідні розплави схильні до склоутворення. Зі зменшенням вмісту NaF від 50 до 40 % мол. спостерігається кристалізація моноклінної модифікації CePO_4 (табл. 1), однак, уже з досягненням 45–40 % мол. з'являється домішка $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$. У чистому вигляді подвійний фосфат отримано за вмісту NaF 35 % мол. Подальше зниження вмісту натрій фториду призводить до зменшення його ролі у процесах кристалізації, і продукти взаємодії повністю відповідають результатам, одержаним для системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ [11].

Для встановлення ролі лужності комбінованих фосфатно-фторидних розплавів $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ досліджено процеси кристалізації за співвідношення $\text{Na/P} = 1,67$, що відповідає $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{NaPO}_3 = 1$ (табл. 1). Так, за вмісту натрій фториду від 30 до 60 % мол. спостерігається формування винятково $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$. Отже, під час спонтанного кристалізації із фторидних розплавів вирішальну роль відіграє співвідношення Na/P , а вплив фторидної компоненти набуває структуроутворюючої сили за вмісту NaF від 30 до 60 %.

На противагу, у молибдатних розплавах, що містили Na_2MoO_4 , зміна полів кристалізації відбувається більш плавно, завдяки можливості варіювати співвідношення Na/P у широких межах. Так, за $\text{Na/P} = 1,83-3,60$ спостерігається співкристалізація $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ і CePO_4 . Однак у процесі досягнення $\text{Na/P} = 4,00$ у складі продуктів присутній лише чистий подвійний ортофосфат. Тобто, так само як і натрій фторид, молибдат чинить деполімеризуючу дію, знижуючи в'язкість відповідного розплаву й температуру плавлення відповідної шихти. Таким чином досягається контрольована зміна полів кристалізації й реалізується більш широкий інтервал робочих температур.

Отримані сполуки $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ і CePO_4 ідентифіковані методом рентгенографії порошку, що наведено на рис. 1. ІЧ-спектри отриманих кристалічних сполук наведено на рис. 2. Для кожної з одержаних сполук виявлено ряд характеристичних смуг у діапазоні $1300-400\text{ см}^{-1}$, що відповідають ізольованим ортофосфатним тетраедрам [3, 12]. Так, уширена смуга, що складається мінімум з п'яти компонентів, $1400-850\text{ см}^{-1}$ належить до валентних коливань PO_4^{3-} -груп обох фосфатів, а смуги коливань на ділянці $600-400\text{ см}^{-1}$ належать до $\text{O}=\text{P}-\text{O}$ та $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ деформаційних коливань PO_4^{3-} -групи (табл. 2). Принциповою відмінністю між двома дослідженими каркасами є наявність двох додаткових смуг із низькою інтенсивністю за 412 і 423 см^{-1} , які характерні для інших подвійних фосфатів зі структурою глазериту.

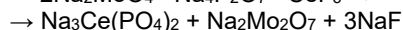
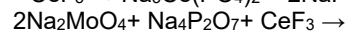
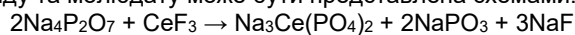
Таблиця 2

Порівняння ІЧ-спектрів фосфатів церію, одержаних з бінарних розплавів, де "–" означає, що ця частота не є характеристичною

Частоти коливань	Сполука	
	$\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$	CePO_4
$\nu(\text{PO}_4^{3-})$	1386	1190 ($\nu(\text{P}=\text{O})$)
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1284	1090
$\nu(\text{P}-\text{O})$	1095	1062
	1053	1024
	1018	994
	986	956
	958	–
	887	–
$\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$	595	614
	577	580
	562	564
	538	547
$\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$	423	–
	412	–

З ІЧ-спектрів можна зробити висновок, що симетрія фосфатних тетраедрів у подвійному ортофосфаті близька до такої у CePO_4 . Однак кристалічні каркаси цих сполук істотно відрізняються: $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ кристалізується в орторомбічній сингонії, пр.гр. Pbc_21 $a = 5,874(1)\text{ Å}$, $b = 13,952(2)$, $c = 18,470(1)\text{ Å}$, $V = 4090,63(2)\text{ Å}^3$, структурний тип глазерит, тоді як CePO_4 має моноклінну монацитову структуру. Принциповою відмінністю цих каркасів є спосіб поєднання кисневих поліедрів церію(III). Якщо у випадку монациту тривимірний каркас утворюється за рахунок поєднання CeO_8 спільними ребрами та вершинами, то наявність натрію у структурі призводить до формування шарів, кожен із яких містить ізольовані CeO_8 , що оточені сімома фосфатними групами. Така деполімеризуюча роль катіонів натрію реалізується в розплаві завдяки присутності інертного розчинника.

Так, взаємодія в бінарних розплавах за участі фториду та молибдату може бути представлена схемами:



У кожному з розглянутих випадків формування каркасу острівкової будови реалізується за рахунок кислотно-основних рівноваг між Na_2MoO_4 й $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ та $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ й NaPO_3 і може успішно використовуватися не лише для зниження температури кристалізації цільової фази, але і для цілеспрямованого моделювання умов одержання функціональних матеріалів каркасної й острівкової будови.

Висновки. Отже, можливості розчин-розплавного синтезу фосфатів різної будови можуть значно розширюватися завдяки включенню додаткових інертних розчинників. У випадку використання бінарних сольових систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ і $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ показано можливість розширення зони кристалізації $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ і показано роль співвідношення Na/P у керуваному синтезі каркасних сполук. Встановлена закономірність щодо деполімеризуючої ролі фториду та молибдату відносно фосфатних ланцюгів у розплавах може використовуватися для одержання широкого класу нових функціональних сполук із контрольованим ступенем конденсації кисневих поліедрів полівалентних металів.

Список використаної літератури

1. Phase Crystallization in the CePO_4-NaF System / L. M. Delitsyn, V. A. Sinefshchikov, V. M. Batenin, G. A. Sychev, T. I. Borodina, G. E. Val'iano // Dokl. Chem. – 2018. – Vol. 483. – № 2. – P. 323–327.
2. Kim M. Vitisite glass-ceramics wasteforms for immobilization of lanthanide wastes generated by pyro-processing / M. Kim, J. Heo // Ceram. Int. – 2015. – Vol. 41. – № 4. – P. 6132–6136.
3. Etude théorique et expérimentale des spectres de vibration des phosphates $\text{K}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ / L. Benarafa, L. Rghoui, R. Nejjar, M.S. Idrissi, M. Knidiri, A. Lorriaux, F. Wallart // Spectrochim. Acta A. – 2005. – Vol. 61. – № 3. – P. 419–430.

4. Wang Q. Wet chemical synthesis and sintering of rare earth phosphate ceramics ($\text{Y}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{PO}_4\text{:Tb}$) and their green luminescence properties / Q. Wang, Y. Li // J. Non-Cryst. Solids. – 2011. – Vol. 357. – № 3. – P. 1008–1012.

5. Luminescence and optical absorption studies of submicro-dimensional cerium ortho- and metaphosphates doped with Eu^{3+} ions / A. Matraszek, L. Macalik, P. Godlewska, P. Solarz, J. Hanuza // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 451. – № 1–2. – P. 254–257.

6. Fujihara S. Microstructural aspects of the $\text{CePO}_4\text{:Tb}^{3+}$ phosphor for luminescence sensing / S. Fujihara, Y. Takano, M. Kitsuda // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2015. – Vol. 12. – № 2. – P. 411–417.

7. Xu Y. Hydrothermal synthesis and characterization of $\beta\text{-Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ / Y. Xu, S. Feng, W. Pang // Mater. Lett. – 1996. – Vol. 28. – № 4–6. – P. 313–315.

8. Optical and thermal characterization of microcrystalline $\text{Na}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_2\text{:Yb}$ orthophosphates synthesized by Pechini method ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) / A. Matraszek, P. Godlewska, L. Macalik, K. Hermanowicz, J. Hanuza, I. Szczygiel // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 619. – P. 275–283.

9. Four-dimensional incommensurate modulation and luminescent properties of host material $\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ / D. Zhao, F. X. Ma, S. Q. Ma, A. Y. Zhang, C. K. Nie, M. Huang, L. Zhang, Y. C. Fan // Inorg. Chem. – 2017. – Vol. 56. – № 4. – P. 1835–1845.

10. Синтез та спектрально-люмінесцентні властивості подвійного фосфату $\text{K}_3\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_2$ / Д. Кисельов та ін. // Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2016. – Вип. 1(52). – С. 6–8.

11. Feigelson R. S. Synthesis and single-crystal growth of rare-earth orthophosphates / R. S. Feigelson // J. Am. Ceram. Soc. – 1964. – Vol. 47. – № 5. – P. 257–258.

12. Flux Synthesis, Monoclinic Structure, and Luminescence of Europium (III)-Doped $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ / K. V. Terebilenko, D. V. Kyselov, V. N. Baumer,

M. S. Slobodyanik, O. V. Petrenko, O. V. Khomenko, V. P. Dotsenko // Cryst. Res. Technol. – 2018. – Vol. 53. – № 10. – P. 1800158.

References

1. Delitsyn L.M., Sinel'shchikov V.A., Batenin V.M., Sychev G.A., Borodina T.I., Val'iano G.E. Dokl. Chem., 2018, 483 (2), 323–327.

2. Kim M., Heo J. Ceram. Int., 2015, 41, 6132–6136.

3. Benarafa L., Rghoui L., Nejjar R., Idrissi M.S., Knidiri M., Lorriaux A., Wallart F. Spectrochim. Acta A, 2005, 61, 419–430.

4. Wang Q., Li Y. J. Non-Cryst. Solids, 2011, 357(3), 1008–1012.

5. Matraszek A., Macalik L., Szczygiel, Godlewska P., Solarz P., Hanuza J. J. Alloys Compd., 2008, 451, 254–257.

6. Fujihara S., Takano Y., Kitsuda M. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2015, 12(2), 411–417.

7. Xu Y., Feng S., Pang W. Mater. Lett., 1996, 28, 313–315.

8. Matraszek A., Godlewska P., Macalik L., Hermanowicz K., Hanuza J., Szczygiel I. J. Alloys Compd., 2015, 619, 275–283.

9. Zhao D., Ma F.X., Ma S.Q., Zhang A.Y., Nie C.K., Huang M., Zhang L., Fan Y.C. Inorg. Chem., 2017, 56(4), 1835–1845.

10. Kyselov D., Terebilenko K., Khomenko O., Petrenko O., Dotsenko V., Slobodyanik M. Visnyk Kyivs'koho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia, 2016, 1(52), 6–8.

11. Feigelson R. S. J. Am. Ceram. Soc., 1964, 47(5), 257–258.

12. Terebilenko K. V., Kyselov D. V., Baumer V. N., Slobodyanik M. S., Petrenko O. V., Khomenko O. V., Dotsenko V. P. Cryst. Res. Technol., 2018, 53(10), 1800158.

Надійшла до редколегії 24.05.2020

K. Klymyshyna, student,
katherineklm11@gmail.com,

K. Terebilenko, PhD,

N. Strutyńska, Dr. Sci.,

M. Slobodyanik, Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

THE ROLE OF COMBINED MOLTEN SALTS IN SODIUM-CERIUM (III) ORTHOPHOSPHATE CRYSTALLIZATION

The efficient crystallization conditions for high temperature synthesis of sodium-cerium(III) orthophosphate from binary molten salts have been investigated in a light of influence of the inert reaction media addition. Taking into consideration NaF and Na_2MoO_4 as an additives to a convention phosphate melt the crystallization regions of CePO_4 and $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ have been identified by means of IR spectroscopy and powder X-Ray diffraction methods. The initial Na/P ratio in the melt has been shown to play the key role in pure $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ phase formation. The concentration of NaF has been chosen as 20–60 mol. % and MoO_3 in a range of 30–60 mol. %, while the cerium(III) content has been maintained equal to 10 mol. %. Additional application of NaF or Na_2MoO_4 lowers the temperature from 1400 in comparison to $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ flux to 1000°C and homogenization time from 12 to 1 h., respectively. Thus, the optimal conditions for the high-temperature growth has been found to be $\text{Na/P} = 1.67$ and NaF content equal to 30–45% mol. in case of fluoride-containing systems, and $\text{Na/P} > 4.00$ with MoO_3 content of 25–36% mol for a molybdate one. In case of both fluoride and molybdate addition the crystallization region of the target compound has been bordered by a wide area of CePO_4 phase. Three crystallization regions has been estimated during crystallization process: CePO_4 , $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ and a wide field of their co-crystallization. With Na/P ratio in the binary melt there is a simultaneous change in the solids structure prepared. Thus, when CePO_4 possesses highly condensed CeO_8 polyhedra in the framework and crystallizes at lower Na/P ratio, $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ corresponds to isolated CeO_8 moieties that are stabilized under higher Na/P values. Within the synthetic conditions investigated, the melts have shown to play a depolymerizing role for the phosphate chains found in the melt, leading to crystallization temperature lowering in initial melt. The approach proposed for the of $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ synthesis allows to expand the temperature range of its formation and to carry out its uniform doping with fluorescent activators to modify its characteristic spectrum for the needs of modern inorganic LEDs.

Keywords: cerium, crystallization, doubleorthophosphate, melt.

K. Климишина, студ.,
katherineklm11@gmail.com,

K. Теребиленко, канд. хим. наук,

Н. Струтинская, д-р хим. наук,

Н. Слободяник, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Украины,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

РОЛЬ КОМБИНИРОВАННЫХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ В СИНТЕЗЕ ДВОЙНОГО ОРТОФОСФАТА НАТРИЯ-ЦЕРИЯ(III)

Установлены оптимальные условия кристаллизации в условиях синтеза из растворов в расплавах двойного ортофосфата натрия-церия (III) из комбинированных расплавленных солей, содержащих натрий фторид или натрий молибдат в качестве инертного растворителя. Фазовый состав полученных соединений установлен ИК спектроскопией и рентгенофазовым анализом. Показано, что ключевую роль в формировании исследуемого соединения играет соотношение Na/P, при этом в случае фторидных систем оптимальным является значение $\text{Na/P} = 1.67$ при содержании NaF 30–45 % мол., а для молибдатовых – $\text{Na/P} > 4.00$ при содержании MoO_3 25–36 % мол. В исследованных концентрационных пределах предложенные расплавы играли деполимеризующую роль по отношению к фосфатным цепям в расплаве при этом эффективно сокращали время взаимодействия и понижали температуру гомогенизации исходного расплава. Предложенный подход к получению $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ позволяет расширить температурный диапазон его формирования и осуществить его равномерное легирования люминесцентными активаторами для модификации характеристического спектра полученного люминофора с потребностями современных светодиодов.

Ключевые слова: церий, кристаллизация, двойной ортофосфат, расплав.

УДК 546.64.43.55

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).3](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).3)

С. Неділько, д-р хім. наук,
О. Дзязько, д-р хім. наук,
Т. Войтенко, канд. хім. наук,
М. Зеленько, канд. хім. наук,
zelikus@ukr.net
І. Фесич, канд. хім. наук,
О. Іванов, студ.,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ТВЕРДІ РОЗЧИНИ ЗАМІЩЕННЯ КУПРАТУ НЕОДИМУ СУБМІКРОННОЇ ДИСПЕРСНОСТІ

Синтезовано тверді розчини $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ де $x = 0-0.9$, золь-гель методом. Визначено параметри кристалічної ґратки та температури переходу до надпровідного стану для синтезованих сполук. Досліджено залежність параметрів і виду симетрії кристалічної ґратки систем від ступеня заміщення x . Встановлено, що зразки, отримані золь-гель методом є однофазними. Незаміщений зразок $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ є однофазним, має орторомбічну сингонію $o\text{-Nd}123$ і просторову групу $Pm\bar{m}m$. Зі збільшенням ступеня заміщення x у твердих розчинах $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ де $x = 0-0.9$, спостерігається перехід від орторомбічної до тетрагональної фази (просторова група симетрії $P4/mmm$).

Ключові слова: надпровідні сполуки, золь-гель метод синтезу, критична температура.

Вступ. Високотемпературні надпровідні сполуки на основі рідкісноземельних елементів із перовскітоподібною структурою відіграють важливу роль у процесі створення сучасних функціональних матеріалів з особливими магнітними, надпровідними й електрофізичними властивостями [1, 2]. Потенційні можливості високотемпературних надпровідних сполук широко використовуються в мікроелектроніці, медицині, транспорті, телекомунікаційних технологіях, енергетиці тощо. Підвищена функціональність, продуктивність і надійність – рушійна сила для одержання, дослідження й застосування цього класу неорганічних функціональних матеріалів. Тверді розчини типу $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ є структурними аналогами ВТНП-купрату $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y123). Дослідження заміщення атомів Ba^{2+} на Nd^{3+} важливе для одержання нових перспективних матеріалів, що мають різноманітні електрофізичні й магнітні властивості, а також для вдосконалення характеристик уже існуючих речовин [3, 4].

Об'єкт і мета дослідження. Метою цієї роботи є визначення кристалографічних параметрів і їхнього порівняння залежно від складу й температури синтезу у твердих розчинах системи $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, де $x = 0-0.9$.

Стехіометричні кількості вихідних реагентів Nd_2O_3 (99,0 %), $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99,0 %) і CuO (99,0 %) розчинялися під час нагрівання в оцтовій кислоті. Після додавання заміщеного цитрату амонію в розрахованій кількості, суміш кип'ятили на гарячій водяній бані, до утворення гелеподібної суміші. Далі гель розкладали спочатку на піщаній бані, а потім його поступово нагрівали до 600 °С. Отримані порошки остаточно відпалювали на повітрі за 850 °С протягом 48 год і потім охолоджували до кімнатної температури. Для вивчення температурної поведінки одержані зразки відпалювали в атмосфері кисню протягом 2.5–3 год, із подальшим охолодженням на масивній мідній пластині.

Усі реактиви, що використовувалися для синтезу керамічних матеріалів, було проаналізовано на вміст катіону відповідного металу. Аналіз CuO проводився йодометричним титруванням з індикатором крохмалем. Вміст іонів Nd^{3+} визначався прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим. Вміст катіонів Ba^{2+} визначали ваговим методом. Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування [5, 6].

Процес розкладання шихти контролювали ІЧ-спектральним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу реєстрували за допомогою спектрофотометра Spectrum BXFT-IR (Perkin Elmer) у діапазоні 1200–1700 cm^{-1} , використовуючи пресування таблеток із KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрі ДРОН-3М, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з Ni-фільтром. Зйомку

проводили зі швидкістю 1–4°/хв. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК, використовуючи програми Match, FullProf, X-ray та Difwin. Для ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

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

Мікроструктуру одержаних сполук вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа Hitachi S-2400.

Результати та їхнє обговорення. За допомогою рентгенографічних досліджень встановлено, що незаміщений зразок $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ є однофазним, має орторомбічну сингонію $o\text{-Nd}123$ і просторову групу $Pm\bar{m}m$. Зі збільшенням ступеня заміщення x у твердих розчинах $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, де $x = 0-0.9$, спостерігається перехід від орторомбічної до тетрагональної фази (просторова група симетрії $P4/mmm$).

Отже, підвищення ступеня заміщення неодиму x у твердих розчинах $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, де $x = 0-0.9$ призводить до зміни кристалічної структури, із подальшою стабілізацією тетрагональної фази з $x \geq 0.3$. Дифрактограми твердих розчинів заміщення в системі $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ показано на рис. 1.

За результатами рентгенографічних досліджень було виявлено структурний перехід за температури 600–650 °С, що супроводжується зміною симетрії від орторомбічної до тетрагональної, але у випадку Nd123 температура переходу нижча, ніж у системі Y123. Тетрагональна форма Nd123 стабілізується збільшенням відношення Nd/Ba ($x \geq 0,3$).

Розраховано параметри кристалічної ґратки надпровідних фаз складу $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, де $x = 0-0.9$ (табл. 1). Заміщення барію на неодим призводить до зміни параметрів кристалічної ґратки.

Результати досліджень показали, що зі збільшенням ступеня заміщення x відбувається зменшення параметрів a , b і c орторомбічної фази одержаних зразків. Крім того, зі збільшенням ступеня заміщення спостерігається зменшення об'єму елементарної комірки.

SEM дослідження зразків $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, де $x = 0-0.9$ показали наявність невеликих зерен різного розміру від 0.2 мкм до 1.5 мкм і невелику кількість агрегованих частинок різного діаметру (рис. 2).

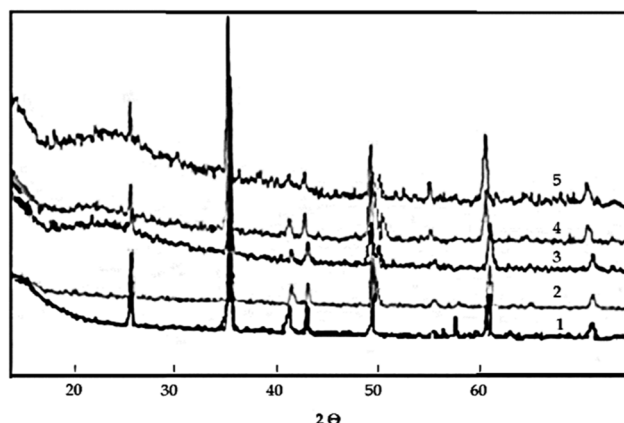
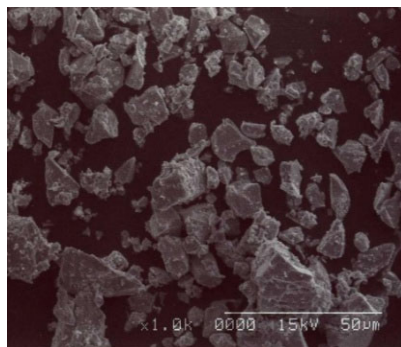


Рис. 1. Дифрактограми твердих розчинів заміщення складу $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, де 1 – $x=0.0$, 2 – $x=0.1$, 3 – $x=0.3$, 4 – $x=0.5$, 5 – $x=0.6$

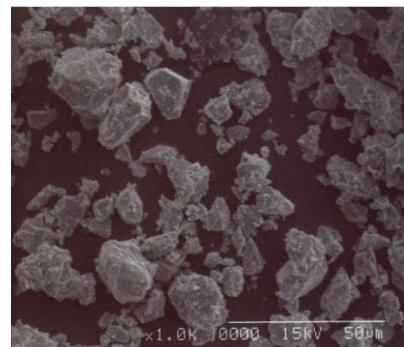
Таблиця 1

Параметри елементарної комірки для твердих розчинів $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, де $x=0-0.9$

Склад	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.909(1)	3.981(1)	11.749(1)	182.9(5)
$\text{NdBa}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.898(1)	3.861(1)	11.735(1)	176.7(5)
$\text{NdBa}_{1.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.891(1)	3.845(1)	11.709(1)	175.2(5)
$\text{NdBa}_{1.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.882(1)	–	11.681(1)	176.1(2)
$\text{NdBa}_{1.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.879(1)	–	11.664(1)	175.5(2)
$\text{NdBa}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.871(1)	–	11.638(1)	174.4(2)
$\text{NdBa}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.864(1)	–	11.617(1)	173.6(1)
$\text{NdBa}_{1.3}\text{Nd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.859(1)	–	11.589(1)	172.6(1)
$\text{NdBa}_{1.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Cu}_3\text{O}_7$	3.851(1)	–	11.541(1)	171.2(1)



а



б

Рис. 2. СЕМ – фотографії для зразків $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ а) $x=0.0$, б) $x=0.1$

Резистивні вимірювання твердих розчинів заміщення складу $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, де $x=0-0.9$ проводили в інтервалі температур 77–300 К. Проведені дослідження показали, що перехід до надпровідного стану за температури вище 77 К спостерігається для всіх синтезованих зразків.

Висновки. Отже, нами вивчено комплексну поведінку параметрів кристалічної решітки фаз заміщення Nd123 залежно від складу й температурних режимів обробки. Показано наявність структурного переходу в діапазоні температур 600–650 °С, що супроводжується зміною симетрії від орторомбічної до тетрагональної (O→T). Зразки з вмістом Nd^{3+} $x \geq 0.3$ нечутливі до температури понад 700 °С, і починаючи з $x=0.4$, вони практично не реагують на нагрівання.

Список використаної літератури

1. Normal-State Optical Features Study of Nd123 and Gd1212 HTSC Materials for Photonics and Metamaterials Fabrication / S. Managò, A. C. DeLuca, I. Rendina, V. Mocella, S. Romano, G. Carapella, R. Ciancio, M. Gombos // IEEE Transactions of Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 26. – № 3. – Article Sequence Number: 8800804. – P. 1–10.
2. Broide E. Investigation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, Bi(Pb)-HTSC and Nd(123)-Particles in a Running Magnetic Field Near the Superconducting Transition Temperature / E. Broide // J. Supercond. Nov. Magn. – 2008. – Vol. 21. – № 2. – P. 97–105.
3. High-temperature superconducting nanocomposites and their stability / A. Pilipenko, S. Nedilko, O. Dziashko, T. Voitenko, I. Fesich, M. Zelenko,

N. Strutynska, Y. Galagan, O. Golovchenko // Proc. of the 7th International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. – 2017. – 03NNSA24-1-03NNSA24-4.

4. Effect of Partial Lanthanide Substitutions of Gd123 Submicronic Powder / T. Voitenko, I. Fesich, S. Nedilko, O. Dziashko, M. Zelenko, A. Pilipenko, A. Slepets, K. Bychkov, D. Naumova // IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO 2018). – Kyiv, 2018. – P. 156–159.

5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М.: Химия, 1969.

6. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970.

References

1. Managò S., DeLuca A. C., Rendina I., Mocella V., Romano S., Carapella G., Ciancio R., Gombos M., IEEE Transactions of Applied Chemistry, 2016, 26(3), 1–10.
2. Broide E. J. Supercond. Nov. Magn., 2008, 21(2), 97–105.
3. Pilipenko A., Nedilko S., Dziashko O., Voitenko T., Fesich I., Zelenko M., Strutynska N., Galagan Y., Golovchenko O. Proceedings of the 7th International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, 2017, 03NNSA24-1-03NNSA24-4.
4. Voitenko T., Fesich I., Nedilko S., Dziashko O., Zelenko M., Pilipenko A., Slepets A., Bychkov K., Naumova D. IEEE 38th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO 2018), Kyiv, 2018, 156–159.
5. Sharlo G. Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds. M.: Chemistry, 1969. (in Russian).
6. Shvarcenbah G., Flashka G. Complexometric titration. M.: Chemistry, 1970. (in Russian).

Надійшла до редколегії 28.07.2020

S. Nedilko, Dr. Sci.,
O. Dzyazko, Dr. Sci.
T. Voitenko, PhD,
M. Zelenko, PhD,
zelikus@ukr.net
I. Fesych, PhD,
O. Ivanov, Student,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

NEODYMIUM CUPRATE SOLID SOLUTION SUBSTITUTIONS OF SUBMICRON DISPERSION

High-temperature superconducting compounds based on rare-earth elements with a perovskite-like structure play an important role in the creation of modern functional materials with special magnetic, superconducting and electrophysical properties. The potential of high-temperature superconducting compounds is widely used in microelectronics, medicine, transport, telecommunications technology, energy and more. Increased functionality, performance and reliability are the driving force for the production, research and application of this class of inorganic functional materials. Solid solutions of the type $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ are structural analogues of HTSC cuprate $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y123). The study of the substitution of Ba^{2+} atoms for Nd^{3+} is important for obtaining new promising materials with various electrophysical and magnetic properties, as well as improving the characteristics of existing substances. Compounds of the composition $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, where $x = 0-0.9$ were synthesized sol-gel method. The parameters of the crystallattice and the transition temperature to the superconducting state for the synthesized compounds are calculated. The dependence of the parameters and the type of symmetry of the crystallattice of systems on the degree of substitution of x is investigated. It was found that the samples, sol-gel method are single-phase. The unsubstituted sample of $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ is single-phase, has an orthorhombic syngony of o-Nd123 and a space group Pmmm. Within creasing degree of substitution x in solid solutions of $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, where $x = 0-0.9$, there is a transition from the orthorhombic to tetragonal phase (space symmetry group P4/mmm).

Keywords: superconducting compounds, sol-gel synthesis method, critical temperature.

С. Недилько, д-р хим. наук,
А. Дзязько, д-р хим. наук,
Т. Войтенко, канд. хим. наук,
Н. Зеленько, канд. хим. наук,
zelikus@ukr.net
И. Фесич, канд. хим. наук,
А. Иванов, студ.,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ЗАМЕЩЕНИЯ КУПРАТА НЕОДИМА СУБМИКРОННОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Золь-гель методом синтезированы твердые растворы $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, где $x = 0-0.9$. Определены параметры кристаллической решетки и температуры перехода в сверхпроводящее состояние для синтезированных соединений. Исследована зависимость параметров и вида симметрии кристаллической решетки твердых растворов от степени замещения x . Установлено, что образцы, полученные золь-гель методом являются однофазными. Незамещенный образец $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ является однофазным, имеет орторомбическую сингонию o-Nd123 и пространственную группу Pmmm. С увеличением степени замещения x в твердых растворах $\text{NdBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, где $x = 0-0.9$, наблюдается переход от орторомбической к тетрагональной фазе (пространственная группа симметрии P4/mmm).

Ключевые слова: сверхпроводящие соединения, золь-гель метод синтеза, критическая температура.

УДК 546.650+543.421/.424+539.261

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).4](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).4)

М. Стругацька, студ.,
І. Олишевець, асп.,
olishevetsirina@gmail.com
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна;
В. Дьяконенко, канд. хім. наук
ДНУ НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків, Україна;
В. Овчинніков, канд. хім. наук
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна;
С. Шишкіна, канд. хім. наук
ДНУ НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків, Україна;
В. Амірханов, д-р хім. наук
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СТРУКТУРНІ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РІЗНОЛІГАНДНОГО КАТІОННОГО КОМПЛЕКСУ ЛАНТАНУ $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ ІЗ ЛІГАНДОМ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТНОГО (КАФ) ТИПУ ТА α, α' -ДИПІРИДИЛОМ

Синтезовано й досліджено методами ІЧ, ^1H ЯМР спектроскопії, термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізу новий катіонний різнолігандний комплекс складу $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$, де $\text{L}^- = \text{bis}(\text{N}, \text{N}'\text{-діетиламідо})(\text{N}''\text{-трихлорацетил})\text{триамідофосфат-аніон}$, $\text{bipy} = \alpha, \alpha'$ -дипіридил. Сполуку було одержано в монокристалічному вигляді. Методом РСТА встановлено структуру комплексу, доведено його іонну будову та підтверджено координацію двох КАФ лігандів в ацидоформі через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп. На підставі аналізу структурних даних визначено, що іон La^{3+} є октокоординованим (оточений чотирма атомами оксигену від двох хелатних фосфорильних лігандів і чотирма атомами нітрогену від двох молекул α, α' -дипіридилу). Координаційний поліедр центрального іона інтерпретовано як квадратну антипризму. Методом термогравіметрії встановлено термічну стійкість одержаного комплексу до температури 150°C .

Ключові слова: КАФ ліганди, карбациламідифосфати, лантан, різнолігандні комплекси, рентгеноструктурний аналіз.

Вступ. Комплекси лантанодів із бідентатно-хелатуючими лігандами мають велике практичне значення. Вони використовуються як емітери органічних електролюмінесцентних діодів [1], контрастних речовин у магнітно-резонансній томографії [2], флуоресцентних міток для вивчення специфічних біомолекулярних взаємодій

у біоаналізі й медицині [3], люмінесцентних сенсорів [4], і, загалом, під час створення нових люмінофорних матеріалів [5]. Карбациламідифосфатні (КАФ) ліганди загальної формули $\text{RC}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{R}'_2$ можна розглядати як Р,N-гетерозаміщені структурні аналоги β -дикетонів. За наявності відповідних замісників (R, R'), КАФ ліганди у

складі координаційних сполук можуть виступати як "антиени" для ефективного перенесення енергії збуджувального випромінювання на іон металу – центр люмінесценції [6]. Катионні комплекси лантанодів є перспективними вихідними речовинами для отримання комплексних біметалічних солей [7], що можуть використовуватися як магнітні та провідникові матеріали [8], а також як прекурсори для створення наносплавів і наночастинок із відмінними каталітичними властивостями [9].

Мета цієї роботи – синтез і дослідження різнолігандного катіонного комплексу лантану на основі *біс*(N,N'-діетиламідо)(N"-трихлорацетил)триамідофосфату та α,α' -дипіридилу з тетрафенілборатом як протиіоном.

Методи й об'єкти дослідження. Під час проведення експериментальної роботи використовувались комерційний нітрат лантану кваліфікації "ч. д. а." й абсолютні органічні розчинники кваліфікації "х. ч.", зневоднення та очистку яких було виконано за допомогою стандартних препаративних методів [10].

Синтез комплексу $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$. Синтез КАФ ліганду (HL) (рис. 1) і його натрієвої солі (NaL) відбувся за раніше описаними методиками [11].

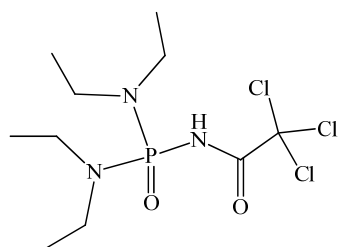
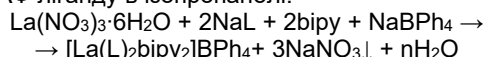


Рис. 1. Біс(N,N'-діетиламідо)(N"-трихлорацетил)триамідофосфат (HL)

Для одержання катіонного комплексу $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ використовували розчини нітрату лантану та натрієвої солі КАФ ліганду в ізопропанолі:



Наважку 0.5 ммоль (0.2165 г) $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ розчиняли під час нагрівання в 10 мл ізопропанолу, доливали розчини 1.0 ммоль (0.3745 г) солі ліганду NaL, розчин 1.0 ммоль (0.1562 г) α,α' -дипіридилу та 0.5 ммоль (0.1711 г) натрій тетрафенілборату в ізопропанолі, у результаті спостерігали випадіння осаду натрій нітрату. За кілька хвилин по тому починав виділятися і білий осад комплексу лантану. Суміш осадів натрій нітрату та комплексу відфільтровували та додавали до неї 10 мл ацетону для повного розчинення комплексу. Осад натрій нітрату відфільтровували. Координаційна сполука, отримана після випарювання розчинника, представляє собою безбарвну кристалічну речовину, стійку на повітрі. Вихід складав 40 %. Комплекс розчинний в ацетоні, ацетонітрилі, діоксані, метанолі, тетрахлорометані, етилацетаті,

ізопропанолі (під час нагрівання), нерозчинний у воді й неполярних розчинниках.

Фізико-хімічні методи дослідження. Склад і будову синтезованого комплексу вивчали методами інфрачервоної, 1H ЯМР спектроскопії, термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізу.

ІЧ спектри у діапазоні $400-4000\text{ см}^{-1}$ реєстрували за допомогою фур'є-спектрофотометра FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer (зразок у вигляді таблеток у KBr).

Спектр 1H ЯМР (внутрішній стандарт TMS, робоча частота 400 МГц) було записано на імпульсному спектрометрі Varian Mercury 400 за кімнатної температури для розчинів ліганду, його натрієвої солі й катіонного комплексу лантану в DMSO- d_6 .

Термогравіметричні дослідження проводились на синхронному ТГ/ДТА аналізаторі Shimadzu DTG-60H. Зразок нагрівали до $600\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері повітря (потік 300 мл/хв) зі швидкістю нагрівання $10\text{ }^\circ\text{C/хв}$. Як стандарт використовувався кристалічний порошок Al_2O_3 .

Рентгеноструктурний експеримент виконано на дифрактометрі "Xcalibur-3" (MoK α , CCD детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$). Усі розрахунки проводилися з використанням комплексу програм SHELXTL [12, 13]. Структуру розшифровано прямим методом і уточнено повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх атомів, крім гідрогенів. Положення атомів водню визначали геометрично та уточнювали методом "вершника" з $U_{\text{iso}} = nU_{\text{екв}}$ атома, зв'язаного з цим атомом водню ($n = 1.5$ для метильних груп і $n = 1.2$ для інших атомів водню).

Результати та їхнє обговорення. Характеристичними смугами коливань в ІЧ спектрах карбациламідифосфатних лігандів є смуги поглинання карбонільної та фосфорильної груп. Низькочастотні зсуви цих смуг поглинання в ІЧ спектрах комплексу $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ порівняно з аналогічними смугами поглинання в спектрі "вільного" біс(N,N'-діетиламідо)(N"-трихлорацетил)триамідофосфату складають $\Delta\nu(C=O) = 117\text{ см}^{-1}$ і $\Delta\nu(P=O) = 137\text{ см}^{-1}$, а порівняно зі спектром натрієвої солі аналогічні зсуви складають 20 см^{-1} і 32 см^{-1} відповідно. Це пояснюється зменшенням порядку зв'язків карбонільної та фосфорильної груп під час координації. Напрямок і значення зсувів разом із відсутністю смуги поглинання $\nu(N-H)$ за 3030 см^{-1} можна інтерпретувати як доказ бідентатного способу координування ліганду в ацидоформі через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп.

Ще одна характеристична смуга поглинання, що для NaL зазнає низькочастотного зсуву внаслідок депротонування – це $\nu(\text{Амід II})$. У спектрах одержаного комплексу спостерігається високочастотний зсув смуг поглинання коливання амід II та $\nu(P-N)$ порівняно з їхнім положенням у спектрі натрієвих солей.

У табл. 1 наведено значення частот характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах ліганду, його натрієвої солі та синтезованого комплексу.

Таблиця 1

Значення характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах спектрах ліганду, його натрієвої солі та синтезованого комплексу лантану

Сполука	$\nu(NH)$	$\nu(CO)$	$\nu(PO)$	$\nu(\text{Амід-II})$	$\nu(PN)$
HL	3030	1725	1235	1468	957
NaL	–	1628	1130	1339	984
$[La(L)_2bipy_2]BPh_4$	–	1608	1098	1351	994

У спектрах ПМР сполук HL, NaL, $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ в розчині DMSO- d_6 спостерігаються кілька груп сигналів від протонів етильних замісників у складі КАФ ліганду, α,α' -дипіридилу та фенільних фрагментів BPh_4^- аніону (табл. 2).

Унаслідок перерозподілу електронної густини та магнітного екранування відповідних ядер, що виникає після

депротонування молекули ліганду, у 1H ЯМР спектрі солі NaL спостерігається сильнополярний зсув сигналів порівняно з відповідними сигналами в спектрі HL.

Сигнали в ПМР спектрі синтезованого діаманітного комплексу лантану також зазнають сильнополярного зсуву відносно відповідних сигналів NaL. Сигнали в діапазоні 7.3 – 8.8 м. ч., що з'являються у спектрі

$[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$, відповідають протонам молекул α, α' -дипіридилу та тетрафенілборат-аніону. Відсутність сигналу від NH протону на ділянці 9.20 – 9.30 м. ч. підтверджує існування ліганду у складі натрієвої солі й координаційної сполуки лантану в ацидоформі. Аналіз інтегральних інтенсивностей сигналів у дослідженому ^1H

ЯМР спектрі комплексу $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ вказує на мольне співвідношення $(\text{L})^- : \text{bipy} : \text{BPh}_4^- = 2 : 2 : 1$, що відповідає запропонованому складу комплексу.

Як додаткову характеристику для підтвердження індивідуальності одержаної координаційної сполуки лантану було отримано спектри ^{13}C та ^{31}P ЯМР (табл. 2).

Таблиця 2

Значення хімічних зсувів у спектрах ЯМР вихідних речовин та одержаного комплексу $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$

Сполука	Хімічний зсув, δ , м. ч.
NaL	L^- : CH_3 : (м, 12H) 1.00; CH_2 : (м, 8H) 2.95;
bipy	CH: (дд, 2H) 7.34, (т, 2H) 7.85; (д, 2H) 8.42; (д, 2H) 8.63;
NaBPh ₄	(т, 8H _б) 6.78, (д, 8H _в) 6.92, (т, 4H _а) 7.22.
$[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$	^1H , δ , м. ч.: L^- : CH_3 : (кв., 24H) 0.98; CH_2 : (м, 16H) 2.46; bipy: CH: (дд, 4H) 7.41, (т, 4H) 7.90, (д, 4H) 8.35, (д, 4H) 8.65; BPh_4^- : (т, 8H _б) 6.75, (д, 8H _в) 6.89, (т, 4H _а) 7.14; ^{13}C , δ , м. ч.: 155.68; 149.74; 137.77; 136.00; 126.14–125.46 (м), 124.65; 121.97; 120.90; 38.92; 14.56; ^{31}P , δ , м. ч.: 19.25

Монокристали $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ для структурних досліджень отримано шляхом повільної кристалізації сполуки з розчину в ізопропанолі. Координаційна сполука кристалізується у просторовій групі $\text{P}2_1/\text{c}$ моноклінної сингонії. Деякі структурні дані подано в табл. 3. Комплекс

має іонну будову та складається з комплексного катіону $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]^+$ і тетрафенілборат-аніону. Структура катіонної частини комплексу $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ і будова координаційного поліедра іона лантану представлені на рис. 2.

Таблиця 3

Значення деяких довжин зв'язків (Å) і величин кутів ($^\circ$) для комплексу $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$

La1 – O2(P)	2.441(7)	La1 – N1	2.653(5)	P1 – O2	1.488(8)	P1 – N5	1.61(1)
La1 – O1(C)	2.430(8)	La1 – N2	2.741(7)	P2 – O4	1.498(7)	P2 – N8	1.63(1)
La1 – O4(P)	2.389(6)	La1 – N3	2.706(9)	C21 – O1	1.24(2)	N5 – C21	1.29(2)
La1 – O3(C)	2.437(8)	La1 – N4	2.682(9)	C31 – O3	1.26(1)	N8 – C31	1.27(2)
O1 – La1 – O2	72.4(3)	N5 – P1 – O2	117.3(6)	N8 – P2 – O4	115.6(5)	N1 – La1 – N2	60.5(2)
La1 – O1 – C21	137.1(8)	P1 – O2 – La1	135.7(4)	C31 – N8 – P2	123.9(9)	N3 – La1 – N4	59.8(3)
O1 – C21 – N5	133(1)	O3 – La1 – O4	73.0(2)	O3 – C31 – N8	134.1(1)		
C21 – N5 – P1	123(1)	La1 – O4 – P2	137.3(4)	La1 – O3 – C31	135.5(7)		

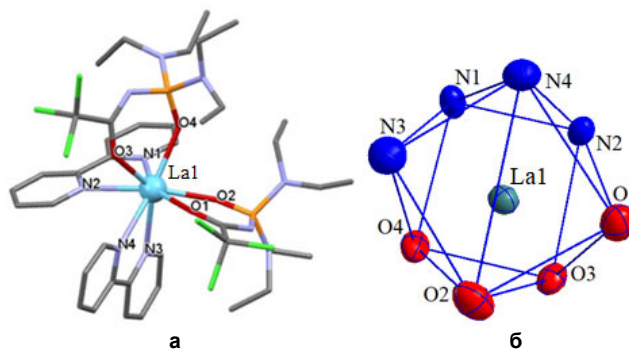


Рис. 2. Будова комплексного катіона $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]^+$ (а) і координаційного поліедра центрального іона La^{3+} (б) (атоми гідрогену для спрощення сприйняття не показано)

Центральний іон La^{3+} міститься в центрі восьмикутника ($\text{KЧ} = 8$), оточений атомами оксигену від двох хелатних фосфорильних лігандів і чотирма атомами нітрогену від двох молекул α, α' -дипіридилу. За геометричними критеріями Порай-Кошиця та Асланова [14] координаційний поліедр іона лантану можна інтерпретувати як квадратну антипризму. Значення довжин зв'язків $\text{La}-\text{O}$ за участю атомів оксигену фосфорильних груп складають 2.441 Å і 2.389 Å, карбонільних – 2.430 Å і 2.437 Å. Середня довжина зв'язку $\text{La}-\text{O}$ з атомами оксигену карбонільних груп є дещо вищою за середню довжину $\text{La}-\text{O}(\text{P})$, що пояснюється більшою спорідненістю фосфорильної групи до іонів лантановидів.

Значення інших зв'язків і кутів відповідних металоциклів теж зазнають певних змін. Кратність зв'язків $\text{P}-\text{N}_{\text{амід}}$ і $\text{C}-\text{N}_{\text{амід}}$ в аніоні L^- збільшується, а довжина зменшується порівняно з HL. Для нейтрального ліганду $d(\text{P}-\text{N}) = 1.696$ Å, $d(\text{C}-\text{N}) = 1.338$ Å [15], водночас як для ацидоформи ліганду $d(\text{P}-\text{N}) = 1.606 - 1.630$ Å,

$d(\text{C}-\text{N}) = 1.274 - 1.293$ Å. Водночас $d(\text{P}-\text{N}(\text{Et}))$ суттєво не змінюється. Молекули α, α' -дипіридилу формують з іонами лантановиду планарні п'ятичленні металоцикли, у яких відхилення атомів від площини не перевищують 0.025 Å ($d(\text{La}-\text{N}_{\text{bipy}}) = 2.653 - 2.741$ Å).

Крім електростатичних взаємодій $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]^+$ і BPh_4^- пов'язані також через слабкі міжмолекулярні $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$ -контакти між фенільними замісниками BPh_4^- і молекулами α, α' -дипіридилу. Взаємодія $\text{C}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ між атомами гідрогену етильних груп та атомами хлору CCl_3 -замісників додатково пов'язує між собою комплексні катіони.

Термічна стабільність сполуки $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ досліджувалась за допомогою термогравіметричного аналізу в діапазоні температур 20–600 $^\circ\text{C}$ (рис. 3).

Із кривих ТГА комплексу бачимо, що сполука стабільна до 150 $^\circ\text{C}$. Помітний розклад комплексу починається за температури 150 $^\circ\text{C}$, відбувається одностадійно та найбільш інтенсивно продовжується до 300 $^\circ\text{C}$. Загальна втрата маси складає 78 %.

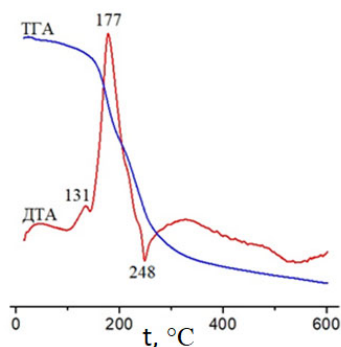


Рис. 3. Криві ТГ та ДТА для комплексу $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$

На кривій ДТА комплексу $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ спостерігається екзотермічний ефект за температури 177 °C та ендотермічний ефект за температури 248 °C.

Аналіз ІЧ-спектру твердого залишку після термогравіметричного аналізу зразків указує на утворення суміші ортофосфату та поліфосфатів лантану.

Висновки. Синтезовано та виділено в кристалічному стані координаційну сполуку $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ із біс(Н,Н'-діетиламід)(Н'-трихлорацетил)триамідофосфатом та α,α' -дипіридиллом. На підставі ІЧ і 1H ЯМР спектральних досліджень встановлено бідентатну координацію КАФ ліганду в ацидоформі через атоми оксигену карбонільної та фосфорильної груп. За результатами рентгеноструктурного аналізу монокристалів встановлено, що комплекс $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ має іонну будову. Координаційний поліедр іона лантану інтерпретовано як квадратну антипризму. Ліганди координовані бідентатно-хелатно. Комплексні катіони та тетрафенілборат-аніони пов'язані між собою як електростатичною взаємодією, так і за допомогою слабких міжмолекулярних $C-H \cdots$ π -контактів між фенільними замісниками BPh_4^- і молекулами α,α' -дипіридилу. Координаційна сполука $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ стійка під час нагрівання до 150 °C.

Список використаної літератури

1. Bakker B.H. Luminescent materials and devices: lanthanide azatriphenylene complexes and electroluminescent charge transfer systems / B. H. Bakker, M. Goes, N. Hoebe // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 208. – № 1. – P. 3–16.
2. Nanoparticles based on gadolinium(III) and europium(III) complexes for biovisualization / R. R. Zairov, N. A. Shamsutdinova, A. N. Fattakhova, A. V. Pyataev, A. F. Abdullin, A. V. Gerasimov, A. T. Gubaidullin, A. R. Mustafina // *Russ. Chem. Bull.* – 2016. – V. 65. – № 5. – P. 1325–1331.
3. Vuojola J. Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications / J. Vuojola, T. Soukka // *Methods Appl. Fluoresc.* – 2014. – V. 2. – № 1. – P. 1–28.
4. Eliseeva S.V. Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences / S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – № 1. – P. 189–227.

M. Struhatska, student,
I. Olyshevets, PhD. stud.,
olishevetsirina@gmail.com,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
V. Dyakonenko, PhD
Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine
V. Ovchynnikov, Ph.D.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
S. Shishkina, Ph.D.,
Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine
V. Amirkhanov, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

STRUCTURAL AND SPECTRAL STUDIES OF THE MIXED-LIGAND CATION COMPLEX OF LANTHANUM $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ WITH CARBACYLAMIDOPHOSPHATE (CAPH) TYPE LIGAND AND 2,2'-BIPYRIDINE

A new cationic mixed-ligand complex $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ (where L^- = bis(Н,Н'-diethylamide)(Н'-trichloroacetyl)-triamidophosphate anion, $bipy$ = 2,2'-bipyridine) has been synthesized and studied by the means of IR, 1H NMR spectroscopy, thermogravimetric and X-ray structural analyses. Low-frequency shifts of the absorption bands of the carbonyl and phosphoryl groups of phosphorylated ligand in the IR spectra of the complex compared with similar absorption bands in the spectrum of "free" CAPH ligand are $\Delta\nu(C=O) = 117\text{ cm}^{-1}$ and $\Delta\nu(P=O) = 137\text{ cm}^{-1}$. The analysis of integral signal intensity in the investigated NMR spectra of coordination compounds $[La(L)_2bipy_2]BPh_4$ indicates the molar ratio of ligand : bipyridine : tetraphenylborate anion as a 2:2:1, which corresponds to the proposed structure of the complexes. The compound has been obtained in monocrystalline form. The structure of the complex has been determined by X-ray structural analysis, its ionic structure was proved, and

5. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new tris- β -diketonate Eu(III) complex with thiadiazolophenanthroline derivative ligand / H. Gallardo, G. Conte, P. Tuzimoto, A. Bortoluzzi, R. A. Peralta, A. Neves // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – V. 11. – P. 1292–1296.
6. Katkova M.A. Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes / M. A. Katkova, A. G. Vitukhnovsky, M. N. Bochkarev // *Russ. Chem. Rev.* – 2005. – V. 74. – P. 1089–1110.
7. Crystal structures and thermal behaviour of double complex compounds incorporating the $[Cr\{CO(NH_2)_2\}_6]^{3+}$ cation / S. I. Pechenyuk, A. A. Zolotarev, A. N. Gosteva, D. P. Domonov, A. A. Shimkin // *J. Mol. Struct.* – 2017. – V. 1147. – P. 388–396.
8. Singh N. Solid State Electrical Conductance and Spectroscopic Investigations of Newly Prepared Complex Bimetallic Salts Based on Tris(isomaleonitriledithiolato)-Dioxouranate(VI) Ion. Part V / N. Singh, S. Gupta // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 2000. – V. 30. – № 8. – P. 1429–447.
9. Double complex salts $[PdL_4][Ru(NO_2)_4OH]$ ($L = NH_3, Py$) synthesis, structure and preparation of bimetallic metastable solid solution $Pd_{0.5}Ru_{0.5}$ / G. A. Kostin, P. E. Plusnin, F. E. Yu, N. V. Kuratieva, A. A. Vedyagin, D. B. Kal'nyi // *Polyhedron*. – 2018. – V. 159. – P. 217–225.
10. Гордон А. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976.
11. Синтез и исследование разнолигандных комплексов РЗЭ, содержащих N,N'-тетраэтил-N'-трихлорацетилфосфотриамид и гексаметилофосфотриамид / В. М. Амирханов и др. // *Коорд. химия*. – 1998. – Т. 24. – № 5. – С. 368–372.
12. Sheldrick G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick // *Acta Cryst.* – 2015. – V. A71. – P. 3–8.
13. Sheldrick G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // *Acta Cryst.* – 2008. – V. A64. – P. 112–122.
14. Porai-Koshits M. A. Some aspects of the stereochemistry of eight-coordinate complexes / M. A. Porai-Koshits, L. A. Aslanov // *J. Struct. Chem.* – 1972. – V. 13. – P. 244–259.
15. Crystal and molecular structures of N, N'-diphenyl-N'-trichloroacetylphosphotriamide and N, N'-tetraethyl-N'-benzoylphosphotriamide. The effect of various substituents on the structural parameters of the $[C(O)N(H)P(O)]$ moiety / V. M. Amirkhanov, V. A. Ovchynnikov, T. Glowiak, H. Kozlowski // *Z. Naturforsch. B* – 1997. – V. 52. – № 11. – P. 1331–1336.

References

1. Bakker B.H., Goes M., Hoebe N. *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 208 (1), 3–16.
2. Zairov R.R., Shamsutdinova N.A., Fattakhova A.N., Pyataev A.V., Abdullin A.F., Gerasimov A.V., Gubaidullin A. T., Mustafina A. R. *Russ. Chem. Bull.*, 2016, 65, 1325–1331.
3. Vuojola J., Soukka T. *Methods Appl. Fluoresc.*, 2014, 2 (1), 1–28.
4. Eliseeva S.V., Bünzli J.-C. G. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39 (1), 189–227.
5. Gallardo H., Conte G., Tuzimoto P., Bortoluzzi A., Peralta R. A., Neves A. *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, 11, 1292–1296.
6. Katkova M.A., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. *Russ. Chem. Rev.*, 2005, 74, 1089–1110.
7. Pechenyuk S.I., Zolotarev A.A., Gosteva A.N., Domonov D.P., Shimkin A.A. *J. Mol. Struct.* 2017, 1147, 388–396.
8. Singh N., Gupta S. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2000, 30 (8), 1429–1447.
9. Kostin G.A., Plusnin P.E., Yu F.E., Kuratieva N.V., Vedyagin A.A., Kal'nyi D.B. *Polyhedron*, 2018, 159, 217–225.
10. Gordon A., Ford R. *The chemist's companion: A handbook of practical data, techniques, and references*, Mir, Moscow, 1976.
11. Amirkhanov V. M., Ovchynnikov V. A., Rekhta A. N., Gryckiv A. Ja., Skopenko V. V. *Koordinatsionnaya khimiya*. 1998, 24 (5), 368–372.
12. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* 2015, A71, 3–8.
13. Sheldrick G.M. *Acta Cryst.* 2008, A64, 112–122.
14. Porai-Koshits M. A., Aslanov L. A. *J. Struct. Chem.* 1972, 13, 244–259.
15. Amirkhanov V. M., Ovchynnikov V. A., Glowiak T., Kozlowski H. Z., *Naturforsch. B.*, 1997, 52 (11), 1331–1336.

Надійшла до редколегії 31.08.2020

the coordination of two CAPH ligands through the oxygen atoms of the carbonyl and phosphoryl groups was confirmed. Based on the structural data, it was determined that the La^{3+} ion is octacoordinated (surrounded by four oxygen atoms from two chelated phosphoryl ligands and four nitrogen atoms from two 2,2'-bipyridine molecules). The coordination polyhedron of central ion is interpreted as a square antiprism. Complex cations and tetraphenylborate anions are connected both by electrostatic interaction and by weak intermolecular $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \pi$ -contacts between phenyl substituents of BPh_4^- and molecules of 2,2'-bipyridine. It was established by thermogravimetric analysis that the complex $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ obtained is thermally stable up to a temperature of 150 °C. Significant decomposition of the complex begins at a temperature of 150 °C, occurs in one stage and most intensively continues up to 300 °C. The total weight loss is 78 %.

Keywords: CAPH ligands, carbacylamidophosphates, lanthanum, mixed-ligand complexes, X-ray structural analysis.

М. Стругацька, студ.,
И. Олишевец, асп.,
olishevetsirina@gmail.com,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
В. Дьяконенко, мл. науч. сотр.,
НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков, Украина
В. Овчинников, канд. хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
С. Шишкина, канд. хим. наук,
НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков, Украина
В. Амиханов, д-р хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗНОЛИГАНДНОГО КАТИОННОГО КОМПЛЕКСА ЛАНТАНА $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ С ЛИГАНДОМ КАРБАЦИЛАМИДОФОСФАТНОГО (КАФ) ТИПА И α, α' -ДИПИРИДИЛОМ

Синтезирован и исследован методами ИК, ^1H ЯМР спектроскопии, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа новый катионный разнолигандный комплекс состава $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$, где $\text{L}^- = \text{бис}(\text{N}, \text{N}'\text{-диэтиламид})(\text{N}'\text{-трихлорацетил})\text{триамидофосфат-анион}$, $\text{bipy} = \alpha, \alpha'$ -дипиридил. Соединение было получено в виде бесцветных устойчивых на воздухе монокристаллов. Методом РСТА установлена структура комплекса, доказано его ионное строение и подтверждено координацию двух КАФ лигандов в ацидоформе через атомы кислорода карбонильной и фосфорильной групп. На основании анализа структурных данных определено, что ион La^{3+} является октакоординированным (окружен четырьмя атомами кислорода от двух хелатных фосфорильных лигандов и четырьмя атомами азота от двух молекул α, α' -дипиридила). Координационный полиэдр центрального иона интерпретировано как квадратную антипризму. Методом термогравиметрического анализа установлено, что полученный комплекс $[\text{La}(\text{L})_2\text{bipy}_2]\text{BPh}_4$ термически устойчив до температуры 150 °C.

Ключевые слова: КАФ лиганды, карбацциламидофосфаты, лантан, разнолигандные комплексы, рентгеноструктурный анализ.

УДК 541.49+546.56+547.792

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).5](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).5)

Д. Хоменко, канд. хим. наук,
dkhomenko@ukr.net

Р. Дорошук, канд. хим. наук,
I. Одарич, асп.

I. Распертова, канд. хим. наук,
Р. Лампека, д-р хим. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ БІАДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ МІДІ(II) НА ОСНОВІ 2-(5-(1,2,4)ТРИАЗОЛ-1-ІЛМЕТИЛ-1Н-(1,2,4)-ТРИАЗОЛ-3-ІЛ)-ПІРИДИНУ В РЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ КАТЕХОЛІВ

Описано методику синтезу 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1Н-(1,2,4)-триазол-3-іл)-піридину та біадерного комплексу міді на його основі. Будова комплексу встановлена методом рентгеноструктурного аналізу. Комплекс є центросиметричним димером. Відстань $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ дорівнює 4,0408(3) Å. Іони міді мають октаедричну геометрію та з'єднані між собою двома містковими триазольними кільцями. Досліджено катехолоксидазну активність біадерного комплексу міді(II) на основі 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1Н-(1,2,4)-триазол-3-іл)-піридину.

Ключові слова: 1,2,4-триазол, комплекси купруму(II), рентгеноструктурний аналіз, каталітична активність.

Вступ. Катехолоксидаза – мідєвмісний фермент, що каталізує процеси окиснення катехолів до відповідних о-хінонів, які є високоактивними сполуками і швидко зазнають автополімеризації з утворенням забарвлених поліфенольних пігментів (меланінів). Значний інтерес дослідників у моделюванні біадерного мідного активного центру катехолоксидази й інших мідєвмісних протеїнів (гемоціаніну та тирозинази) пояснюється тим, що, незважаючи на велику кількість описаних у літературі модельних комплексів, механізм дії цих природних каталізаторів досі залишається незрозумілим [1–4].

Координаційне оточення міді в катехолоксидазі утворене атомами азоту імідазольних кілець гістидинових фрагментів білка (не враховуючи гідроксогрупи, що виконує роль містка між металоцентрами та вступає в реакцію безпосередньо з молекулою субстрату). Тому для створення функціональних моделей такого типу ензимів перспективними є системи, структурними фрагментами

яких є азотовмісні гетероцикли, що за своєю структурою й донорними властивостями близькі до імідазолу [5–7]. Виходячи з цього нами було синтезовано 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1Н-(1,2,4)триазол-3-іл)-піридин (HL). На основі цього ліганду з нітратом міді було отримано біадерний комплекс складу $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. У кристалічному стані $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – центросиметричний димер. Роль містка між двома металоцентрами виконує центральний триазольний фрагмент, що у процесі утворення координаційної сполуки депротонується, сприяючи підвищенню її стійкості.

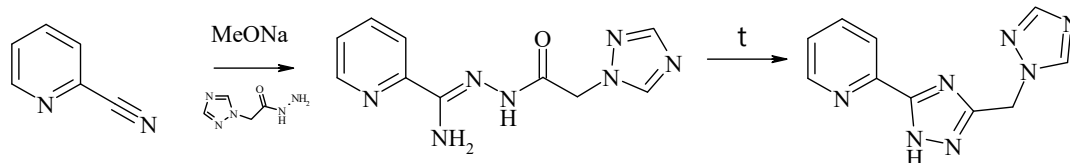
Об'єкти та методи дослідження. В експериментальній роботі було використано органічні розчинники метанол і диметилформамід, очищені за стандартними методиками [8].

ЯМР-спектри ліганду та проміжних продуктів реєстрували в розчині DMSO-d_6 на приладі "Mercury 400" фірми

Varian. Як стандарт для відліку хімічних зсувів було використано сигнал залишкових протонів DMSO ($\delta = 2,503$ м. ч. [9]). Експериментальний матеріал для розшифровки кристалічних структур було отримано на дифрактометрі Oxford-

Diffraction XCALIBUR E CCD. Усі розрахунки виконано за програмою SHELXS.

Синтез 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1H-(1,2,4)триазол-3-іл)-піридину (HL) проводився за такою схемою:



На першій стадії синтезу метанольний розчин нітрилу піколінової кислоти (1,04 г, 0,01 моль) з гідразидом триазолілоцтової кислоти (1,41 г, 0,01 моль) кип'ятили у присутності каталітичних кількостей метилату натрію. Отриманий кристалічний осад жовтого кольору – продукт ацилювання гідразиду триазолілоцтової кислоти іміноестером піколінової кислоти. Циклізацію продукту, отриманого на першій стадії, проводили шляхом кип'ятіння в дифеніловому ефірі протягом 10 хв. Після охолодження реакційної суміші до 40 °С отриманий осад фільтрували, промивали гексаном. Для отримання спектрально чистого продукту бежевий осад додатково перекристалізовували з ацетонітрилу й отримували білі кристали (1,57 г, 75 %).

Синтез $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Синтез комплексу на основі 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1H-(1,2,4)триазол-3-іл)-піридину проводили у воді. Через декілька годин після змішування теплих розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,0605 г, 0,00025 моль) і HL (0,118 г, 0,0005 моль) починали утворюватись сині кристали складу $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вихід комплексу склав 67 %. Розраховано для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cu}_2\text{N}_{16}\text{O}_9$ (%): С, 31,71; Н, 2,93; N, 29,58. Знайдено: С, 31,34; Н, 3,20; N, 28,85.

Результати та їхнє обговорення. Виходячи з попередніх досліджень [10] нами було зроблено припущення, що синтезу саме біядерних сполук на основі 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу сприяє можливість ліганду утворювати п'яти- та шестичленний хелатні цикли в межах однієї молекули. Утворення п'ятичленного циклу реалізується завдяки системі піридин-триазол, а шестичленного – завдяки присутності додаткового замінника, що містить донорні атоми в 5-му положенні азольного циклу.

У нашому випадку таким замінником став ще один триазольний цикл.

У кристалічному стані $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – центросиметричний димер (рис. 1). Ліганд входить до складу комплексу в депротонованому стані. За рахунок цього триазол виконує роль містка між двома металоцентрами. Координаційні поліедри атомів міді – викривлені октаедри. Екваторіальна площина формується трьома триазольними атомами нітрогену й одним піридинним атомом нітрогену. Аксиальні положення займають молекула води та нітрат-іон. Водночас аксиальні зв'язки $\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$ 2.664(2) Å та $\text{Cu}(1)-\text{O}(4)$ 2.229(2) Å суттєво подовжені порівняно з екваторіальними, що складають $\text{Cu}(1)-\text{N}(2)$ 1.973(2) Å, $\text{Cu}(1)-\text{N}(4)$ 2.038(2) Å, $\text{Cu}(1)-\text{N}(5)$ 1.971(2) Å, $\text{Cu}(1)-\text{N}(7)$ 2.041(2) Å. Ліганд виконує подвійну місткову функцію, утворюючи п'яти- і шестичленний металоцикли з атомами міді. Внутрішній Cu_2N_4 фрагмент майже планарний (середньоквадратичне відхилення складає 0.049 Å). Відстань Cu-Cu складає 4.0408(3) Å, що узгоджується зі значеннями величин для відомих комплексів із μ -триазольним містком [11]. Центральний триазольний цикл утворює дієдральні кути 7.78(8)° і 49.30(8)° з піридиновим і периферичним триазольним циклами, відповідно.

У ESI мас-спектрах розчину комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, знятого в режимі реєстрації позитивно заряджених частинок, зафіксовано ізотропні патерни, що відповідають біядерним мідним частинкам складу $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}]^+$, із профілями, характерними для ізотопного розподілу двох ядер міді. Ці дані підтверджують наявність у розчині біядерного комплексу (рис. 2).

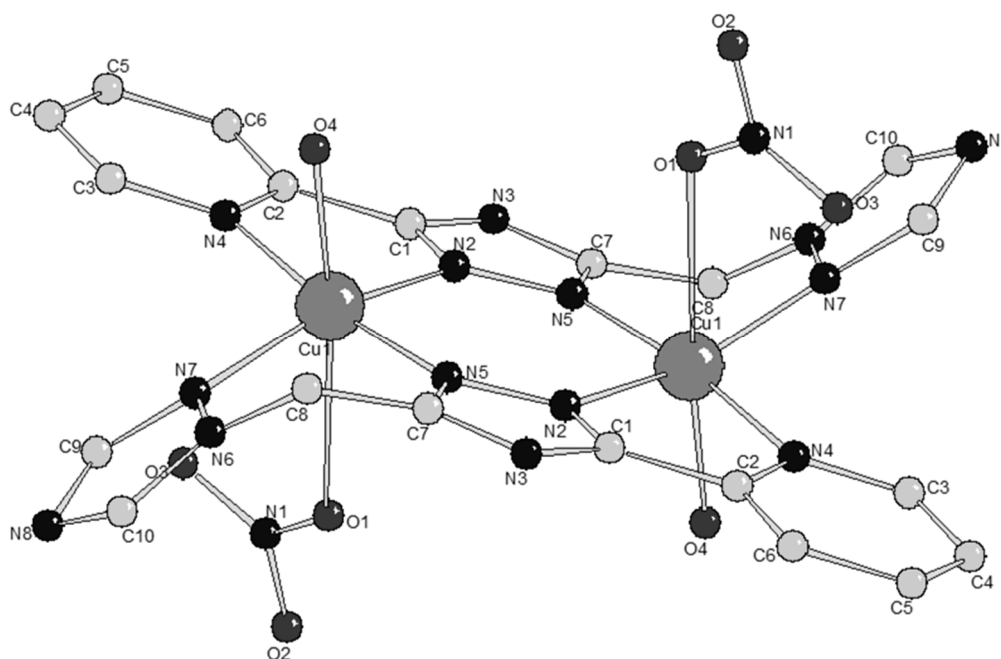


Рис. 1. Молекулярна будова $\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$

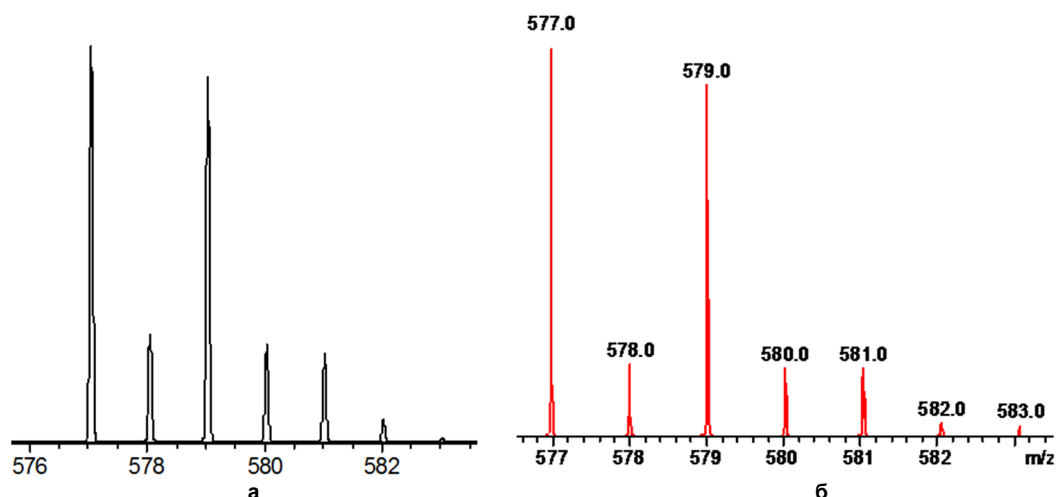


Рис. 2. Розрахований (а) та експериментальний (б) патерн частинок $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}]^+$ в ESI мас-спектрах $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (розчинник – ДМСО:метанол = 1:9)

Кінетику модельних реакцій катехолазного типу досліджували методом початкових швидкостей із використанням модельного субстрату 3,5-ді-трет-бутилкатехолу (3,5-ДТБК). Кінетичні дані показують, що початкова швидкість реакції окиснення 3,5-ДТБК лінійно залежить від концентрації каталізатора. Водночас пряма не проходить через початок координат; відрізок, що відсікається нею на осі ординат, відповідає швидкості некаталітичного окиснення субстрату. Константа псевдопершого порядку k_{obs} (розрахована за рівнянням $v_0 = k_{\text{obs}}[\text{каталізатор}]_0$) наведена в табл. 1.

За малих значень концентрацій 3,5-ДТБК залежність початкової швидкості окиснення від концентрації субстрату має лінійний характер, що відповідає першому порядку реакції за субстратом (рис. 3а). Проте графік залежності за більших концентрацій 3,5-ДТБК нелінійний і вказує на насичення каталізатора субстратом (рис. 3б). Такий вигляд залежності початкової швидкості реакції

від концентрації субстрату можна пояснити в межах моделі Міхаеліса – Ментен, що добре описує поведінку природних металоензимів. За методом Міхаеліса – Ментен, що застосовувався для опису каталітичного процесу, отримано значення параметрів k_{cat} , K_M і k_{cat}/K_M (табл. 1). Отримані дані добре узгоджуються з літературними для димерних комплексів міді з лігандами піразолатного типу [12, 13].

Таблиця 1
Кінетичні параметри дослідження реакції окиснення 3,5-ДТБК киснем повітря у присутності $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ за 25 °С

k_{obs} (хв ⁻¹)	k_{cat} (хв ⁻¹)	K_M (моль·л ⁻¹)	k_{cat}/K_M (хв ⁻¹ ·моль ⁻¹ ·л)	V_{max} (моль·л ⁻¹ ·хв ⁻¹)
0,803	1,689	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4,69 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^{-5}$

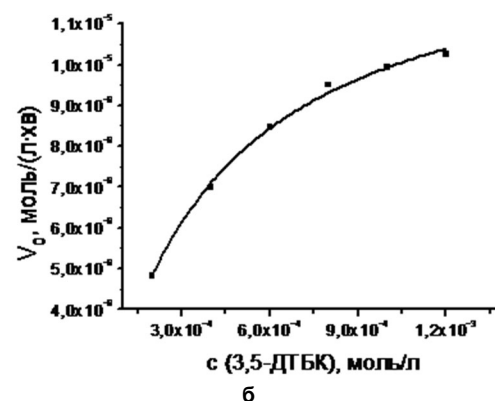
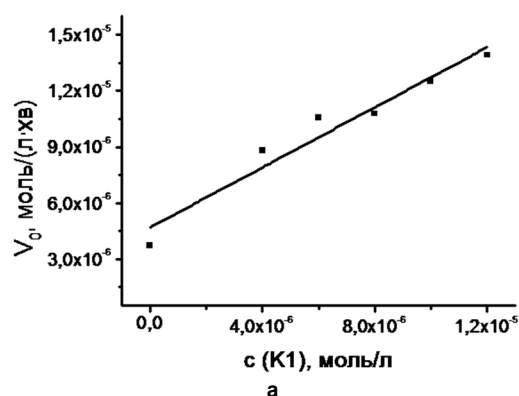


Рис. 3. Залежність початкової швидкості окиснення 3,5-ДТБК від концентрації комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (а) та у присутності $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ від концентрації субстрату (б)

Висновки. Розроблено методику синтезу 2-(5-(1,2,4)триазол-1-ілметил-1Н-(1,2,4)триазол-3-іл)-піридину. Показано перспективність використання цього ліганду для отримання димерних координаційних сполук. Досліджено катехолоксидазну активність комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Вигляд залежності початкової швидкості реакції від концентрації субстрату пояснюється в межах моделі Міхаеліса – Ментен, що добре описує поведінку природних металоензимів.

Список використаної літератури

1. Klingele M. H. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazoles and related ligands / M. H. Klingele, S. Brooker // Coord. Chem. Rev. – 2003. – Vol. 241. – P. 119–132.

2. Kitchen J. A. Spin crossover in iron(II) complexes of 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazoles and 3,5-di(2-pyridyl)-1,2,4-triazolates / J. A. Kitchen, S. Brooker // Coord. Chem. Rev. – 2008. – Vol. 252. – P. 2072–2092.

3. Prins R. Magnetic properties of dimeric disubstituted-triazole copper(II) compounds. X-ray structure of bis[μ-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazolato-N',N1,N2,N''']bis[aqua(trifluoromethanesulfonato-O)copper(II)] / R. Prins, J. M. Paul, W. L. Birker // Inorg. Chem. – 1985. – Vol. 24. – P. 4128–4133.

4. Matouzenko G. S. Cooperative Spin Crossover and Order-Disorder Phenomena in a Mononuclear Compound $[\text{Fe}(\text{DAPP})(\text{abpt})](\text{ClO}_4)_2$ [DAPP = Bis(3-aminopropyl)(2-pyridylmethyl)amine], abpt = 4-Amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole] / G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. A. Borshch // Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 43. – P. 227–236.

5. Moliner N. Light- and Thermal-Induced Spin Crossover in $\{\text{Fe}(\text{abpt})_2[\text{N}(\text{CN})_2]_2\}$. Synthesis, Structure, Magnetic Properties, and High-Spin $\leftrightarrow$ Low-Spin Relaxation Studies / N. Moliner, A. B. Gaspar, M. Carmen Muñoz // Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 40. – P. 3986–3991.

6. Klingele J. Polynuclear transition metal complexes of metal---metal-bridging compartmental pyrazolate ligands / J. Klingele, S. Decherta, F. Meyer // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – Vol. 253. – P. 2698–2741.

7. Catechol oxidase activity of dicopper complexes with N-donor ligands / K. Selmececi, M. Réglie, M. Giorgi, G. Speier // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 245. – P. 191–201.

8. Гордон А. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976.

9. Gottlieb H.E. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities / H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman // *J. Org. Chem.* – 1997. – Vol. 62. – P. 7512–7515.

10. Хоменко Д. Н. Синтез и строение координационных соединений палладия с этиловым эфиром 5-(2-пиридил)-1,2,4-триазол- α -илуксусной кислоты / Д. Н. Хоменко, Р. А. Дорошук, Р. Д. Лампека // *Укр. Хим. Журн.* – 2009. – № 7. – С. 30–34.

11. Haasnoot J. G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands / J. G. Haasnoot // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 200. – P. 131–185.

12. Tuning the Activity of Catechol Oxidase Model Complexes by Geometric Changes of the Dicopper Core / J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzko // *Chem. Eur. J.* – 2002. – Vol. 8. – P. 247–258.

13. Oligonuclear Copper Complexes of a Bioinspired Pyrazolate-Bridging Ligand: Synthesis, Structures, and Equilibria in Solution / A. Prokofieva, A. I. Prikhod'ko, E. A. Enyedy, E. Farkas, W. Maringgele, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46. – P. 4298–4307.

References

1. Klingele M.H., Brooker S. *Coord. Chem. Rev.*, 2003, 241(1–2), 119–132.
2. Kitchen J.A., Brooker S. *Coord. Chem. Rev.*, 2008, 252(18–20), 2072–2092.
3. Prins R., Paul J.M., Birker W.L. *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 4128–4133.
4. Matouzenko G.S., Bousseksou A., Borshch S.A. *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 227–236.
5. Moliner N., Gaspar A.B., Carmen Muoz M. *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 3986–3991.
6. Klingele J., Decherta S., Meyer F. *Coord. Chem. Rev.*, 2009, 253, 2698–2741.
7. Selmececi K., Réglie M., Giorgi M., Speier G. *Coord. Chem. Rev.*, 2003, 245, 191–201.
8. Gordon A., Ford R. *The chemist's companion: A handbook of practical data, techniques, and references*, Moscow, Mir, 1976.
9. Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A. *J. Org. Chem.*, 1997, 62(21), 7512–7515.
10. Khomenko D.N., Doroschuk R.A., Lampeka R.D. *Ukr. Khim. Zhurn.*, 2009, 75 (7), 30–34.
11. Haasnoot J. G. *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 200, 131–185.
12. Ackermann J., Meyer F., Kaifer E., Pritzko H. *Chem. Eur. J.*, 2002, 8, 247–258.
13. Prokofieva A., Prikhod'ko A.I., Enyedy E.A., Farkas E., Maringgele W., Demeshko S., Dechert, S., Meyer F. *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 4298–4307.

Надійшла до редколегії 18.11.2020

D. Khomenko, PhD,
dkhomenko@ukr.net,
R. Doroschuk, PhD,
I. Odarych, PhD-Student,
I. Raspertova, PhD,
R. Lampeka, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

CATECHOLASE ACTIVITY OF A COPPER(II) COMPLEX WITH THE 2-(5-(1,2,4)TRIAZOLE-1-ILMETHYL-1H-(1,2,4)-TRIAZOLE-3-IL)-PYRIDYL

Methods of the synthesis of 2-(5-(1,2,4)triazol-1-ylmethyl-1H-(1,2,4)-triazol-3-yl)-pyridine and a binuclear copper complex are described. The structure of the complex is established by X-ray structural analysis. The complex is a centrosymmetric $[Cu_2(L)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O] \cdot H_2O$ dimer. The Cu-Cu distance is 4.0408 (3) Å. In the complex the ligand is in a deprotonated state. Due to this, the triazole fragment acts as a bridge between the two metal centers. Copper ions are in an octahedral environment. The equatorial plane is formed by three triazole nitrogen atoms and one pyridyl nitrogen atom. The axial positions are occupied by a water molecule and a nitrate ion.

Isotropic patterns corresponding to binuclear copper particles of the $[Cu_2L_2H]^+$ composition were registered in the ESI mass spectra of the solution of the $[Cu_2(L)_2(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ complex. These data confirm the presence of a binuclear complex in solution.

The catecholoxidase activity of the binuclear copper (II) complex based on 2-(5-(1,2,4)triazol-1-ylmethyl-1H-(1,2,4)-triazol-3-yl)-pyridine was studied. The kinetics of model reactions of the catecholase type were investigated by the method of initial velocities using a model substrate of 3,5-di-tert-butyl catechol (3,5-DTBK). At low concentrations of 3,5-DTBK, the dependence of the initial oxidation rate on the concentration of the substrate is linear, which corresponds to the first order of the reaction on the substrate. However, the dependence graph at higher concentrations of 3,5-DTBK is nonlinear and indicates the saturation of the catalyst with the substrate. The form of the dependence of the initial reaction rate on the substrate concentration is explained within the framework of the Michaelis-Menten model, which well describes the behavior of natural metalloenzymes.

Keywords: 1,2,4-triazole, copper(II) complexes, X-ray crystallography.

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

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ 2-(5-(1,2,4)ТРИАЗОЛ-1-ИЛМЕТИЛ-1H-(1,2,4)-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)-ПИРИДИНА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ КАТЕХОЛОВ

Описана методика синтеза 2-(5-(1,2,4)триазол-1-илметил-1H-(1,2,4)-триазол-3-ил)-пиридина и биядерного комплекса меди на его основе. Строение комплекса установлено методом рентгеноструктурного анализа. Комплекс является центросимметричным димером. Расстояние Си-Си равняется 4,0408(3)Å. Ионы меди находятся в октаэдрическом окружении и соединены между собой мостиковыми триазольными кольцами. Изучено катехолоксидазную активность биядерного комплекса меди(II) на основе 2-(5-(1,2,4)триазол-1-илметил-1H-(1,2,4)-триазол-3-ил)-пиридина.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, комплексы меди(II), рентгеноструктурный анализ, каталитическая активность.

UDC 543.426

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).6](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).6)

V. Klovak, PhD student,
vikaklovak@ukr.net,
L. Nechpai, Student,
S. Lelyushok, PhD,
S. Kulichenko, PhD,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

FLUORESCENCE CHARACTERISTICS OF FLUORESC EIN AND EOSIN Y SOLUTIONS IN WATER-MICELLAR SURFACTANT MEDIA

The effect of cationic, anionic and nonionic surfactants on the fluorescence properties of fluorescein and eosin Y aqueous solutions has been investigated. It has been found that sodium dodecyl sulfate does not affect the position of the maximum wavelengths of solutions of fluorescein and eosin Y in the study of the effect of an anionic surfactant on the fluorescence emission intensity of dyes. The intensity of the signal of the dye solutions when changing the concentration of anionic surfactant changes little. As the concentration of non-ionic surfactant increases, the fluorescence emission intensity of the fluorescein solutions decreases. In contrast, with increasing concentration of Triton X-100, there is an increase in the signal intensity of solutions of more hydrophobic eosin Y with subsequent access to the "plateau" at $C_{TX-100} \geq 5.1 \cdot 10^{-2}$ mol/L. The position of the maxima fluorescence emission wavelengths for the fluorescein solutions in the $0-1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L range of concentrations of cationic surfactant cetylpyridinium chloride remain unchanged. The position of the maxima shifts to the long-wavelength region of the spectrum at higher concentrations of CPC. The nature of the position dependence of the fluorescence emission maxima of eosin Y solutions in the presence of cationic surfactants is similar. The effect of fluorescence quenching has also been shown in the study of the influence of organic substances of cationic nature on the signal intensity of fluorescein solutions. It has been shown that the concentration dependence is linear in the $1.0 \cdot 10^{-2}-4.0 \cdot 10^{-1}$ mol/L range of isoniazid molecule concentrations. The data obtained can be implemented in the development of conditions and methods for the determination of pharmacologically active substances of cationic nature by reaction with fluorescein in medicines.

Keywords: fluorescence, surfactant, fluorescein, eosin Y.

Introduction. Luminescence methods are widely used in solving various scientific and applied problems in the fields of chemistry, physics, biology, environmental monitoring and medical diagnostics [1]. The advantages of the luminescence method are the combination of high sensitivity and expressiveness of determination with the possibility of non-destructive control of biological environments and objects [2]. In recent years, surfactants have been increasingly used as supramolecular media for analytical reactions. Advantages, regularities, and methods of rational use of such systems have been studied in detail for spectrophotometry [3]. At the same time, it is known [4] that the use of supramolecular solutions based on surfactants in luminescence methods contribute to the increase of the quantum yield of fluorescence and, accordingly, to the reduction of the detection limit of different analytes [5].

Modification of organic reagents in premicellar surfactant solutions due to association processes [6] is usually singled out when discussing the chemistry of surfactants. On the other hand, the effects associated with the course of solubilization processes at surfactant concentrations above the critical micelle concentration [7] are also distinguished. Fluorescent reagents of different nature, charge, and hydrophobicity are used in the determination of surfactants. Thus, the effect of fluorescence quenching in the fluorescein-cetylpyridinium chloride system in the screening of lipopeptide-producing strains of *Bacillus* sp. used in [8]. The effect of surfactants of different types on the eosin Y fluorescent properties is shown in [9]. The use of surfactant-based systems often leads to improved quality of analytical signal not only in the methods of molecular spectroscopy. For example, the authors [10] attempted to remove color from wastewater containing eosin dye using cloud point extraction in the presence of nonionic Triton X-100.

Fluorescent reagents eosin Y and fluorescein are widely used in spectrophotometric [11, 12], colorimetric [13, 14] and fluorescence assays [15, 16], as well as in the study of the nature of surfactant micelles [17, 18].

The influence of surfactants of different types and their hydrophobicity on the fluorescence characteristics of fluorescein and eosin Y solutions has been investigated in the paper.

Reagents and methods. Widely used anionic xanthene reagents fluorescein and eosin Y are used in the work as

fluorescent reagents (R). Cetylpyridinium chloride (CPC) was used as the cationic surfactant. Ethonium, isoniazid, and decamethoxine were selected from the analogs of cationic surfactants. Sodium dodecyl sulfate (SDS) was used as the anionic surfactant. The non-ionic surfactant Triton X-100 (TX-100) was used to create an organized environment. The reagents and surfactants used were "Merck" and "Reachem". Solutions of reagents and surfactants were prepared by dissolving the exact samples in distilled water.

Fluorescence measurements were performed with a Perkin Elmer LS55 fluorescence spectrometer. The pH was controlled by the pH 340-meter with an ESL-43-07 glass electrode.

Results and discussion. In the study of the effect of acidity on the fluorescence characteristics of dyes, it was found that for aqueous fluorescein solutions and in the presence of cationic and anionic surfactants, the position of the emission wavelength maxima (λ_{max}) varies little in the pH=1-12 range and $\lambda_{max} \approx 516$ nm. The shift of λ_{max} to the long-wavelength region of the spectrum is observed in the presence of TX-100 and the position of the maximum wavelengths in the whole pH range is 520 nm (Fig. 1).

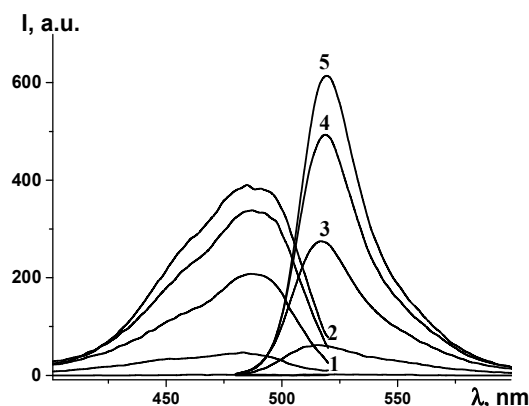


Fig. 1. Fluorescence excitation (540 nm em.) and emission (460 nm exc.) spectra of aqueous solutions of fluorescein in the presence of TX-100 at different pH values.

$C_R = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $C_{TX-100} = 3.4 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

1: pH=3, 2: pH=6, 3: pH=7, 4: pH=8, 5: pH=11

The positions of emission maxima in the whole pH range do not change significantly and $\lambda_{\max} \approx 538$ nm for eosin Y aqueous solutions and in the presence of anionic surfactant. The positions of the fluorescence peaks are shifted to the long-wavelength region of the spectrum in the presence of non-ionic surfactant TX-100. The emission maximum is observed at $\lambda \approx 531$ nm when the dye interacts with the cationic surfactant.

It was found that the fluorescence emission intensity of fluorescein solutions in the presence of surfactants is minimal in the pH=1-3 range. The signal intensity increases at pH=4-9 and reaches a "plateau" at pH>9.

The fluorescence emission intensity of eosin Y solutions and such solutions in the presence of surfactants increases in the pH=2-6 range with the further reaching of the "plateau". The maximum signal intensity is observed at pH=8-12.

Based on the data obtained, further studies of fluorescein-based systems were carried out at pH=11.0 and

eosin Y solutions at pH=10.0. The reagents are in solutions in the form of dianions under these conditions.

It was found that sodium dodecyl sulfate does not affect the position of the emission maxima of fluorescein and eosin Y solutions in the study of the effect of an anionic surfactant on the fluorescence emission intensity of dyes. The intensity of the signal of dye solutions when changing the concentration of anionic surfactant changes little.

The position of emission maxima of fluorescein solutions is shifted to the long-wavelength region of the spectrum and $\lambda_{\max} \approx 522$ nm at $C_{\text{TX-100}} > 5.1 \cdot 10^{-2}$ mol/L in the presence of non-ionic surfactant in the $0-1.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L concentration range (curve 1 in Fig. 2a). The shift of $\lambda_{\max}$ of eosin Y solutions into the long-wavelength region of the spectrum is observed at a concentration of TX-100 greater than $1.7 \cdot 10^{-3}$ mol/L. The position of the maximum fluorescence emission reaches a value of 549 nm at $C_{\text{TX-100}} \geq 8.6 \cdot 10^{-3}$ mol/L (curve 1 in Fig. 2b).

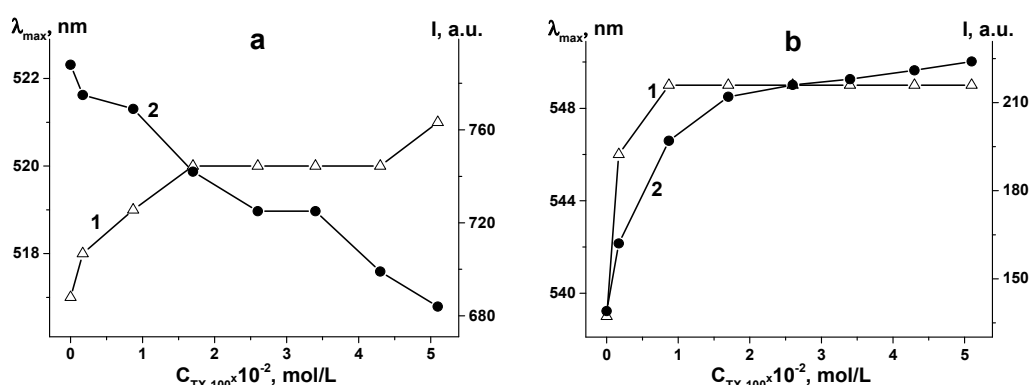


Fig. 2. Dependence of position of the maximum wavelength (1) and intensity (2) of fluorescence emission of fluorescein (a) and eosin Y (b) aqueous solutions on the concentration of TX-100. $C_R = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L; pH=11.0 (a), 10.0 (b)

It was found that a decrease in the fluorescence emission intensity of fluorescein solutions was observed with increasing concentration of non-ionic surfactant (curve 2 in Fig. 2a). In contrast, an increase in the signal intensity of solutions of more hydrophobic eosin Y was followed by an increase in the concentration of TX-100 with reaching a "plateau" at $C_{\text{TX-100}} \geq 5.1 \cdot 10^{-2}$ mol/L (curve 2 in Fig. 2b).

The position of the maxima of fluorescence emission wavelengths for the fluorescein solutions in the $0-1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L concentration range of CPC remains unchanged and $\lambda_{\max} \approx 517$ nm. The position of the maxima shifts to the long-wavelength region of the spectrum at high concentrations of cationic surfactant (curve 1 in Fig. 3a). The nature of the $\lambda_{\max} = f(C_{\text{CPC}})$ dependence for eosin Y solutions is similar (curve 1 in Fig. 3b).

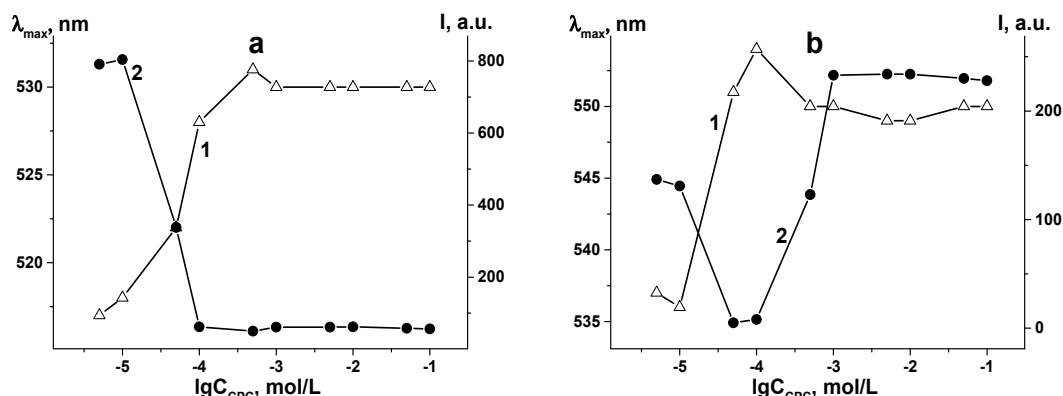


Fig. 3. Dependence of position of the maximum wavelength (1) and intensity (2) of fluorescence emission of fluorescein (a) and eosin Y (b) aqueous solutions on the concentration of CPC. $C_R = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L, pH=11.0 (a), 10.0 (b)

The intensity of fluorescence emission of fluorescein solutions in the $0-5.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L concentration range of cationic surfactant varies little. The signal intensity decreases as the CPC concentration increases. A "plateau" is observed at $C_{\text{CPC}} \geq 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L (curve 2 in Fig. 3a).

The decrease in the fluorescence emission intensity of an aqueous solution of eosin Y is observed when added to

cetylpyridinium chloride in the $5.0 \cdot 10^{-6}-1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L concentration range of cationic surfactant. Further increase in the concentration of CPC leads to an increase in the intensity of the signal with the subsequent achievement of the "plateau" at $C_{\text{CPC}} = 1.0 \cdot 10^{-3}-1.0 \cdot 10^{-1}$ mol/L (curve 2 in Fig. 3b).

Figures 2 and 3 show that the concentration dependences of the $\lambda_{\max}$ position and the fluorescence intensity of surfactants when interacting with reagents are multidirectional. In general, the decrease in signal intensity occurs during the formation of hydrophobic stoichiometric reagent-surfactant associates, which can be explained by the premicellar association of associate-forming particles. Concentration quenching can also cause a decrease in fluorescence intensity. On the other hand, the increase in signal intensity is associated with solubilization processes in the studied systems and changes in the polarity of the microenvironment of the reagent, which is usually accompanied by a $\lambda_{\max}$ bathochromic shift. The different hydrophobicity of eosin Y and fluorescein is also one of the main factors influencing surfactants on the fluorescence intensity of reagent-surfactant systems.

Since the addition of cationic surfactant to fluorescein solutions leads to quenching of fluorescence emission, it was logical to investigate the possibility of determining the organic substances of cationic nature by quenching the fluorescence of the dye.

Ethonium, isoniazid, and decamethoxine have been used as such cationic compounds. Ethonium is an analog of the cationic surfactant and has antiseptic and disinfectant properties [19]. The decamethoxine molecule has a similar structure and medicinal properties [20]. Isoniazid is an active substance in the anti-tuberculosis drug [21]. The volume of isoniazid molecule, compared to ethonium and decamethoxine, is smaller, which may provide better solubilization of the analytic form by surfactant micelles.

It was found that all three substances of cationic nature, similar to cationic surfactant, reduce the intensity of fluorescence emission of fluorescein solutions. Thus, a decrease in the signal intensity of fluorescein solutions is observed at an isoniazid molecule ($I-d$) concentration greater than $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L (Fig. 4).

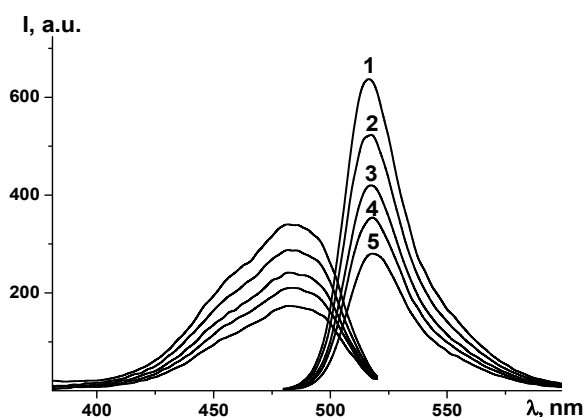


Fig. 4. Fluorescence excitation (540 nm em.) and emission (460 nm exc.) spectra of aqueous solutions of fluorescein in the presence of isoniazid.

$C_R = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L (1-5), pH=11.0.

C_{I-d} , mol/L: $2.0 \cdot 10^{-2}$ (1), $4.0 \cdot 10^{-2}$ (2), $6.0 \cdot 10^{-2}$ (3), $1.0 \cdot 10^{-1}$ (4)

The position of the maxima of the wavelengths of fluorescence emission of fluorescein solutions increases with increasing isoniazid molecule concentration (curve 1 in Fig. 5). The $I=f(C_{I-d})$ dependence is linear in the $1.0 \cdot 10^{-2}$ - $4.0 \cdot 10^{-1}$ mol/L concentration range of a substance of cationic nature (curve 2 in Fig. 5).

The results obtained can be used to develop conditions and techniques for the determination of organic substances of cationic nature in reaction with fluorescein in medicinal products.

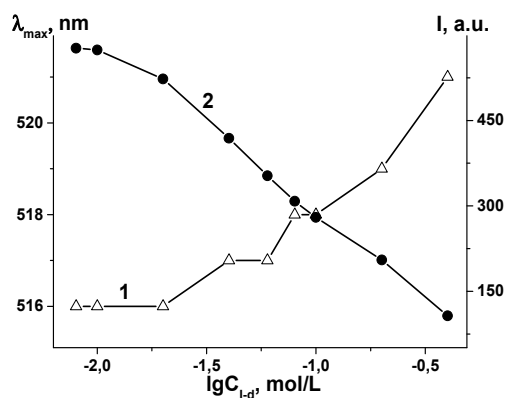


Fig. 5. Dependence of position of the maximum wavelength (1) and intensity (2) of fluorescence emission of fluorescein aqueous solutions on the concentration of isoniazid. $C_R = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L, pH=11.0

Conclusions. The effect of cationic, anionic and nonionic surfactants on the fluorescence properties of fluorescein and eosin Y aqueous solutions has been investigated. It has been established that anionic surfactant has little effect on the fluorescence emission intensity of dyes. The addition of non-ionic surfactant to fluorescein solutions leads to a decrease in signal intensity. In contrast, an increase in the fluorescence emission intensity of eosin Y solutions is observed when the concentration of TX-100 is increased. It has been revealed that cationic CPC and organic substances of cationic nature cause fluorescence quenching of fluorescein solutions. The data obtained can be implemented in the development of conditions and methods for the determination of pharmacologically active substances of cationic nature by reaction with fluorescein in medicines.

Список використаної літератури

1. Nanoparticle Probes for the Detection of Cancer Biomarkers, Cells, and Tissues by Fluorescence / A. Chinen, C. Guan, J. Ferrer, S. Barnaby, T. Merkel, C. Mirkin // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115. – № 19. – P. 10530–10574.
2. Luminescence determination of microRNAs based on the use of terbium(III) sensitized with an enzyme-activated guanine-rich nucleotide / B.-Z. Chi, R.-P. Liang, Y.-H. Yuan, L. Zhang, Z.-M. Li, J.-D. Qiu // *Microchim. Acta.* – 2018. – Vol. 185. – № 280. – P. 1–7.
3. Kronberg B. Surface Chemistry of Surfactants and Polymers / B. Kronberg, K. Holmberg, B. Lindman. – United Kingdom : John Wiley & Sons Ltd., 2014.
4. Piñeiro L. Fluorescence emission of pyrene in surfactant solutions / L. Piñeiro, M. Novo, W. Al-Soufi // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 215. – P. 1–12.
5. Solubilization of reactive dyes by mixed micellar system: Synergistic effect of nonionic surfactant on solubilizing power of cationic surfactant / S. Younisa, M. Usmana, A. ul Haqa, N. Akrama, M. Saeeda, S. Razaa, M. Siddiq, F. Bukhtawar // *Chem. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 738. – P. 136890.
6. Physicochemical and Analytical Properties of Surfactant-Modified Redox Reagents of the Diphenylamine Series / N. Burmistrova, S. Mushtakova, S. Shtykov, L. Kozhina, V. Rodnikova // *J. Anal. Chem.* – 2001. – Vol. 56. – P. 651–657.
7. Handbook of Surface and Colloid Chemistry / Ed. by K. S. Birdi. – Boca Raton : CRC Press, 1998.
8. Screening of Lipopeptide-Producing Strains of *Bacillus* sp. Using a New Automated and Sensitive Fluorescence Detection Method / E. Heuson, A. Etchegaray, S. Filipe, D. Beretta, M. Chevalier, V. Phalip, F. Coutte // *Biotechnol. J.* – 2019. – Vol. 14. – № 4. – P. 1800314.
9. Acharya S. Fluorescence spectrometric study of eosin yellow dye-surfactant interactions / S. Acharya, B. Rebery // *Arab. J. Chem.* – 2009. – Vol. 2. – № 1. – P. 7–12.
10. Cloud point extraction of toxic eosin dye using Triton X-100 as nonionic surfactant / M.K. Purkait, S. Banerjee, S. Mewara, S. DasGupta // *Water Res.* – 2005. – Vol. 39. – № 16. – P. 3885–3890.
11. Bkhaitan M. Spectrophotometric Method for Determination of Meclizine in Pure and Dosage form Via Ion Pair Complex Formation Using Eosin Y / M. Bkhaitan, A. Mirza // *Curr. Pharm. Anal.* – 2018. – Vol. 14. – № 2. – P. 95–100.
12. Spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of mesna, acetylcysteine and timonac acid through the reaction with acetoxymethylmercuri fluorescein / R. Haggag, D. Gawad, S. Belala, H. Elbardisy // *Anal. Methods.* – 2016. – Vol. 8. – P. 2479–2493.
13. The Identification of Seven Chemical Warfare Mimics Using a Colorimetric Array / M. Kangas, A. Ernest, R. Lukowicz, A. Mora, A. Quossi,

M. Perez, N. Kyes, A. Holmes // Sensors. – 2018. – Vol. 18. – № 12. – P. 4291–4298.

14. Single fluorescein-based probe for selective colorimetric and fluorometric dual sensing of Al^{3+} and Cu^{2+} / L. Hou, J. Feng, Y. Wang, C. Dong, S. Shuang, Y. Wang // Sens. Actuators. B Chem. – 2017. – Vol. 247. – P. 451–460.

15. Slide-free imaging of hematoxylin-eosin stained whole-mount tissues using combined third-harmonic generation and three-photon fluorescence microscopy / C.-K. Sun, C.-T. Kao, M.-L. Wei, S.-H. Chia, F. Kärtner, A. Ivanov, Y.-H. Liao // J. Biophotonics. – 2019. – Vol. 12. – № 5. – P. 1–15.

16. Dual-labeling with 5-aminolevulinic acid and fluorescein for fluorescence-guided resection of high-grade gliomas: technical note / E. Suero Molina, J. Wölfer, C. Ewelt, A. Ehrhardt, B. Brokinkel, W. Stummer // J. Neurosurg. – 2018. – Vol. 128. – № 2. – P. 399–405.

17. An electrochemical sensor for sodium dodecyl sulfate detection based on anion exchange using eosin Y/polyethyleneimine modified electrode / X. Hao, J. L. Lei, N. B. Li, H. Q. Luo // Anal. Chim. Acta. – 2014. – Vol. 852. – P. 63–68.

18. Determining the critical micelle concentrations of cationic surfactants based on the visible-light-induced oxidase-like activity of fluorescein / Z. Wei, D. Yi, X. Hu, C. Sun, Y. Long, H. Zheng // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. – 2020. – Vol. 595. – P. 124698.

19. Petrunyk I. Increased antibacterial activity of antibiotics with etonium in vitro / I. Petrunyk // Microbiol. Z. – 2000. – Vol. 62. – P. 43–46.

20. The research of antibacterial properties of decamethoxin, decasan, horosten / H. K. Palii, A. O. Dudar, S. V. Pavliuk, O. A. Nazarchuk, D. V. Palii, A. V. Kulyk // J. Educ. Health Sport. – 2019. – Vol. 9. – № 10. – P. 94–102.

21. Isoniazid derivatives and their anti-tubercular activity / Y.-Q. Hu, S. Zhang, F. Zhao, C. Gao, L.-S. Feng, Z.-S. Lv, Z. Xu, X. Wu // Eur. J. Med. Chem. – 2017. – Vol. 133. – P. 255–267.

References

1. Chinen A.B., Guan C.M., Ferrer J.R., Barnaby S.N., Merkel T.J., Mirkin C.A. Chem. Rev., 2015, 115(19), 10530–10574.

2. Chi B.-Z., Liang R.-P., Yuan Y.-H., Zhang L., Li Z.-M., Qiu J.-D. Microchim. Acta, 2018, 185, 1–7.

3. Kronberg B., Holmberg K., Lindman B. Surface Chemistry of Surfactants and Polymers. John Wiley & Sons, Ltd., 2014.

4. Piñeiro L., Novo M., Al-Soufi W. Adv. Colloid Interface Sci., 2015, 215, 1–12.

5. Younis A., Usmana M., ul Haq A., Akrama N., Saeeda M., Razaa S., Siddiq B., Bukhtawara F. Chem. Phys. Lett., 2020, 738, 136890.

6. Burmistrova N., Mushtakova S., Shtykov S., Kozhina L., Rodnikova V. J. Anal. Chem., 2001, 56, 651–657.

7. Handbook of Surface and Colloid Chemistry. Ed. by K. S. Birdi. CRC Press, Boca Raton, 1998.

8. Heuson E., Etchegaray A., Filipe S.L., Beretta D., Chevalier M., Phalip V., Coutte F. Biotechnol. J. 2018, 14(4), 1800314.

9. Acharya S., Rebery B. Arab. J. Chem., 2009, 2(1), 7–12.

10. Purkait M.K., Banerjee S., Mewara S., Das Gupta S., De S. Water Res., 2005, 39(16), 3885–3890.

11. Majidi M. Bkhaitan, Agha Z. Curr. Pharm. Anal., 2018, 14, 95–100.

12. Haggag R.S., Gawad D.A., Belala S.F., Elbardisy H.M. Anal. Methods, 2016, 8, 2479–2493.

13. Kangas M.J., Ernest A., Lukowicz R., Mora A.V., Quossi A., Perez M., Kyes N., Holmes A.E. Sensors, 2018, 18(12), 4291–4298.

14. Hou L., Feng J., Wang Y., Dong C., Shuang S., Wang Y. Sens. Actuators. B Chem., 2017, 247, 451–460.

15. Sun C.-K., Kao C.-T., Wei M.-L., Chia S.-H., Kärtner F.X., Ivanov A., Liao Y.-H. J. Biophotonics, 2019, 12(5), 1–15.

16. Suero Molina E., Wölfer J., Ewelt C., Ehrhardt A., Brokinkel B., Stummer W. Br. J. Neurosurg., 2018, 128, 399–405.

17. Hao X., Lei J.L., Li N.B., Luo H. Q. Anal. Chim. Acta, 2014, 852, 63–68.

18. Wei Z., Yi D., Hu X., Sun C., Long Y., Zheng H. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 2020, 124698.

19. Petrunyk I.O. Mikrobiol. Zhurn., 2000, 62, 43–46.

20. Palii H.K., Dudar A.O., Pavliuk S.V., Nazarchuk O.A., Palii D.V., Kulyk A.V. J. Educ. Health Sport, 2019, 9, 94–102.

21. Hu Y.-Q., Zhang S., Zhao F., Gao C., Feng L.-S., Lv Z.-S., Xu Z., Wu X. Eur. J. Med. Chem., 2017, 133, 255–267.

Надійшла до редколегії 07.04.2020

В. Кловак, асп.,
vikaklovak@ukr.net,
Л. Нечпай, студ.,
С. Лелюшок, канд. хім. наук,
С. Куличенко, канд. хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗЧИНІВ ФЛУОРЕСЦЕЇНУ ТА ЕОЗИНУ Н У ВОДНО-МИЦЕЛЯРНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ПАР

Досліджено вплив катіонних, аніонних і неіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) на флуоресцентні властивості водних розчинів флуоресцеїну та еозину Н. Під час дослідження впливу аніонної ПАР на інтенсивність емісії флуоресценції барвників встановлено, що ДДСН не впливає на положення максимумів довшин хвиль розчинів флуоресцеїну та еозину Н. Інтенсивність сигналу розчинів барвників у процесі зміни концентрації аніонної ПАР змінюється мало. Встановлено, що під час збільшення концентрації неіонної ПАР спостерігається зменшення інтенсивності емісії флуоресценції розчинів флуоресцеїну. На противагу до цього, досліджено збільшення інтенсивності сигналу розчинів більш гідрофобного еозину Н у ході збільшення концентрації Triton X-100 із виходом на "плато" за $C_{ТХ-100} \geq 5.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Максимуми довшин хвиль емісії флуоресценції для досліджуваних розчинів флуоресцеїну в інтервалі концентрацій катіонної ПАР ЦПХ $0-1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л залишаються незмінними. За більших концентрацій ЦПХ положення максимумів зсувається в довгохвильову ділянку спектру. Характер залежності положення максимумів емісії флуоресценції розчинів еозину Н у присутності катіонної ПАР є аналогічним. Під час досліджень впливу органічних речовин катіонної природи на інтенсивність сигналу розчинів флуоресцеїну також показано ефект гасіння емісії флуоресценції. На прикладі ізоніазида показано, що в діапазоні концентрацій речовини катіонної природи $(0.1-4.0) \cdot 10^{-1}$ моль/л концентраційна залежність має лінійний характер. Отримані в роботі дані можна використати для розробки умов і методик визначення вмісту фармакологічно активних речовин катіонної природи за реакцією із флуоресцеїном у лікарських засобах.

Ключові слова: флуоресценція, поверхнево-активні речовини, флуоресцеїн, еозин Н.

В. Кловак, асп.,
vikaklovak@ukr.net,
Л. Нечпай, студ.,
С. Лелюшок, канд. хім. наук,
С. Куличенко, канд. хім. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ФЛУОРЕСЦЕИНА И ЕОЗИНА Н В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ ПАВ

Исследовано влияние катионных, анионных и неионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на флуоресцентные свойства водных растворов флуоресцеина и еозина Н. Исследование влияния анионной ПАВ на интенсивность эмиссии флуоресценции красителей показало, что ДДСН не влияет на положение максимумов длин волн растворов флуоресцеина и еозина Н. Интенсивность сигнала растворов красителей при изменении концентрации анионной ПАВ меняется мало. При увеличении концентрации неионной ПАВ наблюдается уменьшение интенсивности эмиссии флуоресценции растворов флуоресцеина. В отличие от этого, установлено увеличение интенсивности сигнала растворов более гидрофобного еозина Н при увеличении концентрации Triton X-100 с выходом на "плато" при $C_{ТХ-100} \geq 5.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Максимумы длин волн эмиссии флуоресценции для исследуемых растворов флуоресцеина в интервале концентраций катодной ПАВ ЦПХ $0-1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л остаются неизменными. При больших концентрациях катодной ПАВ положение максимумов сдвигается в длинноволновую область спектра. Характер зависимости положения максимумов эмиссии флуоресценции растворов еозина Н в присутствии ЦПХ аналогичный. При исследовании влияния органических веществ катодной природы на интенсивность сигнала растворов флуоресцеина также показано эффект тушения эмиссии флуоресценции. На примере изониазида показано, что концентрационная зависимость имеет линейный характер в диапазоне концентраций вещества катодной природы $(0.1-4.0) \cdot 10^{-1}$ моль/л. Полученные в работе данные могут быть реализованы при разработке условий и методик определения содержания фармакологически активных веществ катодной природы по реакции с флуоресцеином в лекарственных средствах.

Ключевые слова: флуоресценция, поверхностно-активные вещества, флуоресцеин, еозин Н.

УДК: 543.6:667.6

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).7](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).7)В. Старова, канд. хім. наук
starova-v@ukr.net

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

АНАЛІЗ АМІННИХ ЗАТВЕРДЖУВАЧІВ КЛЕЮ МЕТОДОМ рН-МЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ В СЕРЕДОВИЩІ МІЦЕЛ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ

Досліджено вплив катіонної, неіонної та аніонної ПАР на величину стрибка титрування діетилентриаміну (ДЕТА). Встановлено, що серед досліджених ПАР саме аніонна ПАР додецилсульфат натрію (ДДСН) проявляє найбільший диференціювальний ефект на кислотно-основні властивості аміногруп ДЕТА. На прикладі промислових зразків поліаміду ПО-300 і поліетиленполіаміну (ПЕПА) показана перспективність використання методу рН-метричного титрування у водно-міцелярному середовищі ДДСН для визначення вмісту первинних і вторинних аміногруп у складі затверджувачів клею й епоксидних смол.

Ключові слова: вміст аміногруп, амініні затверджувачі, титрування, водно-міцелярне середовище.

Вступ. Одним із першочергових завдань розвитку лакофарбової промисловості є контроль складу затверджувачів клеїв та епоксидних смол. Властивості затверджувача безпосередньо залежать від його хімічного складу. Так, затверджувачі амінного типу (ПЕПА, триетилентетраамін, аміноакрилати, поліаміни й ін.) дають можливість смолам затверднути за кімнатної температури, і для їхнього використання не потрібне спеціальне обладнання [1]. Основним параметром, який свідчить про швидкість проходження реакції полімеризації та характеризує якість затверджувача є аміне число. Його визначають за кількістю первинних і вторинних аміногруп, що містяться в молекулі затверджувача, оскільки такі функціональні групи беруть участь у реакціях з епоксидними смолами [2].

Найпоширеніші методики аналізу амініних затверджувачів переважно базуються на титруванні у середовищі органічних розчинників і потребують проведення процедури дериватизації первинних і вторинних аміногруп із використанням формальдегіду й оцтового ангідриду [3, 4]. Межа визначення при цьому становить 15–25 мг/л [3]. Пошук простої, дешевої та екобезпечної альтернативи таким титриметричним методикам досі триває. У роботі [5] запропоновано спектрофотометричну методику визначення первинних, вторинних і третинних аміногруп у їхній суміші за реакцією з 2,4-динітрофторбензолом (МВ=0,01–0,1 мг/л). Основними недоліками цієї методики є необхідність постійного контролю за температурою та кислотністю розчину, а також вмістом розчинників у пробі. Вольтамперометрична методика з використанням електродів на основі нанотрубчастих гетероструктур виявилась більш чутливою (МВ=20 нг/л) [5]. Використання методу надшвидкої рідинної хроматографії з мас-детектуванням (UFLC-MS/MS) забезпечує можливість визначення вмісту аміногруп у складі полімерних молекул на рівні 0,02–0,1 мкг/л [6]. Найнижчою межею визначення характеризується метод ВЕРХ із флуоресцентним детектуванням (МВ=0,15–0,65 нг/л) [7]. Однак, необхідність використання високочистих розчинників і дорогого обладнання дещо обмежує можливості використання таких методик.

У титриметричному аналізі, як і в більшості інших методів, поверхнево-активні речовини часто використовуються як модифікатори властивостей середовища [8]. Завдяки явищу солюбілізації водні розчини ПАР є зручною й екобезпечною альтернативою органічним розчинникам під час визначення малорозчинних у воді органічних речовин методом кислотно-основного титрування [9]. Водночас ПАР дають можливість змінювати кислотно-основні властивості визначуваних протолітів у бажаному напрямі, забезпечуючи поліпшення метрологічних характеристик методик порівняно із традиційним титруванням у середовищах неводних розчинників.

Тому використання методу рН-метричного титрування в міцелярному середовищі ПАР для з'ясування складу амініних затверджувачів вбачається раціональним кроком. Мета роботи – використовуючи диференціювальну дію водно-міцелярних середовищ ПАР розробити рН-метричну методику визначення вмісту первинних і вторинних аміногруп у складі амініних затверджувачів клею й епоксидних смол.

Матеріали й методика досліджень. Міцелярні ~2 М розчини аніонної ПАР додецилсульфату натрію (ДДСН), неіонної ПАР Triton X-100 і катіонної ПАР цетилпіридинію хлориду (ЦПХ) готували розчиненням їх точних наважок у бідистильованій воді. Робочі розчини діетилентриаміну ДЕТА, затверджувачів поліаміду ПО-300 і поліетиленполіаміну ПЕПА готували розчиненням їх точних наважок у 20 мл міцелярного розчину ПАР. Величини наважок ДЕТА, ПЕПА та ПО-300 становили 0,0200 г, 0,0225 г і 0,1040 г, відповідно. Титрування одержаних 20 мл розчинів затверджувачів проводили 0,05 М розчином НСІ. Робочий розчин НСІ готували за фіксаналом. Для приготування розчину кислоти використовували бідистильовану воду, звільнену від розчиненого у ній CO₂ кип'ятінням. Точку еквівалентності встановлювали графічно за даними побудованих диференціальних кривих. Для цього в програмі Origin 5.0 будували криву титрування, далі в меню програми обирали команди Analysis→Calculus→Diff/Smooth, у спливаючому вікні задавали задачу обчислення першої похідної й обирали кількість точок для розгладження лінії (Number of points – 9).

Для маскування вторинних аміногруп, що містились у складі ПО-300, використовували 37 % розчин формаліну (ООО "Реагент", Україна). До розчину затверджувача поступово додавали 0,2 мл розчину формальдегіду, постійно перемішуючи розчин на магнітній мішалці без нагрівання.

Відсотковий вміст аміногруп у складі затверджувача та його аміне число розраховували за формулами:

$$W = \frac{C_{\text{НСІ}} \cdot V_{\text{НСІ}} \cdot M}{1000 \cdot g};$$

$$\text{Аміне число} = \frac{V_{\text{заг}} \cdot C_{\text{НСІ}} \cdot M_{\text{КОН}}}{g},$$

де W – відсотковий вміст аміногруп; C_{НСІ} – молярна концентрація соляної кислоти, узяті для титрування; V_{НСІ} – об'єм соляної кислоти, витрачений на титрування, у точці еквівалентності; M – молярна маса аміногрупи; g – наважка затверджувача; аміне число – число мг НСІ, яка зв'язує аміногрупи, що містяться в 1 г полімеру; V_{заг} – загальний об'єм соляної кислоти, витрачений на титрування первинних і вторинних аміногруп; M_{КОН} – молярна маса калію гідроксиду; g – наважка затверджувача.

Наважки речовин вимірювали на аналітичних терезах (KERN ABS 220-4, Німеччина). Кислотність

розчинів контролювали за допомогою рН-метру (рН-340) зі скляним електродом ESL-43-07 (Білорусь).

Результати досліджень та їхнє обговорення. Вплив природи поверхнево-активних речовин на величину стрибка титрування аміних затверджувачів оцінили на прикладі мономеру ДЕТА. Одержані криві титрування (рис. 1) свідчать про найбільший диференціальний вплив на протолітичні властивості первинних і вторинної аміногруп ДЕТА саме аніонної ПАР ДДСН. Так, у процесі використання поверхнево-активних речовин ЦПХ і Triton X-100, на кривій титрування спостерігається лише один стрибок. З іншого боку, під час титрування ДЕТА соляною кислотою в середовищі міцел ДДСН на кривій титрування з'являється два стрибки

($V_{т.е.1} = 7,90$ мл, $V_{т.е.2} = 13,5$ мл). Це обумовлено солюбілізуючими властивостями міцелярного розчину ДДСН. Відомо, що протонакцепторна здатність основних субстратів у водно-міцелярному розчині ДДСН зростає, і як наслідок кислотно-основна рівновага зміщується в бік утворення катіонних форм органічних основ і формування асоціатів з АПАР [10]. Саме тому для подальших досліджень було обрано середовище додецилсульфату натрію.

На основі одержаної кривої титрування ДЕТА в розчині додецилсульфату натрію (рис. 3.1а, крива 1) було розраховано відсотковий вміст первинних і вторинних аміногруп та аміне число для ДЕТА. Результати наведені в табл. 1.

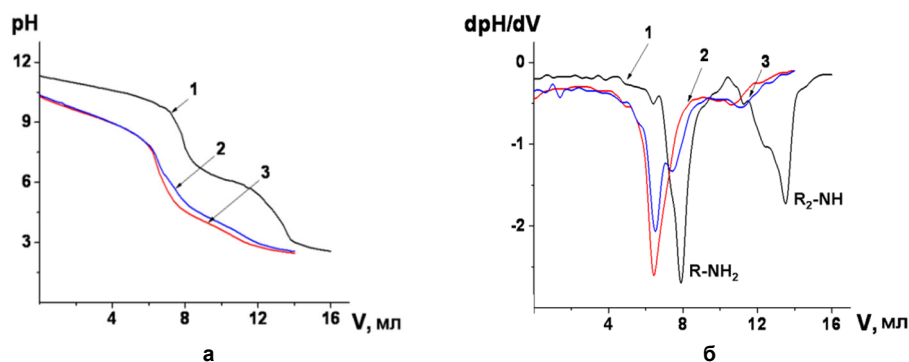


Рис. 1. Криві рН-метричного титрування ДЕТА соляною кислотою (а) у міцелярному розчині ДДСН (1), ЦПХ (2) і Triton X-100 (3) і їх перша похідна (б)

Таблиця 1

Результати титрування аміних затверджувачів у середовищі міцел ДДСН				
Затверджувач	Аміногрупи	$V_{НСБ}$, мл	w, %	Аміне число
ДЕТА	Первинні	7,90	31,6	1890
	Вторинні	5,60	19,6	
ПЕПА	Первинні	6,60	23,6	1381
	Вторинні	4,50	15,0	
ПО-300	Первинні	7,10	5,46	302
	Вторинні	4,20	3,03	

Крива титрування соляною кислотою промислового зразка затверджувача ПЕПА у водно-міцелярному розчині ДДСН характеризується двома стрибками титрування ($V_{т.е.1} = 6,60$ мл, $V_{т.е.2} = 11,1$ мл), що відповідає титруванню первинних і вторинних аміногруп, рис. 2а. Розрахунки у програмі ACDLabs свідчать, що первинні аміногрупи титруються насамперед. Справді, під час титрування розчину ПЕПА у присутності формальдегіду

спостерігається лише один стрибок ($V_{т.е.1} = 6,60$ мл), який може обумовлюватися титруванням продукту реакції первинних аміногруп ПЕПА із формальдегідом ($R-NH-CH_2-OH$), рис. 2б. Реакція формальдегіду із вторинними аміногрупами відбувається з утворенням позитивно зарядженого продукту $R_2N(+) = CH_2$, що не титрується розчином соляної кислоти [11].

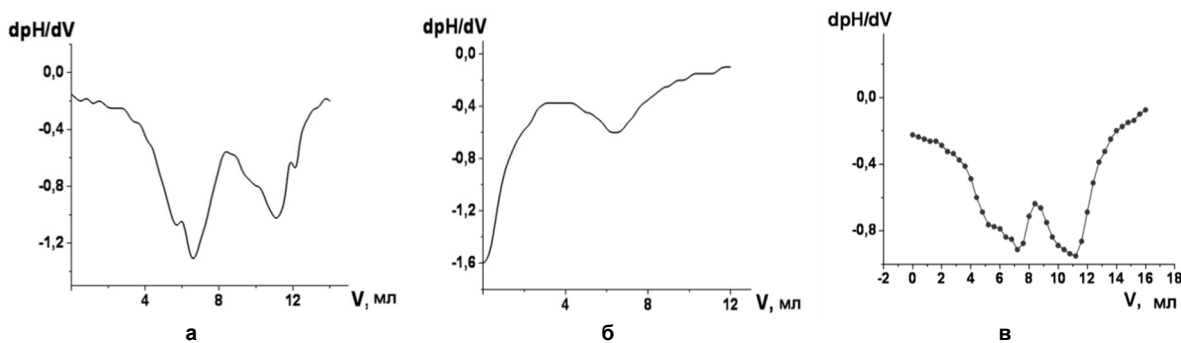


Рис. 2. Диференційні криві рН-метричного титрування чистого розчину ПЕПА (а) і його суміші із формальдегідом (б), а також розчину ПО-300 (в) соляною кислотою у середовищі міцел ДДСН

На кривій титрування розчину ПО-300 у середовищі міцел ДДСН також наявні два стрибки ($V_{т.е.1} = 7,10$ мл, $V_{т.е.2} = 11,2$ мл), рис. 2в. Перший стрибок характерний для первинних аміногруп ПО-300, другий – для вторинних.

На основі отриманих даних (рис. 2) розраховано відсотковий вміст первинних і вторинних аміногруп у зразках затверджувачів ПЕПА та ПО-300. Отримані результати наведено в табл. 1. На жаль, встановити наявність і кількість третинних аміногруп у зразках затверджувачів клею

даною методикою не вдалося. Розраховані значення амінного числа ДЕТА, ПЕПА та ПО-300 (табл. 1) добре узгоджуються з даними літератури [12, 13].

Висновок. Отже, одержані дані безумовно свідчать про перспективність використання додецилсульфату натрію як середовища для титриметричного аналізу амініх затверджувачів клеїв та епоксидних смол. Розроблена методика визначення первинних і вторинних аміногруп у складі амініх затверджувачів характеризується простотою у виконанні, дешевизною й екобезпечністю.

Список використаної літератури

1. Hara O. Curing Agents for Epoxy Resin / O. Hara // Three Bond Technical News. – 1990. – № 32. – Р. 1–10.
2. "Отвердители аминные смесевые" ТУ 2433-065-04689375-2003. / А. М. Иванов, Г. С. Бондаревский. – Электронный ресурс : (технические условия). – Режим доступа : <http://www.remochlor.ru/files/ty-otverd.pdf>.
3. Жуковская Л. Н. Методы анализа и контроля качества продукции в химической промышленности / Л. Жуковская, Т. Ярошевская. – М. : НИИТЭХИМ, 1981. – № 7. – С. 15.
4. ГОСТ 17444-76. Реактивы. Методы определения основного вещества азотсодержащих органических соединений и солей органических кислот. – Электронный ресурс : (ГОСТ). – Режим доступа : <http://docs.cntd.ru/document/gost-17444-76>.
5. Al-Sabha T. N. Selective spectrophotometric determination of some primary amines using 2,4-dinitrofluorobenzene reagent / T. N. Al-Sabha, I. A. Hamody // Arab. J. Chem. – 2015. – Vol. 8. – Р. 465–473.
6. Determination of primary and secondary aliphatic amines with high performance liquid chromatography based on the derivatization using 1,3,5,7-tetramethyl-8-(N-hydroxysuccinimidyl) butyric ester)-difluoroboradiazas-indacene / P.-F. Gao, Z.-X. Zhang, X.-F. Guo, H. Wang // Talanta. – 2011. – Vol. 84. – Р. 1093–1098.
7. Determination of secondary and tertiary amines as N-nitrosamine precursors in drinking water system using ultra-fast liquid chromatography – tandem mass spectrometry / Q. Wua, H. Shia, Y. Ma, C. Adams, T. Eichholz, T. Timmons T., N. Jiang // Talanta. – 2015. – Vol. 131. – Р. 736–741.
8. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге ; науч. ред. Л. П. Зайченко ; пер. с англ. Н. Зорина. – М. : Профессия. – 2005.
9. Демьянцева Е. Ю. Солюбилизация в растворах поверхностно-активных веществ. [Электронный ресурс] : (учебно-методическое пособие) /

V. Starova, PhD

starova-v@ukr.net

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

ANALYSIS OF AMINE HARDENERS FOR ADHESIVE USING pH-METRIC TITRATION IN MICELLAR MEDIA OF SODIUM DODECYLSULFATE

One of the primary tasks in the development of amine hardeners for adhesive and epoxy resins is the control of amino group quantities in their composition. The main parameter that indicates the rate of the polymerization reaction and characterizes the quality of the hardener is the amine number. It is determined by the number of primary and secondary amino groups contained in the hardener molecule, because these functional groups are involved in reactions with epoxy resins. The most common methods of analysis of amine hardeners are mainly based on titration in organic solvents and require a procedure of derivatization of primary and secondary amino groups using formaldehyde and acetic anhydride. The search for a simple, cheap and environmentally friendly alternative to such titrimetric methods is still ongoing.

In this paper on the example of industrial samples of polyamide PO-300, polyethylene polyamine (PEPA) and diethylenetriamine (DETA) shows the prospects of using the method of pH-metric titration in water-micellar medium of sodium dodecylsulfate (SDS) to determine the content of primary and secondary amino groups in the adhesive hardeners. According to the developed techniques, working solutions of PO-300, PEPA and DETA were prepared by dissolving their exact mass in 20 ml of 2.0 M SDS solution. The values of PO-300, PEPA and DETA samples were 0.1040 g, 0.0225 g and 0.0200 g, respectively. Titration of the obtained solutions was performed with 0.05 M HCl solution. The percentage of primary amino groups, calculated on the basis of the obtained differential titration curves, is equal to 5,56% for PO-300, 23,6% for PEPA and 31,6% for DETA. The content of secondary amino groups in PO-300, PEPA and DETA samples is 3,03%, 15,0% and 19,6%. Founded amine number for PO-300, PEPA and DETA is well correlated with data declared by the manufacturer and equals to 302, 1381 and 1890, respectively. Unfortunately, it was not possible to establish the presence and quantity of tertiary amino groups in the samples of adhesive hardeners by this technique.

The effect of cationic surfactant cetylpyridinium chloride, nonionic Triton X-100 and anionic surfactant SDS on the value of the pH jump of diethylenetriamine (DETA) was also studied. It was found that anionic SDS has the greatest differentiating effect on the acid-base properties of amino groups DETA in comparison with other studied surfactants. At that, the primary amino groups are titrated in the first place.

Keywords: amino group quantities, amine hardeners, titration, aqueous micellar media.

V. Старова, канд. хим. наук

starova-v@ukr.net

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

АНАЛИЗ АМИННЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ КЛЕЯ МЕТОДОМ pH-МЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ В СРЕДЕ МИЦЕЛЛ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Исследовано влияние катионного, неионного и анионного ПАВ на величину скачка титрования диэтиленetriамина (ДЕТА). Установлено, что среди исследованных ПАВ именно анионное ПАВ додецилсульфат натрия (ДДСН) проявляет наибольшее дифференцирующее действие на кислотно-основные свойства аминогрупп ДЕТА. На примере промышленных образцов полиамида ПО-300 и полиэтиленполиамида (ПЭПА) показана перспективность применения метода pH-метрического титрования в водно-мицеллярной среде ДДСН для определения количества первичных и вторичных аминогрупп в составе отвердителей клея и эпоксидных смол.

Ключевые слова: количество аминогрупп, аминные отвердители, титрование, водно-мицеллярная среда.

Е. Ю. Демьянцева, Р. А. Копнина. – СПб. : СПбГТУРП, 2015. – Режим доступа : <http://nizrp.narod.ru/metod/kafobshineorgh/11.pdf>.

10. Куліченко С. А. Застосування супрамолекулярних систем на основі поверхнево-активних речовин / С. А. Куліченко, В. О. Дорошук, Г. М. Шевченко // Титування основних субстратів у водно-мицеллярному розчині ДДСН / С. А. Куліченко. – К. : Поліграфсервіс, 2008. – С. 29–32.

11. Титце Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. – М. : Мир, 2004.

12. Amine hardeners PEPA, TETA, DETA, EDA. General description. [Electronic resource] : (Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins). – Access mode: <http://all-epoxy.ru/%D0%9F%D0%AD%D0%9F%D0%90.htm>

13. Polyamide hardener PO-300. [Electronic resource] : (technical conditions for PO-300). – Access mode: <http://www.spetskontract.com/index.php/2013-04-08-10-35-26/name/25-produktsiya-po-nazvaniyu/88-otverditel-poliamidnyj-po-300m>.

References

1. Osamu Hara. Three Bond Technical News. Tokio, Japan. 1990. 32. P. 1–10.
2. "Mixed amine hardeners" TC 2433-065-04689375-2003. [Electronic resource], URL: <http://www.remochlor.ru/files/ty-otverd.pdf>.
3. Zhukovskaya L.N., Yaroshevskaya T.M. Methods of analysis and quality control of products in the chemical industry. Moscow, NIITEKHIM, 1981, No 7, p. 15. (in Russian).
4. ГОСТ 17444-76. Reagents. Methods for determination of the basic substance of nitrogen-containing organic compounds and salts of organic acids. [Electronic resource], URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-17444-76>.
5. Al-Sabha T.N., Hamody I.A. Arab. J. Chem., 2015, 8, 465–473.
6. Gao P.-F., Zhang Z.-X., Guo X.-F., Wang H. Talanta, 2011, 84, 1093–1098.
7. Wua Q., Shia H., Ma Yi., Adams C., Eichholz T., Timmons T., Jiang H. Talanta, 2015, 131, 736–741.
8. Lange K.R. Surfactants. Synthesis, properties, analysis, application. Moscow, Professiya, 2005. (in Russian).
9. Demyantseva E.Yu., Kopnina R.A. Solubilization in solutions of surfactants. St. Petersburg, 2015.
10. Kulichenko S.A., Doroshchuk V.O., Shevchenko G.M. Stagnation of supramolecular systems on the basis of surface-active speech. Kyiv, Poligrafservis, 2008, p. 29–32. (in Ukrainian).
11. Tietze L., Aikher T. Preparative organic chemistry. Moscow, Mir, 2004.
12. Amine hardeners PEPA, TETA, DETA, EDA. General description. [Electronic resource], URL: <http://all-epoxy.ru/%D0%9F%D0%AD%D0%9F%D0%90.htm>
13. Polyamide hardener PO-300. [Electronic resource], URL: <http://www.spetskontract.com/index.php/2013-04-08-10-35-26/name/25-produktsiya-po-nazvaniyu/88-otverditel-poliamidnyj-po-300m>.

Надійшла до редколегії 15.10.2020

УДК: 544.77 + 546.59 + 577.112.387.4 + 543.42
DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).8](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).8)

Т. Макаренко, студ.
taisiya.mac@gmail.com,
Р. Линник, канд. хім. наук;
М. Малишева, канд. хім. наук
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
Ю. Муха, канд. хім. наук,
Н. Вітюк, канд. хім. наук,
О. Севериновська, канд. хім. наук,
Г. Єременко, д-р хім. наук
Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, Київ, Україна

ТРАНСФОРМАЦІЯ ТРИПТОФАНУ В РЕАКЦІЇ З ТЕТРАХЛОРАУРАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Наночастинки золота (НЧ Au) є ефективними засобами для ранньої діагностики та терапії ряду захворювань, зокрема онкологічних. Амінокислота триптофан (Трп) є перспективним біосумісним реагентом для синтезу НЧ Au, оскільки може відігравати роль відновника іонів Au^{3+} і стабілізатора частинок. Детального розгляду під час вивчення систем Трп/Au потребують продукти реакції, що утворюються внаслідок взаємодії Трп із металом. З метою підвищення біосумісності нанорозмірної системи синтез наночастинок золота проведено у присутності Трп. Досліджено вплив температури на перебіг окисно-відновної реакції між Трп і тетрахлорауратною кислотою ($HAuCl_4$) у нейтральному середовищі. Проаналізовано спектральні характеристики досліджуваних систем. На основі цих методів абсорбційної та флуоресцентної спектроскопії, а також мас-спектрометрії, продемонстровано кінуреніновий шлях окиснення триптофану у присутності $HAuCl_4$, що відповідає метаболічному перетворенню амінокислоти в організмі людини.

Ключові слова: наночастинки, золото, триптофан, поглинання, флуоресценція, іонізація.

Вступ. Одним із дуже перспективних напрямів у фізичній і медичній хімії є вивчення властивостей наночастинок золота (НЧ Au), адже препарати на їхній основі є ефективними засобами для ранньої діагностики онкологічних захворювань, а також лікування злоякісних пухлин [1, 2]. Використання амінокислот, пептидів і білків як відновлювальних і стабілізуючих речовин для синтезу наночастинок благородних металів привертає увагу як "зелений" і "біосумісний" підхід. Серед ряду амінокислот особливої уваги заслуговує триптофан (Трп). Трп і Трп-вмісні молекули у процесі синтезу НЧ можуть відігравати роль відновника іонів металів, стабілізатора НЧ та мати подвійну функцію. Публікації, які описують взаємодію наночастинок золота/срібла і амінокислот і біомедичне застосування систем на їхній основі, почали активно з'являтися у 2000-х рр. Проте лише в невеликій кількості робіт увага приділена трансформації органічної складової. Підставою для висновків про продукти окиснення слугували переважно спектральні дані, а саме: наявність смуг випромінювання і положення їхніх максимумів у спектрах флуоресценції.

У роботах, що були зосереджені на дослідженні НЧ і Трп-вмісних пептидів, і зокрема утворених на їхній основі гідрогелів, продуктом окиснення Трп автори пропонують полімерну форму молекули – "дитриптофан" [3, 4, 5]. Ще один продукт окиснення амінокислоти, а саме кінуренін, виділяють автори [5], а також зафіксовано деякі залишкові кількості "продуктів перехресного зшивання". Ще одна спроба пояснити окисно-відновний процес наведена в роботі з дослідження самоорганізації пептидів у Au-вмісних везикулах [6]. З аналізу спектрів флуоресценції авторами зроблено висновок про наявність незначної кількості продуктів окиснення Трп, таких як дитриптофан (375 нм), N-формілкінуренін (385 нм), кінуренін (461 нм) і "зшитий" продукт (481 нм). У роботі, яка вважається першою в напрямі дослідження системи Трп/ $HAuCl_4$, а саме [7], продуктом перетворення триптофану на основі даних ЯМР запропоновано полімерний індол-вмісний продукт, водночас у спектрах поглинання спостерігали зміщення максимуму поглинання АК із 270 до 260 нм. Тож чіткого розуміння, у що перетворюється триптофан у процесі взаємодії з іонами золота немає, як і про ступінь цього перетворення. Тому для правильного аналізу перетворень у системі, насамперед, потрібен детальний

розгляд спектральних характеристик окремо Трп і продуктів його окиснення.

Мета цієї роботи – проаналізувати продукти перетворення триптофану в реакції з тетрахлорауратною кислотою ($HAuCl_4$) у процесі утворення наночастинок золота в нейтральному середовищі з використанням спектральних методів, а саме абсорбційної та флуоресцентної спектроскопії, і мас-спектрометрії.

Матеріали й методика досліджень. Спектри поглинання колоїдних розчинів наночастинок золота були виміряні в УФ- і видимій ділянці на спектрометрі Lambda UV-Vis (Perkin Elmer) у діапазоні довжин хвиль 200–1000 нм в кварцевій кюветі довжиною 1 см.

Спектри флуоресценції колоїдних розчинів реєстрували за допомогою спектрофлуориметра LS 55 (Perkin Elmer), обладнаного ксеноновою імпульсною лампою, у діапазоні 200–650 нм зі щільностями 10, 15, 20 нм у кварцевій кюветі довжиною 1 см. Точність і відтворюваність встановлення довжини хвилі становить відповідно $\pm 1,0$ нм і $\pm 0,5$ нм.

Мас-спектрометричне дослідження проводили методом лазерної десорбції / іонізації (LDI MS) на Autoflex II (Bruker Daltonics, Німеччина), мас-спектрометр з азотним лазером ($\lambda = 337$ нм). Експерименти були проведені в режимі рефлектор для позитивних і негативних іонів у діапазоні мас від 30 до 1000 Да. Зразки готували, відділяючи надосадову рідину від наночастинок центрифугуванням колоїдних розчинів при 6000 об/хв протягом 30 хв.

Вимірювання кислотності середовища (pH) проводилось за допомогою іономеру I-160 MI і скляного pH-електрода ЭС-10603/7. Як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЭСр-10103.

Для одержання наночастинок золота як джерело іонів металу використовували тетрахлорауратну кислоту $HAuCl_4$ (Aldrich), відновником металу слугував триптофан (China SC12-20120713). Компоненти взаємодіяли в молярному співвідношенні $v(HAuCl_4) : v(Трп) = 1 : 1$, концентрація речовин в розчині становила 10^{-4} М.

Результати досліджень і їхнє обговорення. Результатом взаємодії між розчинами Трп і $HAuCl_4$ у нейтральному середовищі є швидка зміна забарвлення розчину впродовж реакції з блідо-жовтого на фіолетовий, що можна зафіксувати спектрофотометрично як появу нової смуги у спектрах поглинання на ділянці 500–700 нм. Характерний вигляд смуги дозволяє віднести її

до поглинання локалізованого поверхневого резонансу золота, що є свідченням нанорозмірності металу. Під час зміни температури реакційного середовища змінюється швидкість хімічної реакції, що суттєво впливає на механізм реакції й утворення певного типу продуктів.

Для визначення продуктів реакції між Трп і HAuCl_4 було синтезовано наночастинки золота за температури 20, 60 і 100 °С, і проведено системний спектральний аналіз системи методами абсорбційної та флуоресцентної спектроскопії, а також мас-спектрометрії.

Спектри поглинання системи Трп/ HAuCl_4 на ділянці органічної складової, 200–400 нм, суттєво відрізняються від спектру поглинання контрольного розчину амінокислоти. Для Трп характерна короткохвильова інтенсивна смуга при 220 нм і довгохвильова смуга зі слабо вираженою

коливальною структурою, яка має плече близько 270 нм і два максимуми за 279 і 288 нм.

У присутності тетрахлорауратної кислоти зі зменшенням температури реакції в порядку 100–60–20 °С відбувається зміщення короткохвильового максимуму смуги поглинання триптофану в синю ділянку на 9, 12 і 13 нм відповідно. Суттєвої зміни зазнає й довгохвильова смуга. Зокрема, для реакції, проведеної за 20 °С, відбувається зміщення смуги до 249 нм, пов'язане з радикальною зміною електронної структури молекули. Унаслідок процесу за 60 °С утворюється продукт, для якого ця смуга розміщується при 246 нм, а також з'являється широка інтенсивна смуга поглинання з максимумом при 299 нм. У випадку 100 °С, максимуми смуг розміщуються при 244, 260 і 288 нм, а також плече при 300 нм (рис. 1а).

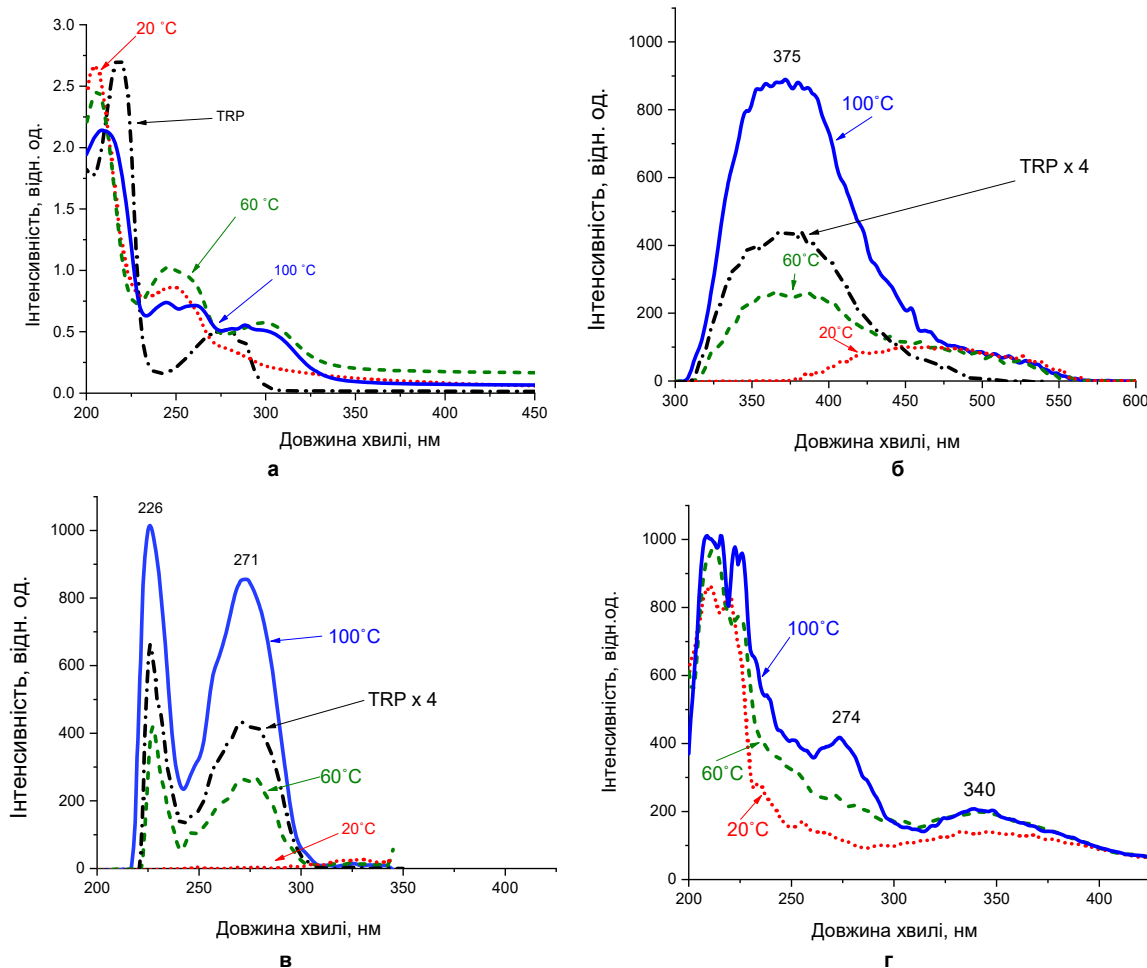


Рис. 1. Спектри поглинання (а), флуоресценції (б) і збудження флуоресценції (в, г) розчинів над осадою колоїдних систем НЧ золота, одержаних у присутності триптофану за температури 20, 60 і 100 °С у нейтральному середовищі. Використані довжини хвиль $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм (б), 370 нм (в) і 460 нм (г)

У спектрі випромінювання Трп максимум смуги флуоресценції розташовувався в характерному положенні за $\lambda_{\text{em}} = 375$ нм (рис. 1б). Смуга збудження флуоресценції триптофану має два характерних максимуми за 226 і 271 нм. Вона присутня у спектрі контрольного розчину триптофану, а також наявна у спектрах систем, одержаних за 100 і 60 °С, проте з деяким перерозподілом інтенсивності смуг у максимумах. Для системи, одержаній за 20 °С, вона зовсім зникає (рис. 1в). Відповідно і випромінювання Трп при 375 нм (при $\lambda_{\text{ex}} = 270$ нм) спостерігається лише у перших двох випадках (рис. 1б). А для системи "pH6/20 °С" випромінювання відбувається за 450 нм. У процесі використання цієї довжини хвилі для збудження флуоресценції показано, що сигнал Трп відсутній, а у спектрах усіх досліджуваних систем наявна

широка довгохвильова смуга на ділянці 300–400 нм із максимумом при $\lambda = 340$ нм (рис. 1г).

Тож результатом реакції між тетрахлорауратною кислотою та триптофаном у нейтральному середовищі є повна трансформація амінокислоти у продукт окиснення з відмінними оптичними характеристиками – власним спектром збудження та випромінювання.

Детально розглядаючи випромінювання продуктів реакції під час збудження різними довжинами хвиль спостерігали таке. У процесі збудження флуоресценції всіх досліджуваних систем світлом із довжиною хвилі $\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм максимум смуг випромінювання знаходився при 450 нм. Для системи "pH6/20 °С" це положення максимуму при 450 нм зберігалось і у випадку збудження світлом з $\lambda_{\text{ex}} = 255$ нм (максимум поглинання) і 245 нм.

При збудженні систем "pH6/60°C" і "pH6/100°C" при $\lambda_{ex} = 245$ нм у спектрах спостерігали смугу (а у другому випадку плече) із максимумом при 450 нм, що свідчить про наявність типового продукту окиснення для всіх систем.

Лише для системи "pH6/100°C" було виявлено, що збудження світлом з $\lambda_{ex} = 300$ нм спричиняє появу смуги випромінювання з положенням максимуму при 405 нм.

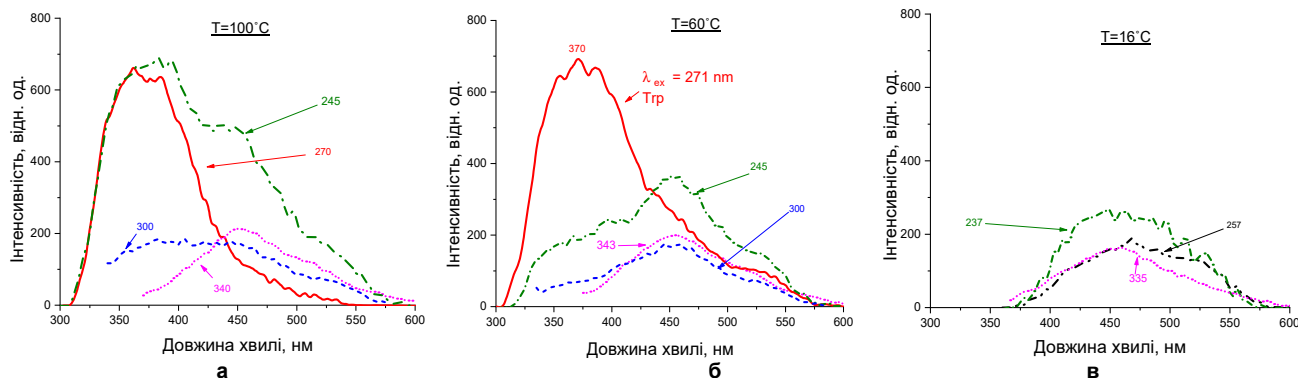


Рис. 2. Спектр флуоресценції розчину над осадом системи НЧ золота, одержаних у присутності триптофану за: а) 100 °С, б) 60 °С, в) 20 °С

За кінурениновим шляхом послідовними метаболітами триптофану є N-формілкінуренін (NFK) і кінуренін (Куп). Відповідно до [8] довгохвильовий максимум поглинання при 322 нм відповідає N-формілкінуреніну (NFK), а при 360 нм – кінуреніну (Куп). Під час збудження флуоресценції на довжинах хвиль $\lambda_{ex} = 325$ нм (NFK) і $\lambda_{ex} = 365$ нм (Куп) спостерігали широкі смуги випромінювання на ділянці спектру 370–500 нм із максимумом при 434 нм і 480 нм відповідно. Водночас у випадку збудження з $\lambda_{ex} = 280$ нм, що відповідає Trp, випромінювання не відбувалось.

Ще одним флуоресцентним продуктом може бути гідроксикінуренін (ОНКуп). Його аддукти з дипептидами характеризувались смугою випромінювання з $\lambda_{em} = 490$ при $\lambda_{ex} = 390$ нм, водночас у спектрі поглинання спостерігалась смуга подібно до смуги Куп із максимумом $\lambda_{abs} = 365$ нм [9,10]. Хоча в роботі [11] максимум випромінювання для ОНКуп заміщеного в 3- та 5- положенні зазначено як 460 нм.

У роботі [12] максимум випромінювання NFK зазначено як 434 нм ($\lambda_{ex} = 320$ нм). У тій самій роботі показано, що під час окиснення триптофану до формілкінуреніну проміжними продуктами можуть бути гідроксо- та пероксосополики: їхні максимуми поглинання розташовуються

при 234/296 і 235/292 нм. За характером смуг поглинання досліджуваного зразка "pH6/100°C" можемо припустити також утворення подібних сполук.

Смугу флуоресценції з максимумом близько 400 нм спостерігали автори [13]. Вона відповідала випромінюванню кінуренинової кислоти, яка у спектрах поглинання проявляла дві смуги – при 251 і 340 нм. У близьких до вказаних спектральних діапазонів розташовані і смуги ксантуринової кислоти [14]. Кінуренинова і ксантуринова кислоти є продуктами більш повного окиснення кінуреніну, що, імовірно, відбувається за високої температури реакційного середовища.

У підтвердження кінуренинового шляху перетворення триптофану впродовж реакції з HAuCl_4 у нейтральному середовищі нами було продемонстровано наявність у мас-спектрах сигналів фрагментованих молекул, зазначених вище.

Зокрема, у мас-спектрах надосадової рідини колоїдних систем у режимі позитивних іонів виявлено сигнали іонізованих фрагментів при 118, 146 та 174 Да. Це є свідченням глибокої фрагментації NFK і Куп, більшість сигналів іонізованих фрагментів яких, відповідно до [12] і [15], збігаються.

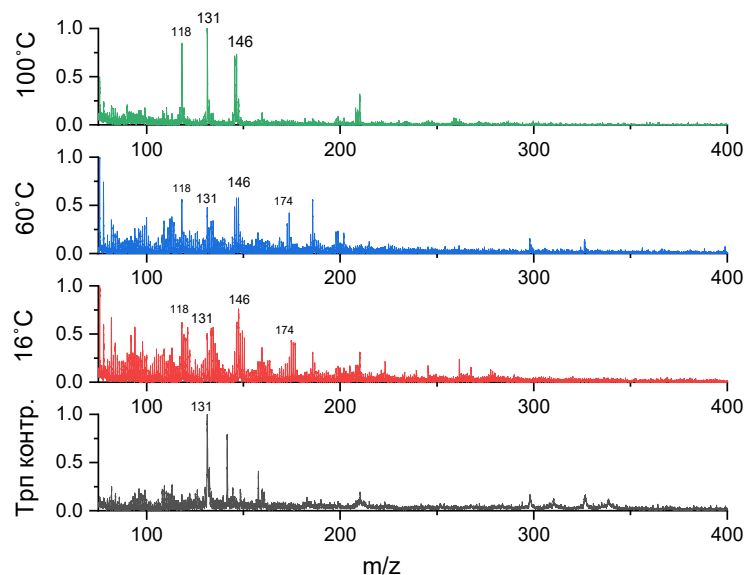


Рис. 3. Нормовані мас-спектри розчинів над осадом колоїдних систем, синтезованих за температури реакції 20, 60 і 100 °С (концентрації вихідних реагентів $C(\text{Trp}) = C(\text{Au}) = 10^{-4}$ моль/л), записані в режимі позитивних іонів

Сигнал триптофану при 131, що є свідченням іонізації індольного фрагмента молекули, зникає у мас-спектрах систем у порядку $\text{Trp-pH}6/100^\circ\text{C-pH}6/60^\circ\text{C-pH}6/20^\circ\text{C}$ (зі зменшенням температури реакції) аналогічно до зменшення інтенсивності смуг у спектрах збудження/флуоресценції. Трп, наявний у системах, одержаних за вищих температур, може давати внесок і в загальне поглинання, хоча виокремити смуги поглинання для кожного продукту неможливо.

Отже, за допомогою методів абсорбційної та флуоресцентної спектроскопії, а також мас-спектрометрії показано, що трансформація триптофану в системі з тетрахлорауратною кислотою (HAuCl_4) у процесі утворення наночастинок золота в нейтральному середовищі відбувається за кінурениновим шляхом. Такий процес є основним метаболічним шляхом перетворення цієї амінокислоти в організмі людини, що свідчить на користь зниження токсичності наносистеми в цілому за рахунок використання амінокислоти.

Список використаної літератури

1. Jain S. Gold nanoparticles as novel agents for cancer therapy / S. Jain, D. G. Hirst, J. M. O'Sullivan // *Brit. J. Radiol.* – 2012. – Vol. 85. – № 1010. – P. 101–113.
2. Size matters: gold nanoparticles in targeted cancer drug delivery / E. C. Dreaden, L. A. Austin, M. A. Mackey, M. A. El-Sayed // *Ther. Deliv.* – 2012. – Vol. 3. – № 4. – P. 457–478.
3. Mitra R. N. In situ Preparation of Gold Nanoparticles of Varying Shape in Molecular Hydrogel of Peptide Amphiphiles / R. N. Mitra, P. K. Das // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – Vol. 112. – № 22. – P. 8159–8166.
4. Kar T. pH-Triggered conversion of soft nanocomposites: in situ synthesized AuNP-hydrogel to AuNP-organogel / T. Kar, S. Dutta, P. K. Das // *Soft Matter*. – 2010. – Vol. 6. – № 19. – P. 4777–4787.
5. Si S. Tryptophan-based peptides to synthesize gold and silver nanoparticles: a mechanistic and kinetic study / S. Si, T. Mandal // *Chem. Eur. J.* – 2007. – Vol. 13. – № 11. – P. 3160–3168.
6. Mishra N.K. Modulating peptide amphiphile morphology by gold nanocolloids / N.K. Mishra, K.B. Joshi, S. Verma // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 455. – P. 145–153.
7. Water-dispersible tryptophan-protected gold nanoparticles prepared by the spontaneous reduction of aqueous chloroaurate ions by the amino acid / P. Selvakannan, S. Mandal, S. Phadtare, A. Gole, R. Pasricha, S. D. Adyanthaya, M. Sastry // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 269. – № 1. – P. 97–102.
8. Fluorescence characteristics of kynurenine and N'-formylkynurenine. Their use as reporters of the environment of tryptophan 62 in hen egg-white lysozyme / Y. Fukunaga, Y. Katsuragi, T. Izumi, F. Sakiyama // *J. Biochem.* – 1982. – Vol. 92. – № 1. – P. 129–141.
9. Aquilina J. A. Elucidation of a Novel Polypeptide Cross-Link Involving 3-Hydroxykynurenine / J. A. Aquilina, J. A. Carver, R. J. W. Truscott // *Biochemistry*. – 1999. – Vol. 38. – P. 11455–11464.

T. Makarenko, stud.
 taisiya.mac@gmail.com,
 R. Linnik, Ph.D.,
 M. Malysheva, Ph.D.,
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
 Iu. Mukha, Ph.D.,
 N. Vityuk, Ph.D.,
 O. Severinovskaya, Ph.D.,
 A. Eremenko, D.Sci.,
 Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

TRYPOTOFAN TRANSFORMATION DURING THE REACTION WITH TETRACHLOROAUROIC ACID

Gold nanoparticles (Au NPs) are effective agents for early diagnostic and treatment of a variety of diseases, including cancer. However, initial components in the synthesis like surfactants, which are commonly used to stabilize nanoparticles, can produce toxic effects on living organisms. Thus, finding ways to reduce the toxicity of nanoscale preparations is an actual problem. In this regard the essential amino acid tryptophan (Trp) is a promising reagent for the synthesis of Au NPs that can serve as a reducer of Au(III) ions and particle stabilizer.

In this work, in order to increase the biocompatibility of the nanoscale system, the synthesis of gold nanoparticles was performed in the presence of Trp. The reaction between HAuCl_4 and Trp proceeded in aqueous medium with neutral pH at different temperatures. Spectral characteristics of products formed in Au/Trp systems and were studied.

In the absorption spectra the main band of Trp at 280 nm was shifted to 250 nm during the reaction; for all studied systems upon excitation of fluorescence with the wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm the maximum of the emission bands were observed at $\lambda_{\text{em}} = 450$ nm, while for initial tryptophan ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm) it was located at $\lambda_{\text{ex}} = 375$ nm.

Mass spectra of Trp solution in positive mode contained the signal at 131 Da, that was characteristic for ionized indole moiety of amino acid. For supernatants of studied Au/Trp systems in positive mode signals of ionized fragments with masses of 118, 146 and 174 Da were observed. Based on the data it was revealed that amino acid oxidation proceeded through the formation of kynurenine or through the "kynurenine pathway", that corresponds to the metabolic conversion of amino acid in human organism and proves the biocompatibility of formed products.

Keywords: nanoparticles, gold, tryptophan, absorption, fluorescence, ionization.

10. Aquilina J. A. Polypeptide Modification and Cross-Linking by Oxidized 3-Hydroxykynurenine / J. A. Aquilina, J. A. Carver, R. J. W. Truscott // *Biochemistry*. – 2000. – Vol. 39. – P. 16176–16184.

11. A spectrophotofluorometric study of compounds of biological interest / D. E. Duggan, R. L. Bowman, B. Brodie, S. Udenfriend // *Arch. Biochem. Biophys.* – 1957. – Vol. 68. – № 1. – P. 1–14.

12. Tryptophan Oxidation by Singlet Molecular Oxygen [$\text{O}_2(^1\Delta_g)$]: Mechanistic Studies Using ^{18}O -Labeled Hydroperoxides, Mass Spectrometry, and Light Emission Measurements / G. E. Ronsein, M. C. B. Oliveira, S. Miyamoto, M. H. G. Medeiros, P. Di Mascio // *Chem. Res. Toxicol.* – 2008. – Vol. 21. – № 6. – P. 1271–1283.

13. Improved method for determination of kynurenine acid in rat plasma by column-switching HPLC with post-column fluorescence detection / S. Mitsuhashi, T. Fukushima, J. Kawai, M. Tomiya, T. Santa, K. Imai, T. Toyooka // *Anal. Chim. Acta*. – 2006. – Vol. 562. – № 1. – P. 36–43.

14. Photoinduced tautomeric transformations of xanthurenic acid / [V. V. Yanshole, P. S. Sherin, N. P. Gritsan, O. A. Snytnikova, V. I. Mamatyuk, J. Grilj, E. Vauthey, R. Z. Sagdeev, Y. P. Tsentalovich // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – № 32. – P. 9502–9515.

15. A study of kynurenine fragmentation using electrospray tandem mass spectrometry / S. Vazquez, R. J. W. Truscott, R. A. J. O'Hair, A. Weimann, M. M. Sheil // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* – 2001. – Vol. 12. – № 7. – P. 786–794.

References

1. Jain S., Hirst D. G., O'Sullivan J. M. *Brit. J. Radiol.*, 2012, 85(1010), 101–113.
2. Dreaden E. C., Austin L. A., Mackey M. A., El-Sayed M. A. *Ther. Deliv.*, 2012, 3(4), 457–478.
3. Mitra R. N., Das P. K. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(22), 8159–8166.
4. Kar T., Dutta S., Das P. K. *Soft Matter*, 2010, 6(19), 4777–4787.
5. Si S., Mandal T. K. *Chem. Eur. J.*, 2007, 13(11), 3160–3168.
6. Mishra N. K., Joshi K. B., Verma S. J. *Colloid Interface Sci.*, 2015, 455, 145–153.
7. Selvakannan P., Mandal S., Phadtare S., Gole A., Pasricha R., Adyanthaya S. D., Sastry M. J. *Colloid Interface Sci.*, 2004, 269(1), 97–102.
8. Fukunaga Y., Katsuragi Y., Izumi T., Sakiyama F. *J. Biochem.*, 1982, 92(1), 129–141.
9. Aquilina J. A., Carver J. A., Truscott R. J. W. *Biochemistry*, 1999, 38, 11455–11464.
10. Aquilina J. A., Carver J. A., Truscott R. J. W. *Biochemistry*, 2000, 39, 16176–16184.
11. Duggan D. E., Bowman R. L., Bernard B. B., Udenfriend S. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1957, 68(1), 1–14.
12. Ronsein G. E., Oliveira M. C. B., Miyamoto S., Medeiros M. H. G., Di Mascio P. *Chem. Res. Toxicol.*, 2008, 21(6), 1271–1283.
13. Mitsuhashi S., Fukushima T., Kawai J., Tomiya M., Santa T., Imai K., Toyooka T. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 562(1), 36–43.
14. Yanshole V. V., Sherin P. S., Gritsan N. P., Snytnikova O. A., Mamatyuk V. I., Grilj J., Vauthey E., Sagdeev R. Z., Tsentalovich Y. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12(32), 9502–9515.
15. Vazquez S., Truscott R. J. W., O'Hair R. A. J., Weimann A., Sheil M. M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2001, 12(7), 786–794.

Надійшла до редакції 13.11.2020

Т. Макаренко, студ.
 taisiya.mak@gmail.com,
 Р. Линник, канд. хим. наук,
 М. Малышева, канд. хим. наук,
 Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
 Ю. Муха, канд. хим. наук,
 Н. Витюк, канд. хим. наук,
 О. Севериновская, канд. хим. наук,
 А. Еременко, д-р хим. наук,
 Институт химии поверхности имени О. О. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина

ТРАНСФОРМАЦИЯ ТРИПТОФАНА В РЕАКЦИИ С ТЕТРАХЛОРАУРАТНОЙ КИСЛОТОЙ

Наночастицы золота (НЧ Au) являются эффективными средствами для ранней диагностики и терапии ряда заболеваний, в частности онкологических. Аминокислота триптофан (Трп) – перспективный биосовместимый реагент для синтеза НЧ Au, поскольку может играть роль восстановителя ионов Au^{3+} и стабилизатора частиц. Детального рассмотрения при изучении систем Трп/Au требуют продукты реакции, образующиеся в результате взаимодействия Трп с металлом. С целью повышения биосовместимости наноразмерной системы синтез наночастиц золота проведено в присутствии Трп. Исследовано влияние температуры на ход окислительно-восстановительной реакции между Трп и тетрахлорауратной кислотой ($HAuCl_4$) в нейтральной среде. Проанализированы спектральные характеристики исследуемых систем. На основе данных методов абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, а также масс-спектрометрии, продемонстрирован кинурениновый путь окисления триптофана в присутствии $HAuCl_4$, что соответствует метаболическому превращению аминокислоты в организме человека.

Ключевые слова: наночастицы, золото, триптофан, поглощение, флуоресценция, ионизация.

УДК 541.11

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).9](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).9)

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

Н. Усенко, канд. хим. наук,
 Н. Головата, канд. хим. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ОСОБЛИВОСТИ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОНЕНТІВ У РІДКИХ СПЛАВАХ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu)

Описано особливості взаємодії компонентів у рідких сплавах потрійних систем Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu), виявлені на основі сумісного аналізу концентраційних залежностей ентальпій змішування розплавів, отриманих авторами раніше методом високотемпературної калориметрії, фазових діаграм граничних бінарних систем і встановлення взаємозв'язку ентальпійного фактора з типом впорядкування у розплавах досліджених систем. Константована наочна подібність топології проєкцій $\Delta_m H$ розплавів систем Al-Ge-Fe(Ni, Cu) і принципово інший хід ізоентальпій змішування рідких сплавів системи Al-Ge-Mn. За абсолютною величиною значення $\Delta_m H^{min}$ закономірно змінюються від системи до системи. Вони приблизно однакові для Al-Ge-Mn(Fe) (близько -20 кДж·моль $^{-1}$), значно зростають у процесі переходу від Al-Ge-Fe до Al-Ge-Ni (-50 кДж·моль $^{-1}$), і далі суттєво спадають під час переходу до Al-Ge-Cu (-15 кДж·моль $^{-1}$). У розплавах систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) лінії екстремальної взаємодії розташовані в куті концентраційного трикутника, утвореному зазначеними 3d-металами, і поєднують концентрації, наближені за складом до найбільш стабільних інтерметалідів у подвійних системах Al(Ge)-Mn(Fe, Ni, Cu). Встановлені термохімічні властивості розплавів Al-Ge-Fe(Ni, Cu) передусім визначаються взаємодією компонентів у граничних бінарних системах Al-Fe(Ni, Cu) і Ge-Fe(Ni, Cu), причому вплив систем Al-Fe(Ni, Cu) превалює. Для системи Al-Ge-Mn визначальною є взаємодія компонентів у бінарній системі Ge-Mn. Системи Al-Ge-Mn(Fe, Cu) характеризуються значно меншими теплотами сплавоутворення порівняно з Al-Ge-Ni. Встановлені особливості взаємодії компонентів і відмінності у величині й характері термодинамічних функцій змішування в зазначених системах пояснюються особливостями та закономірними змінами електронної будови 3d металу у процесі переходу в 3d-ряд від Mn до Cu.

Ключові слова: алюміній, германій, манган, ферум, нікель, купрум, ентальпії змішування.

Вступ. Аморфні сплави на основі Ge, отримані під час швидкого охолодження розплаву, зазвичай містять Al як один із важливих легуючих елементів для поліпшення їхньої складової здатності. Ця властивість притаманна й рідким багатокомпонентним сплавам алюмінію з германієм, що містять 3d-метал [1]. Так, аморфні сплави в системі Al-Ge-Ni були отримані для композицій, де вміст Al і Ge становить 25,5–32,5 ат. % і Ni 8–13 ат. %, а в системах Al-Ge-Me (Me = Mn, Fe, Ni) було виявлено аморфні фази, які формуються в широкому діапазоні концентрацій і вирізняються цікавою технологічною властивістю – поєднанням твердості та пластичності, що дозволяє згинати матеріал на 180° без руйнування [1–3]. Система Al-Ge-Mn також інтенсивно досліджується у зв'язку з встановленням у ній фаз нового типу – квазікристалів, що виявляють феромагнітні властивості (наприклад, за складу сплавів $Al_{52.5}Ge_{22.5}Mn_{25}$ [4, 5] і $Al_{61}Ge_{18}Mn_{21}$ [6]). Крім того, системи Al-Ge-3d-Me є частинами більш складних систем, які також є цікавими матеріалами з погляду сучасних технологій (наприклад, Al-Ge-Mn-Cu(Fe) і Al-Cu-Fe-Ge-Mn [5, 7]). Тому вивчення термодинамічних властивостей таких сплавів має велике значення для

з'ясування факторів, які впливають на процес аморфізації, і представляє значний інтерес із практичного погляду для встановлення оптимальних умов отримання нових технологічних матеріалів.

Об'єкти й методи дослідження. У цій роботі проведено аналіз досліджених на кафедрі фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка термохімічних властивостей (інтегральних ентальпій змішування $\Delta_m H$ і надлишкових ентропій змішування $\Delta_m S^{exc}$) рідких сплавів потрійних систем Al-Ge-3d-Me (де 3d-Me = Mn, Fe, Ni, Cu), які було вивчено нами методом високотемпературної калориметрії в [8–11] у широкому діапазоні складу за 1620, 1740, 1800 і 1383 K відповідно, із метою встановлення закономірностей зміни термодинамічних властивостей і підтвердження їхнього взаємозв'язку з типом впорядкування у розплавах досліджених систем.

Результати та їхнє обговорення. Проаналізуємо основні особливості енергетики сплавоутворення в досліджених системах, які дозволяють зробити висновки про взаємодію компонентів сплавів і природу ближнього порядку в них. Так, на рис. 1 наведено проєкції ізоліній

отриманих значень $\Delta_m H$ (ізоентальпій) розплавів систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) на концентраційні трикутники, а на рис. 2 представлено екстремуми інтегральних ентальпій

змішування ($\Delta_m H^{min}$) розплавів зазначених потрійних систем порівняно з аналогічними величинами для граничних бінарних систем Al(Ge)-Mn(Fe, Ni, Cu).

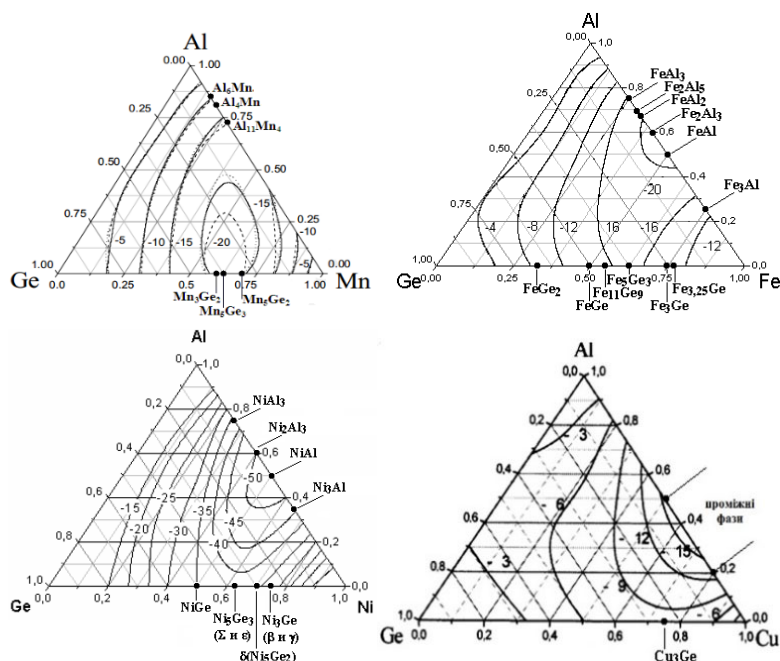


Рис. 1. Ізолнії інтегральних ентальпій змішування розплавів потрійних систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) за 1620 [8], 1740 [9], 1800 [10] і 1383 K [11] відповідно, кДж·моль⁻¹

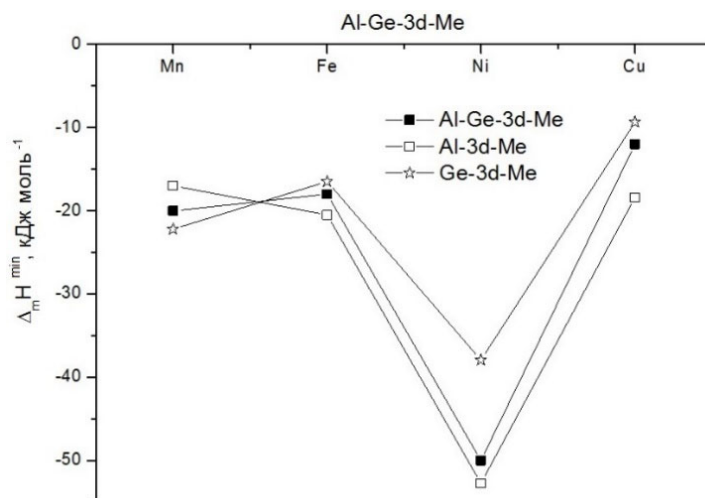


Рис. 2. Екстремуми інтегральної ентальпії змішування рідких сплавів систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) порівняно з такими для граничних бінарних систем Al(Ge)-3d-Me, кДж·моль⁻¹

З рис. 1 одразу можна констатувати виражену подібність топології проєкцій $\Delta_m H$ розплавів систем Al-Ge-Fe(Ni, Cu) і принципово інший хід ізоентальпій змішування рідких сплавів системи Al-Ge-Mn. За абсолютною величиною значення $\Delta_m H^{min}$ змінюються від системи до системи так: вони приблизно однакові для Al-Ge-Mn(Fe) (близько -20 кДж·моль⁻¹), потім значно зростають у процесі переходу від Al-Ge-Fe до Al-Ge-Ni (-50 кДж·моль⁻¹), і далі суттєво спадають під час переходу до Al-Ge-Cu (-15 кДж·моль⁻¹) (рис. 2).

Для пояснення визначеного ходу ізоентальпій змішування, які характеризують взаємодію компонентів у досліджених потрійних системах, необхідно коротко проаналізувати термодинамічні властивості та фазові діаграми відповідних граничних бінарних систем. На рис. 1 представлено також сполуки та фази змінного складу, наявні у граничних подвійних системах відповідно до їхніх фазових діаграм.

Утворення розплавів усіх граничних бінарних систем характеризується від'ємними ентальпіями змішування. Із них тільки система Al-Ge – спільна для всіх потрійних – має фазову діаграму простого евтектичного типу [12], а незначні від'ємні величини ентальпії змішування ($\Delta_m H^{min} = -3.5$ кДж·моль⁻¹ [13]) пов'язані з деяким підсиленням взаємодії між різноименними атомами при переході сплавів цієї системи із твердого стану в рідкий. Інші граничні подвійні системи характеризуються значними від'ємними величинами $\Delta_m H$, а на їхніх фазових діаграмах встановлено безліч фаз змінного складу. Загальне співвідношення енергетики взаємодії компонентів у граничних бінарних системах, що утворюють потрійні Al-Ge-3d-Me, також наочно демонструє рис. 2. Сукупний аналіз цих бінарних систем дозволяє зробити висновок про наявність чіткої кореляції між величиною й розташуванням екстремума ентальпії змішування рідких сплавів та існуванням найбільш термічно стабільних

твердих фаз у відповідних бінарних системах. Це свідчить про те, що під час переходу в рідкий стан у подвійних розплавах Al(Ge)-Fe(Ni,Cu) зберігається достатньо сильна взаємодія між компонентами, яка сприяє утворенню подвійних асоціатів із різноимених атомів і призводить до значних від'ємних відхилень від ідеальних розчинів. Крім того, взаємодія компонентів у системі Ge-Mn більш інтенсивна, ніж в Al-Mn. Для інших систем, що розглядаються, співвідношення протилежне: взаємодія частинок у розплавах систем Al-Fe(Ni, Cu) однозначно вища за таку в системах Ge-Fe(Ni, Cu) і спочатку суттєво збільшується за абсолютною величиною від залізовмісних систем до нікелевмісних, а потім різко спадає під час переходу до купруовмісних систем. Такий порядок зміни ентальпії сплавоутворення загалом непогано узгоджується з уявленнями про достатньо ефективне перекриття електронних оболонок елементів, що сплавляються, за металічним типом зі зміщенням електронної густини до більш електронегативного атому. Ним є Ge у парі з 3d-Me і Al, а також 3d-Me у парі з Al. Відповідно до загальноприйнятих уявлень, менші теплові ефекти сплавоутворення систем Ge-3d-Me порівняно з Al-3d-Me задовільно можна пояснити значно меншою різницею електронегативностей компонентів у першому випадку. Значні теплові ефекти сплавоутворення з нікелем пояснюються, насамперед, особливостями будови 3d-зони Ni, якій для заповнення не вистачає одного електрона, під час отримання якого 3d-зона ефективно зменшує свою енергію в цілому, про що свідчать результати розрахунків кривих електронної густини [14].

Водночас величини $\Delta_m H^{min}$, що належать до потрійних розплавів, для всіх досліджених систем розташовані між аналогічними величинами у граничних подвійних системах Al(Ge)-3d-Me (рис. 2). Отже, є очевидною кореляція між енергетикою взаємодії компонентів у розплавах граничних бінарних систем і величиною й топологією ізоентальпій змішування відповідних потрійних розплавів.

Розглянемо більш докладно концентраційний хід ефектів сплавоутворення у зазначених потрійних і відповідних граничних подвійних системах.

Ентальпії змішування розплавів системи Al-Ge-Mn характеризуються від'ємними значеннями, що зменшуються за абсолютною величиною зі зростанням мольної частки германію й алюмінію в потрійному сплаві, тобто, взаємодія компонентів збільшується в напрямі від сторони Ge-Al до кута мангану. За невеликого вмісту мангану ізоентальпії розташовані приблизно паралельно до сторони Ge-Al.

Сплавоутворення рідких сплавів системи Ge-Mn супроводжується суттєвими від'ємними теплотами змішування ($\Delta_m H^{min} = -25$ кДж·моль⁻¹), парціальна ентальпія змішування германію при нескінченному розведенні

($\Delta_m \bar{H}_{Ge}^{\infty}$) складає більше -88 кДж·моль⁻¹, а аналогічна величина для мангану – близько -26 кДж·моль⁻¹ [15]. Концентраційний хід термодинамічних характеристик свідчить про наявність у розплавах Ge-Mn впорядкування за типом хімічної сполуки за $x_{Mn} = 0.7$. Область максимальної взаємодії компонентів у розплавах цієї системи зміщена в бік мангану, де, відповідно до фазової діаграми [16], у твердому стані існують сполуки Mn₃Ge₂, Mn₅Ge₃, Mn₅Ge₂.

Фазова діаграма системи Al-Mn [17] характеризується наявністю багатих на алюміній хімічних сполук і проміжних фаз (склади Al₆Mn, Al₄Mn, Al₁₁Mn₄), що корелює зі значеннями ентальпій змішування компонентів – парціальних при нескінченному розведенні ($\Delta_m \bar{H}_{Al}^{\infty} = -50$, $\Delta_m \bar{H}_{Mn}^{\infty} = -60$) та інтегральної ($\Delta_m H^{min} = -17$ кДж·моль⁻¹) [13].

Отже, зі збільшенням вмісту алюмінію в потрійних сплавах Al-Ge-Mn слід очікувати, що мікронеоднорідність потрійного розплаву, пов'язана із збереженням у рідкому стані переважного асоціювання атомів германію та мангану, зникає. Як результат, ентальпія змішування потрійних розплавів Al-Ge-Mn зменшується, оскільки взаємодія атомів Al і з Ge, і з Mn менша, ніж взаємодія Ge з Mn. Лінія максимальної взаємодії відповідає лінії, яка з'єднує склад у районі $x_{Mn} = 0.7$ у системі Ge-Mn і $x_{Mn} = 0.4$ у системі Al-Mn. Превалює вплив системи Ge-Mn.

Що стосується систем Al-Ge-Fe(Ni, Cu), то ентальпії змішування їхніх розплавів мають від'ємні значення, що зменшуються за абсолютною величиною зі зростанням мольної частки германію у вихідних подвійних сплавах, тобто в напрямі від сторони Al-Fe(Ni, Cu) до Al-Ge. Ізолінії доволі чітко орієнтовані на подвійні системи Al-Fe(Ni, Cu), однак вплив граничних систем Ge-Fe(Ni, Cu) також відчувається. Максимум взаємодії у розплавах систем Al-Ge-Fe(Ni) спостерігається в зоні еквіатомних подвійних сплавів AlFe (AlNi), а для системи Al-Ge-Cu – в зоні бінарного сплаву складу Cu_{0.75}Al_{0.25}.

Цікаві особливості, що дозволяють виявити тонкі ефекти міжатомної взаємодії, демонструють концентраційні залежності ентальпій змішування алюмінію при нескінченному розведенні ($\Delta_m \bar{H}_{Al}^{\infty}$) у бінарних рідких сплавах Ge-3d-Me різного складу (рис. 3), а також концентраційні залежності альфа-функцій змішування алюмінію ($\alpha_{Al} = \Delta_m \bar{H}_{Al} / (1 - x_{Al})^2$) уздовж променевих перерізів із сталим співвідношенням x_{Ge}/x_{3d-Me} (рис. 4). Із приводу α_{Me} -функцій варто зазначити, що вони є відображенням енергії взаємодії компонентів у розплавах [18]. Як показано в [19], існування екстремума на концентраційній залежності α_{Me} -функції вказує на відсутність можливості опису цих розчинів простими моделями (регулярні, субрегулярні розчини тощо) і свідчить, напевно, про їхній мікронеоднорідний стан.

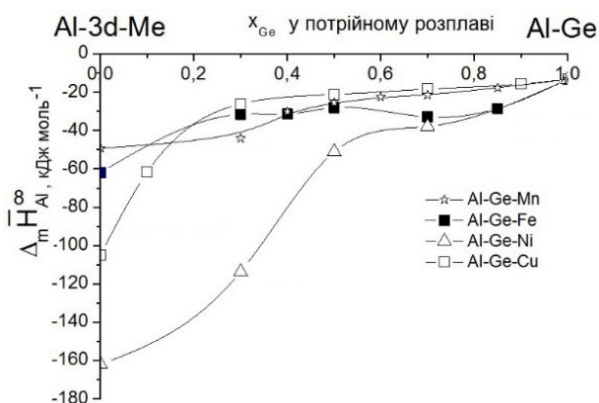


Рис. 3. Парціальні ентальпії змішування алюмінію при нескінченному розведенні рідких сплавів систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu), кДж·моль⁻¹

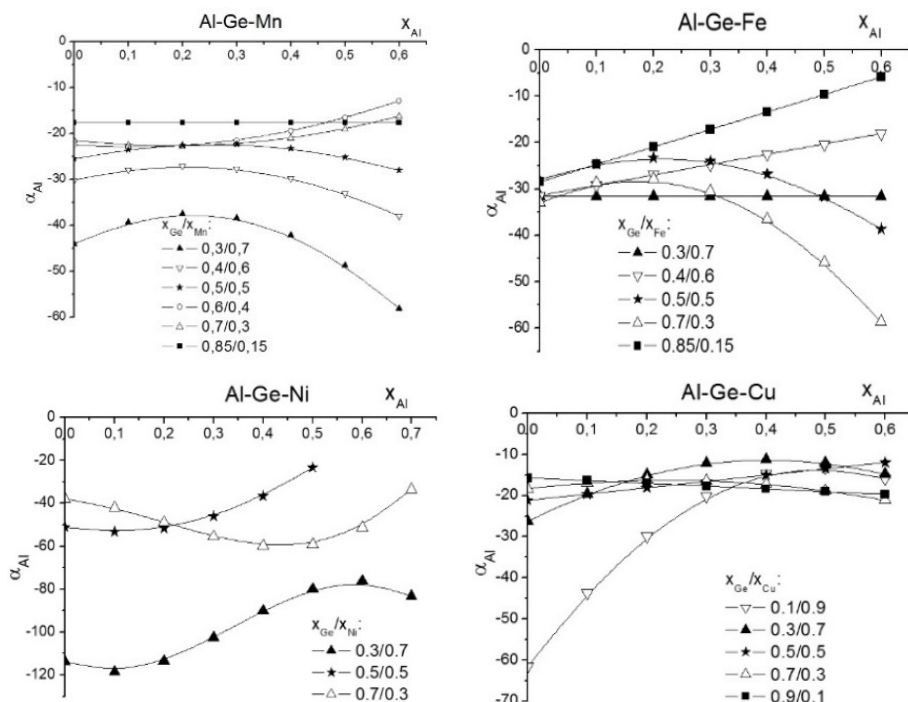
Рис. 4. α_{Al} -Функції рідких сплавів систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu)

Рис. 4 демонструє принципово різний концентраційний хід α_{Al} -функцій, незважаючи на те, що третім елементом усіх цих сплавів є 3d-метал.

Так, для системи Al-Ge-Mn α_{Al} -функція розплаву вздовж перерізу $x_{Ge}/x_{Mn}=0.85/0.15$ апроксимується прямою лінією, максимально подібною до такої в системі Al-Ge. Далі зі зменшенням вмісту германію, тобто, із наближенням до сторони трикутника, утвореної системою Al-Mn, хід кривих змінюється: з'являються опуклості й увігнутості, цей факт свідчить про мікронеоднорідність цих розплавів.

Для потрійних розплавів системи Al-Ge-Fe, виходячи з приблизно рівних значень інтегральних ентальпій змішування у граничних подвійних системах Al-Fe та Ge-Fe, можна очікувати, що вплив відповідних бінарних інтерметалідів на енергетику утворення потрійних сплавів буде однаковим. Проте встановлений експериментально у [9] хід α_{Al} -функції (лінії для перерізів $x_{Ge}/x_{Fe} = 0.3/0.7$; $0.4/0.6$ і $0.85/0.15$ наближаються до прямих, а криві для $x_{Ge}/x_{Fe} = 0.5/0.5$ і $0.7/0.3$ мають чіткі екстремуми за $x_{Al} = 0.2$, рис. 4), дозволяє зробити висновок, що впорядкування, обумовлене існуванням у твердому стані в подвійній системі Fe-Ge двох тугоплавких сполук, що плавляться конгруентно (Fe_5Ge_3 , $x_{Fe} = 0.625$, 1443 K і $FeGe_2$, $x_{Fe} = 0.333$, 1139 K) [20], вочевидь, зберігається в розплавах системи Al-Ge-Fe у зазначеному діапазоні концентрацій за температури експерименту. У системі Al-Fe максимум взаємодії зміщений у бік алюмінію, про що свідчать як значення ентальпій змішування компонентів при нескінченному розведенні ($\Delta_m \bar{H}_{Fe}^{\infty} = -78$, а $\Delta_m \bar{H}_{Al}^{\infty} = -57$ кДж·моль⁻¹ [13]), так і розташування ділянки утворення проміжних сполук на відповідній діаграмі стану [20]. У тій концентраційній ділянці, де було проведено наш експеримент в [9] ($0 < x_{Al} < 0.6$), за даними [21] відсутні тугоплавкі сполуки, що конгруентно плавляться, для яких могли б зберігатися відповідні асоціати в рідкому стані й таким чином впливати на термодинаміку сплавоутворення потрійної системи Al-Ge-Fe. Це підтверджує також аналіз значень $\Delta_m S^{exc}$, отриманих для розплавів Al-Ge-Fe вздовж перерізів $x_{Ge}/x_{Fe} = \text{const}$ у [22]. Ці величини від'ємні для розплавів усіх досліджених перерізів потрійної системи і зростають за абсолютною величиною зі

збільшенням мольної частки феруму в потрійному сплаві й досягають екстремуму в тому діапазоні концентрацій, де в бінарній системі Fe-Ge існують два вищевказаних інтерметаліди. Такий концентраційний хід $\Delta_m S^{exc}$ дозволяє зробити висновок про збільшення впорядкування в цій потрійній системі у процесі зменшення концентрації германію.

Загалом, аналіз концентраційного ходу функцій змішування в розплавах Al-Ge-Fe свідчить про існування в цій потрійній системі екстремальної взаємодії вздовж перерізу Fe_5Ge_3 - Fe_2Al_5 . Це узгоджується з дослідженнями фізико-хімічних властивостей твердих сплавів цієї системи [23], згідно з якими екстремальна взаємодія компонентів спостерігається в куті феруму діаграми стану. Отже, визначальний вплив на енергетику сплавоутворення в потрійній системі Al-Ge-Fe в експериментально вивченій ділянці здійснюють системи Fe-Ge і Fe-Al, причому внесок першої домінує.

Утворення розплавів системи Al-Ge-Ni супроводжується найбільшими за абсолютною величиною екзотермічними ефектами з усіх розглянутих чотирьох потрійних систем. Інтегральні ентальпії змішування монотонно зменшуються в напрямі переходу від граничної подвійної системи Ni-Al до системи Ge-Al (рис. 2). Спостерігається закономірне зменшення парціальних ентальпій змішування алюмінію при нескінченному розведенні зі зростанням вмісту нікелю у вихідних подвійних сплавах (рис. 3). Так, для перерізу $x_{Ge}/x_{Ni} = 0.7/0.3$ значення $\Delta_m \bar{H}_{Al}^{\infty}$ складає -37.9 ± 8.10 кДж·моль⁻¹, а для $x_{Ge}/x_{Ni} = 0.3/0.7$ ця величина досягає -113.7 ± 8.22 кДж·моль⁻¹. Це дозволяє зробити висновок, що в системі Al-Ge-Ni взаємодія між атомами Al та Ni настільки превалює в потрійних розплавах поблизу нікелевого кута, що навіть парціальна ентальпія змішування для алюмінію при нескінченному розведенні для перерізу $x_{Ge}/x_{Ni} = 0.3/0.7$ (-113.7 кДж·моль⁻¹) зменшується відносно такої ж величини в бінарній системі Al-Ni (-162 кДж·моль⁻¹ за даними [13]) пропорційно зменшенню вмісту нікелю, тобто: $162 \cdot 0.7 = 113.4$. Це підтверджують також дані рентгенографічного дослідження розплавів Al-Ge-Ni [3], де показано, що взаємодія Al-Ni відіграє найважливішу роль у формуванні локальної атомної структури в розплавах

Al-Ge-Ni і найбільш суттєве зменшення найближчої міжатомної відстані відбувається з додаванням Ni до бінарних сплавів Al-Ge.

Для перерізу $x_{Ge}/x_{Ni} = 0.5/0.5$ ця адитивність уже не виконується, оскільки за такого складу в системі Ge-Ni відповідно до [24] існує у твердому стані сполука GeNi (тугоплавка та така, що плавиться конгруентно) і взаємодія в потрібному розплаві між атомами Ge та Ni дуже суттєво знижує можливий екзотермічний ефект від додавання алюмінію. Згідно з [3] між атомами Al та Ge існує конкуренція у формуванні локальної атомної структури навколо атомів Ni.

Варто зазначити, що адитивність значення парціальної ентальпії змішування для алюмінію при нескінченному розведенні в ході дослідження перерізів із максимальним вмістом 3d-Me у вихідному бінарному сплаві спостерігається тільки для нікелевмісної потрібної системи. Це пов'язано з дуже великою акцептуючою здатністю атомів нікелю: він має 3d-зону, якій для заповнення не вистачає всього одного електрону, і частина електронів алюмінію переходить до нікелю. Цей факт визначає суттєву екзотермічність процесу сплавоутворення в системі Al-Ge-Ni порівняно з іншими системами Al-Ge-Mn(Cu), у яких 3d-метали мають наполовину (для мангану) або повністю заповнену (для купруму) d-зону.

Інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Al-Ge-Ni також значно зростають за абсолютною величиною за збільшення вмісту нікелю у сплавах. Максимальні абсолютні значення цієї величини також припадають на переріз, який розташований найближче до граничної бінарної системи Al-Ni ($x_{Ge}/x_{Ni} = 0.3/0.7$; $\Delta_m H^{min} = -48.9 \pm 1.6$ кДж·моль⁻¹ при $x_{Al} = 0.3$). Отже, визначальною для сплавоутворення в дослідженому діапазоні концентрацій є взаємодія між атомами алюмінію та нікелю і збільшення вмісту германію в потрібних сплавах суттєво зменшує цю взаємодію. Цим пояснюється орієнтація ізоліній $\Delta_m H$ на подвійну систему Al-Ni, яка характеризується найбільш екзотермічною ентальпією змішування з усіх трьох граничних систем, що утворюють зазначену потрібну систему, і виходять на систему Ge-Ni, якій також притаманні значні екзотермічні величини $\Delta_m H$. Максимальна взаємодія між компонентами в цих потрібних розплавах спостерігається вздовж перерізу NiAl-Ni₅Ge₃, про що свідчать найбільші за абсолютною величиною екзотермічні значення $\Delta_m H$ у діапазоні концентрацій поблизу нікелевого кута концентраційного трикутника.

Для системи Al-Ge-Cu величина $\Delta_m \bar{H}_{Al}^{\infty}$ (рис. 3) спочатку доволі різко зменшується за абсолютною величиною до досягнення $x_{Ge} = 0.3$ у вихідному бінарному сплаві (зона існування електронної сполуки Cu₃Ge), а потім монотонно наближається до свого значення в подвійній системі Al-Ge. Для розплавів перерізів $x_{Ge}/x_{Cu} = 1/9, 3/7$ криві α_{Al} -функції (рис. 4) характеризуються наявністю екстремумів, які припадають на концентраційний інтервал $x_{Al} = 0.3-0.5$. Можна зробити висновок, що сплави цих перерізів далекі від регулярних і за характером взаємодії подібні до сплавів граничної системи Al-Cu, для якої є характерною аналогічна залежність α_{Al} -функції від складу. У потрібних розплавах Al-Ge-Cu можливе існування подвійних асоціатів, аналогічних до таких у рідких сплавах системи Al-Cu. Із віддаленням досліджених перерізів від сторони трикутника, утвореної бінарною системою Al-Cu, концентраційні залежності α_{Al} -функцій поступово набувають вигляду прямих, тобто, імовірно, розплави перерізів $x_{Ge}/x_{Cu} = 5/5, 9/1$ можна описати моделями регулярних або субрегулярних розчинів. Ці розплави термодинамічно подібні до граничної подвійної

системи Ge-Al, для якої є характерною лінійна залежність α_{Al} -функції від складу.

У системі Al-Ge-Cu екстремальні значення $\Delta_m S^{exc}$ притаманні рідким сплавам тих перерізів, що розташовані поблизу сторони трикутника, утвореної системою Al-Cu ($x_{Ge}/x_{Cu} = 1/9, 3/7$) [11]. Із збільшенням кількості германію в потрібних сплавах від'ємні значення $\Delta_m S^{exc}$ зменшуються за абсолютною величиною й навіть змінюються на додатні для сплавів, що належать до перерізів із максимальним вмістом германію ($x_{Ge}/x_{Cu} = 8/2$), оскільки для подвійної граничної системи Al-Ge надлишкові інтегральні ентропії змішування додатні [13].

Сумісний аналіз концентраційних залежностей термодинамічних функцій змішування, розташування екстремуму $\Delta_m H$ у куті купруму концентраційного трикутника системи Al-Ge-Cu з урахуванням того факту, що в системі Al-Cu область утворення фаз змінного складу зміщена саме до купруму, дозволяє зробити висновки, що впорядкування, обумовлене існуванням у твердому стані тугоплавкого інтерметаліда Cu₃Al, що плавиться конгруентно за 1323 K [25], вочевидь, зберігається в потрібних розплавах Al-Ge-Cu за незначних концентрацій германію за 1383 K (температура калориметричного експерименту) і руйнується зі зростанням вмісту останнього. Крім того, максимальне значення ентальпії змішування розплавів системи Al-Cu приблизно вдвічі перевищує теплоту утворення рідких сплавів Ge-Cu, тому вирішальний внесок у підсумковий енергетичний процес сплавоутворення цієї потрібної системи вносить взаємодія між атомами саме алюмінію та купруму й додавання атомів германію суттєво послаблює її. Слід зазначити, що разом з інтерметалідами системи Al-Cu на хід ізоентальпій впливає певним чином і електронна сполука Cu₃Ge з температурою плавлення 1022 K, оскільки екстремум інтегральної ентальпії змішування потрібних розплавів Al-Ge-Cu дещо зміщений у ділянку $x_{Cu} = 0.75$ бінарної системи Cu-Ge. Отже, екстремальна взаємодія компонентів розплавів потрібної системи Al-Ge-Cu спостерігається вздовж перерізу Cu₃Al-Cu₃Ge. Найбільший вплив на термодинаміку сплавоутворення в системі Al-Ge-Cu мають інтерметаліди, що утворюються в подвійній системі Al-Cu. Набагато менше впливають ті, які є присутніми в системі Ge-Cu. Це свідчить про те, що за значного вмісту купруму взаємодія Cu-Al превалює, за більш суттєвого вмісту германію додавання Al менше порушує певний досягнутий рівноважний розподіл електронної густини.

Висновки. Отже, у розплавах систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) лінії екстремальної взаємодії розташовані в ділянці концентраційного трикутника поблизу зазначених 3d-металів і поєднують концентрації, наближені за складом до найбільш стабільних інтерметалідів у подвійних системах Al(Ge)-Mn(Fe, Ni, Cu). Для розплавів Al-Ge-Fe(Ni, Cu) встановлені термохімічні властивості передусім визначаються взаємодією компонентів у граничних бінарних системах Al-Fe(Ni, Cu) і Ge-Fe(Ni, Cu), причому вплив систем Al-Fe(Ni, Cu) превалює. Для системи Al-Ge-Mn вирішальною є взаємодія компонентів саме в системі Ge-Mn. Відмінності у величині та характері взаємодії компонентів у цих системах визначаються особливостями електронної будови насамперед 3d-металів. Системи Al-Ge-Mn(Fe, Cu) мають значно менші теплоти сплавоутворення порівняно з Al-Ge-Ni, що пояснюється значною здатністю нікелю акцептувати електрони, що вирізняє його з-поміж решти задіяних у дослідженні 3d-металів, які проявляють значно нижчі акцептуючі властивості.

Список використаної літератури

1. Compositional range, thermal stability, hardness and electrical resistivity of amorphous alloys in Al-Si (or Ge)-transition metal systems / A. Inoue, Y. Bizen, H.M. Kimura, T. Masumoto, M. Sakamoto // J. Mater. Sci. – 1988. – V. 23. – P. 3640–3647.
2. Ductile aluminum-base amorphous alloys with two separate phases / A. Inoue, M. Yamamoto, H. M. Kimura, T. Masumoto // J. Mater. Sci. Lett. – 1987. – V. 6. – P. 194–196.
3. Structure of the Al-Ge-Fe alloys in the liquid and solid state / O. M. Yakovenko, O. S. Roik, V. P. Kazimirov, V. E. Sokol'skii, N. V. Golovataya, G. M. Zelinskaya, T. M. Mika // J. Non-Cryst. Sol. – 2017. – V. 455, Iss. 1. – P. 75–82.
4. Al-Ge-Mn and Al-Cu-Ge-Mn Quasi-Crystals with Coercivity at Room Temperature / A.-P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, N. Kataoka // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – V. 27. – P. L2252–L2255.
5. Stadnik Z. M. Magnetic properties of Al-Ge-Mn and Al-Cu-Ge-Mn icosahedral alloys / Z. M. Stadnik, G. Stroink // Phys. Rev. B Condens. Matter Phys. – 1991. – V. 43, Iss. 1. – P. 894–907.
6. Reisser R. Investigations of the magnetic properties of quasicrystalline AlGeMn I. General magnetic properties / R. Reisser, H. Kronmüller // J. Magn. Mater. – 1991. – V. 98, Iss. 3. – P. 261–272.
7. Stable Decagonal Quasicrystal in an Al-Mn-Fe-Ge System / Y. Yokoyama, Y. Yamada, K. Fukaura, H. Sunada, A. Inoue, R. Note // Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – V. 36. – P. 6470–6474.
8. Калориметрическое определение энтальпий смешения в тройной системе Ge-Mn-Al / В. Н. Дубина, Е. А. Белобородова, Т. Н. Зиневиц, Н. В. Котова // Расплавы. – 2002. – № 4. – С. 63–68.
9. Enthalpy of mixing of liquid Al-Fe-Ge alloys / D. S. Kanibolotsky, N. V. Kotova, O. A. Bieloborodova, V. V. Lisnyak // Z. Metallkd. – 2003. – V. 94. – № 12. – P. 1280–1292.
10. Энтальпии смешения в сплавах Ge-Ni-Al / В. С. Судацова, Н. В. Котова, Т. Н. Зиневиц, В. Н. Дубина // Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79. – № 3. – С. 422–426.
11. Thermodynamics of liquid aluminium-copper-germanium alloys / D. S. Kanibolotsky, N. V. Kotova, O. A. Bieloborodova, V. V. Lisnyak // J. Chem. Thermodyn. – 2003. – V. 35. – P. 1763–1774.
12. McAlister A. J. The Al-Ge (Aluminum-Germanium) system / A. J. McAlister, J. L. Murray // Bull. Alloy Phase Diagr. – 1984. – V. 5. – Article number: 341.
13. Баталин Г. И. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия / Г. И. Баталин, Е. А. Белобородова, В. П. Казимиров. – М.: Металлургия, 1983.
14. First-principle molecular dynamics study of the structural and electronic properties of liquid and amorphous Ni-Al alloys / J.-B. Zhu, S. Wang, M.-H. Qiao, W.-N. Wang, K.-N. Fan // J. Non-Cryst. Sol. – 2007. – V. 353, Iss. 27. – P. 2638–2645.
15. Thermodynamic Properties of Ge-Mn Melts / N. V. Kotova, E. A. Beloborodova, T. N. Zinevich, V. N. Dubina, V. S. Sudavtsova // Inorg. Mater. – 2005. – V. 41, Iss. 2. – P. 191–196.
16. Gokhale A.B. The Ge-Mn (Germanium-Manganese) system / A. B. Gokhale, R. Abbaschian // J. Phase Equil. – 1990. – V. 11. – P. 460–468.
17. Al-Mn (Aluminum-Manganese). Part of Subvolume 12A "Ac-Ag ... Au-Zr" / Editor: B. Predel // Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. – Landolt-Börnstein, Group IV Physical Chemistry. – Berlin: Springer, 2006.
18. Гельд П. В. Расплавы ферросплавного производства / П. В. Гельд, Б. А. Баум, М. С. Петрушевский. – М.: Металлургия, 1973.
19. Витусевич В. Т. Термодинамика образования расплавов систем железо-кремний-углерод и железо-хром-углерод: автореф. дис. на соискание научн. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.04 "Физическая химия" / В. Т. Витусевич. – Киев, 1986.
20. Okamoto H. Fe-Ge (Iron-Germanium) / H. Okamoto // J. Phase Equil. Diffus. – 2008. – V. 29. – P. 292–292.
21. Han K. Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al-Fe binary system / K. Han, I. Ohnuma, R. Kainuma // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 668. – P. 97–106.
22. Дослідження термодинамічних властивостей розплавів систем Ge-Fe та Al-Fe-Ge електрохімічним методом / Д. Каніболоцький, О. Белобородова, В. Стукало, В. Дубина, Н. Котова // Вісник Львівського університету. Серія хімія. – 2002. – Вип. 41. – С. 93–100.
23. Елютин О. П. Структура и свойства сплавов системы Fe-Al-Ge / О. П. Елютин, М. Х. Хачатрян // МитОМ. – 1972. – № 11. – С. 15–18.
24. Nash A. The Ge-Ni (Germanium-Nickel) system / A. Nash, P. Nash // Bull. Alloy Phase Diagr. – 1987. – V. 8. – P. 255–264.
25. Ponweiser N. Re-investigation of phase equilibria in the system Al-Cu and structural analysis of the high-temperature phase η_1 -Al₁₃Cu / N. Ponweiser, C. L. Lengauer, K. W. Richter // Intermetallics. – 2011. – V. 19, Iss. 11. – P. 1737–1746.

References

1. Inoue A., Bizen Y., Kimura H.M., Masumoto T., Sakamoto M., J. Mater. Sci., 1988, 23, 3640–3647.
2. Inoue A., Yamamoto M., Kimura H.M., Masumoto T., J. Mater. Sci. Lett., 1987, 6, 194–196.
3. Yakovenko O.M., Roik O.S., Kazimirov V.P., Sokol'skii V.E., Golovataya N.V., Zelinskay G.M., Mika T.M., J. Non-Cryst. Sol., 2017, 455, 75–82.
4. Tsai A.-P., Inoue A., Masumoto T., Kataoka N., Jpn. J. Appl. Phys., 1988, 27, L2252–L2255.
5. Stadnik Z.M., Stroink G., Phys. Rev., 1991, 43, 894–907.
6. Reisser R., Kronmüller H., J. Magn. Magn. Mater., 1991, 98(3), 261–272.
7. Yokoyama Y., Yamada Y., Fukaura K., Sunada H., Inoue A., Note R., Jpn. J. Appl. Phys., 1997, 36, 6470–6474.
8. Dubyna V.N., Beloborodova O.A., Zinevich T.N., Kotova N.V., Rasplavy, 2002, 4, 63–68. (In Russian).
9. Kanibolotsky D.S., Kotova N.V., Bieloborodova O.A., Lisnyak V.V., Z. Metallkd., 2003, 94(12), 1280–1292.
10. Sudavtsova V.S., Kotova N.V., Zinevich T.N., Dubyna V.N., Zh. Fiz. Khim., 2005, 79(3), 422–426. (In Russian).
11. Kanibolotsky D.S., Kotova N.V., Bieloborodova O.A., Lisnyak V.V., J. Chem. Thermodyn., 2003, 35, 1763–1774.
12. McAlister A.J., Murray J.L., Bull. Alloy Phase Diagr., 1984, 5, Article number: 341.
13. Batalin G.I., Beloborodova E.A., Kazimirov V.P. Thermodynamics and structure of aluminum-based liquid alloys. Moscow, Metallurgy, 1983, 160 p. (in Russian).
14. Zhu J.-B., Wang S., Qiao M.-H., Wang W.-N., Fan K.-N., J. Non-Crystall. Sol., 2007, 353(27), 2638–2645.
15. Kotova N.V., Beloborodova E.A., Zinevich T.N., Dubina V.N., Sudavtsova V.S., Inorg. Mater., 2005, 41(2), 191–196.
16. Gokhale A.B., Abbaschian R., J. Phase Equil., 1990, 11, 460–468.
17. Al-Mn (Aluminum – Manganese), Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Landolt-Börnstein New Series IV/12A Supplement to IV/5A, 1–6.
18. Gel'd P.V., Baum B.A., Petrushevskij M.S. Melts ferroalloy production. Moscow, Metallurgy, 1973. (in Russian)
19. Vitusevich V.T. Thermodynamics of the liquid alloy formation of iron-silicon-carbon and iron-chromium-carbon systems. Avtoref. kand. him. nauk, Kyiv, 1986. (in Russian)
20. Okamoto H., J. Phase Equil. Diffus., 2008, 29, 292.
21. Han K., Ohnuma I., Kainuma R., J. Alloys Compd., 2016, 668, 97–106.
22. Kanibolots'kyj D., Bieloborodova O., Stukalo V., Dubyna V., Kotova N., Visnyk L'viv. un-tu. Seriya khim., 2002, 41, 93–100. (In Ukrainian).
23. Eljutin O.P., Hachatrian M.H., Metalloved. Term. Obrab. Met., 1972, 11, 15–18. (In Russian).
24. Nash A., Nash P., Bull. Alloy Phase Diagr., 1987, 8, 255–264.
25. Ponweiser N., Lengauer C. L., Richter K. W., Intermetallics, 2011, 19(11), 1737–1746.

Надійшла до редколегії 20.04.2020

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

FEATURES OF COMPONENT INTERACTION IN LIQUID ALLOYS OF TERNARY Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu) SYSTEMS

The features of the component interaction in liquid alloys of ternary Al-Ge-3d-Me systems (Me = Mn, Fe, Ni, Cu) are described. A joint analysis of the concentration dependences of the enthalpies of mixing of liquid alloys previously obtained by the authors via high-temperature calorimetry, and also of the phase diagrams of the constituent binary systems was carried out. The relationship between the enthalpy values and the type of short-range ordering in liquid alloys of the studied systems was established. The visual similarity of the topology of the projections of $\Delta_m H$ isolines of the Al-Ge-Fe (Ni, Cu) liquid alloys and a completely different course of the isolines of the enthalpies of mixing for the liquid Al-Ge-Mn alloys are established. The changes in the absolute values of the $\Delta_m H^{min}$ from system to system are observed. The enthalpies are approximately the same for the Al-Ge-Mn and Al-Ge-Fe systems (about -20 kJ·mol⁻¹), they increase significantly from Al-Ge-Fe to Al-Ge-Ni (-50 kJ·mol⁻¹), and then decrease substantially towards the Al-Ge-Cu system (-15 kJ·mol⁻¹). For the Al-Ge-Mn (Fe, Ni, Cu) liquid alloys the lines of extreme interaction are located near the 3d-corner of the concentration triangle. These lines connect the compositions of the most stable intermetallic compounds in binary Al(Ge)-Mn(Fe, Ni, Cu) systems. It has been shown that the thermodynamic properties of Al-Ge-Fe (Ni, Cu) liquid alloys are mainly determined by the pair interaction of the components of the constituent binary Al-Fe(Ni, Cu) and Ge-Fe(Ni, Cu) systems, the influence of Al-Fe(Ni, Cu) systems being prevailed. For the Al-Ge-Mn system, the interaction of components in the Ge-Mn binary system gives the main contribution to the thermodynamic properties of the ternary system. The Al-Ge-Mn (Fe, Cu) systems are characterized by significantly lower absolute values of the heats of alloy formation compared to the Al-Ge-Ni one. The specified characteristics of component interaction in the ternary systems under consideration and different values of the enthalpies of mixing are determined by the peculiarities and regular changes of the electronic structure of 3d metals across the 3d series from Mn to Cu.

Keywords: aluminum, germanium, manganese, iron, nickel, copper, enthalpy of mixing.

Н. Котова, канд. хим. наук,
nkotova61@gmail.com
Н. Усенко, канд. хим. наук,
Н. Головатая, канд. хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu)

Описаны особенности взаимодействия компонентов в жидких сплавах тройных систем Al-Ge-3d-Me (Me = Mn, Fe, Ni, Cu), выявленные посредством совместного анализа концентрационных зависимостей энтальпий смешения расплавов, полученных авторами ранее методом высокотемпературной калориметрии, фазовых диаграмм граничных бинарных систем и установления взаимосвязи энтальпийного фактора с типом упорядочения в расплавах исследованных систем. Констатировано наглядное подобие топологии проекций $\Delta_m H$ расплавов систем Al-Ge-Fe(Ni, Cu) и принципиально иной ход изотермического смешения жидких сплавов системы Al-Ge-Mn. По абсолютной величине значения $\Delta_m H^{min}$ изменяются от системы к системе. Они приблизительно одинаковы для Al-Ge-Mn(Fe) (около -20 кДж·моль $^{-1}$), значительно увеличиваются при переходе от Al-Ge-Fe к Al-Ge-Ni (-50 кДж·моль $^{-1}$), и далее существенно уменьшаются при переходе к Al-Ge-Cu (-15 кДж·моль $^{-1}$). В расплавах систем Al-Ge-Mn(Fe, Ni, Cu) линии экстремального взаимодействия расположены в углу концентрационного треугольника, образованного указанными 3d-металлами, и соединяют концентрации, близкие по составу к наиболее стабильным интерметаллидам в двойных системах Al(Ge)-Mn(Fe, Ni, Cu). Установленные термодинамические свойства расплавов Al-Ge-Fe(Ni, Cu) прежде всего определяются взаимодействием компонентов в граничных бинарных системах Al-Fe(Ni, Cu) и Ge-Fe(Ni, Cu), причем влияние систем Al-Fe(Ni, Cu) преобладает. Для системы Al-Ge-Mn определяющим является взаимодействие компонентов в бинарной системе Ge-Mn. Системы Al-Ge-Mn(Fe, Cu) характеризуются значительно меньшими теплотами сплавообразования по сравнению с Al-Ge-Ni. Установленные особенности взаимодействия компонентов и отличия в величинах и характере термодинамических функций смешения в указанных системах объясняются особенностями и закономерными изменениями электронного строения 3d металла при переходе в 3d-ряду от Mn к Cu.

Ключевые слова: алюминий, германий, марганец, феррум, никель, купрум, энтальпии смешения.

УДК 543.272.2

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).10](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).10)

І. Матушко, канд. хім. наук,
mipigor@gmail.com,
Л. Олексенко, д-р хім. наук,
Н. Максимович, канд. хім. наук,
Г. Сколяр, пров. інж.,
О. Роїк, д-р хім. наук,
Г. Федоренко, канд. хім. наук,
Л. Луценко, канд. хім. наук,
О. Ріпко, пров. інж.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ГАЗОЧУТЛИВІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ НАНОМАТЕРІАЛИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ СЕНСОРІВ ВОДНЮ

Із застосуванням методу співосадження та золь-гель технології отримано напівпровідникові мікрокристалічні та нанорозмірні матеріали на основі $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ та $\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$. Вивчено морфологію та фазовий склад одержаних матеріалів. Встановлено, що одержані Co-вмісні сенсори, газочутливий шар яких створений на основі нанорозмірного матеріалу $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ (0,15 %Sb), виявляють вищу чутливість до мікроконцентрації H_2 (40 ppm) порівняно з сенсорами з газочутливим шаром, створеним на основі мікрокристалічного матеріалу. Дослідженнями динамічних параметрів сенсорів показано, що сенсори на основі наноматеріалу мають майже вдвічі кращу швидкість та менший час релаксації порівняно з сенсорами на основі мікрокристалічного матеріалу, близького за хімічним складом. Отримані результати пояснено з погляду енергетичної неоднорідності нанорозмірного та мікрокристалічного матеріалів поверхні газочутливого шару сенсорів.

Ключові слова: напівпровідникові матеріали $\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$, сенсори, водень, чутливість, швидкість.

Вступ. Натепер для визначення наявності в повітрі горючих і токсичних газів [1–3] широкого використання набули адсорбційно-напівпровідникові сенсори, які мають багато переваг перед іншими, а саме: високу чутливість до аналізованих газів, стабільність характеристик упродовж періоду використання, малі енергоспоживання та габарити, можливість роботи в широкому діапазоні температур оточуючого середовища. Усі ці якості роблять їх надзвичайно привабливими для створення портативних приладів для контролю наявності шкідливих газів у повітрі. Важливою сферою технології створення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів є розробка сенсорів водню, адже він є перспективним екологічно чистим паливом [4]. Оскільки водень є вибухонебезпечною речовиною, перехід до технології водневого палива потребує розробки надійних систем для детектування його витоків. Незважаючи на численні дослідження в галузі розробки сенсорів водню, дотепер не створено сенсорів, які б задовольняли всім потребам промисловості, тому завдання пошуку й розробки нових сенсорних матеріалів, а також поліпшення основних характеристик існуючих сенсорів є актуальним.

Для створення ефективних високочутливих адсорбційно-напівпровідникових сенсорів H_2 велике значення має морфологія сенсорного матеріалу, із якого виготовляється газочутливий шар сенсорів, зокрема, розмір частинок і їхній розподіл за розмірами. Оптимальним тут вважається якомога менший розмір зерен матеріалу та вузький розподіл їх за розмірами: це сприяє збільшенню активної поверхні сенсора та його механічній міцності. Велику роль відіграє також хімічна природа легуючих добавок до основного напівпровідникового матеріалу (SnO_2), каталітичні властивості активуючих добавок металів і їхніх оксидів, а також характер розподілу цих добавок на поверхні наночастинок діоксиду олова.

Перспективним методом одержання нанорозмірних оксидних матеріалів є золь-гель метод [5], який дає змогу контролювати морфологію кінцевого наноматеріалу, варіюючи ряд параметрів, зокрема природу розчинника, час старіння гелю і ксерогелю, рН розчину (у випадку водних розчинів) та інші параметри, які забезпечують можливість одержання нанорозмірного діоксиду олова в порівняно вузькому діапазоні розподілу частинок за розмірами.

Відомо [6], що SnO_2 має дуже великий електричний опір, який є певною перешкодою для його використання як сенсорного матеріалу. Одним із методів зменшення такого великого електричного опору є додавання до SnO_2 невеликої кількості добавок п'ятивалентних елементів, наприклад сурми (V) [7–9]. Зокрема, встановлено, що введення до діоксиду олова від 0,15 до 2 мас.% Sb дозволяє зменшити значення електричного опору на декілька порядків [10], а в роботі [9] було показано, що введення 0,15 мас.% Sb забезпечує оптимальне значення електричного опору сенсору під час створення його газочутливого шару на основі мікророзмірного SnO_2 , одержаного методом співосадження з водних розчинів SnCl_4 і SbCl_3 .

Серед каталітично активних добавок, які вводять до складу матеріалу газочутливого шару для збільшення сенсорної чутливості SnO_2 до водню, перспективними є оксиди кобальту – одні з найбільш активних гетерогенних каталізаторів окиснення H_2 серед оксидів інших перехідних металів [9]. Крім того, вони є дешевшими порівняно з металами платинової групи (Pt, Pd), які зазвичай використовують для підвищення чутливості сенсорних матеріалів.

Метою роботи є одержання мікророзмірного та нанорозмірного сенсорних матеріалів на основі $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ (0,15 мас.% Sb) методом співосадження та золь-гель методом і вивчення основних газочутливих властивостей (чутливості до мікроконцентрації водню та швидкодії) напівпровідникових сенсорів, створених на основі цих матеріалів.

Матеріали й методика досліджень. Для отримання мікророзмірного матеріалу $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ (0,15 мас.% Sb) використовували метод співосадження: відповідні гідроксиди олова (IV) і сурми (III) осаджували аміаком із суміші розчинів їх хлоридів у воді (0,15 мас.% у перерахунок на Sb_2O_3), отриманий осад відфільтровували, промивали водою від хлорид-іонів, сушили за 120°C і спікали за заданим температурним режимом від 25 до 580°C у програмованій печі GERO (Німеччина). Отримували жовтий дрібнокристалічний матеріал. Нанорозмірний діоксид олова отримували з використанням золь-гель технології: $1,5$ г пентагідрату олова (IV) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і SbCl_3 (0,15 % мас. у перерахунок на Sb_2O_3) розчиняли в 15 мл етиленгліколю під час нагрівання та перемішування за 80°C . Отриманий розчин переносили в керамічну чашку та витримували за 120°C на піщаній бані до випаровування приблизно 80% розчинника (за об'ємом). Отриманий темно-бурий в'язкий гель витримували для його "старіння" на повітрі за кімнатної температури протягом 30 хв, потім прогрівали в сушильній шафі за температури 150°C упродовж двох днів. Отриманий таким чином коричневий ксерогель піддавали термообробці за обмеженого доступу повітря за заданим температурним режимом від 25 до 600°C у програмованій печі GERO, унаслідок чого отримували світло-жовтий порошкоподібний матеріал. Обидва матеріали просочували розчином CoCl_2 із концентрацією $3,2 \cdot 10^{-2}$ М, із подальшою їхньою сушкою за 90°C і повторному спіканні кожного з одержаних напівпровідникових матеріалів на повітрі за однаковим температурним режимом (кінцева температура спікання – 590°C). Отримані матеріали використовували для виготовлення планарних керамічних адсорбційно-напівпровідникових сенсорів розміром $2,2 \cdot 2,2 \cdot 0,3$ мм, конструкція яких показана в роботі [11].

Дослідження чутливості сенсорів проводили у спеціальних електричних стендах із використанням атестованих повітряно-водневих газових сумішей у діапазоні концентрацій 40 – 1145 ppm. Мірою чутливості сенсорів вважали величину (γ), яку розраховували з відношення

значення величини опору сенсора в чистому повітрі (R_0) до значення величини його опору у присутності водню (R_g) однієї й тієї ж концентрації (40 ppm H_2). Потужність нагрівача сенсора була використана як аналог температури його газочутливого шару. Динамічні характеристики сенсора оцінювали за часом швидкодії та релаксації у процесі швидкості подачі газу (повітря чи газ, що аналізується) $0,4$ л/хв. Мірою швидкодії був час $t_{0,7}$ та $t_{0,9}$, за який величина сигналу сенсора досягає 70% або 90% від свого сталого значення під час подачі аналізованого газу. Мірою релаксації був час (t_p) за який величина сигналу сенсора зменшувалась на 90% від величини її сталого значення в аналізованому газі, у процесі подачі на сенсор повітря. Сигнали сенсорів фіксували за допомогою інтегратора SHIMADZU C-R6A (Японія).

Мікрофотографії мікророзмірних матеріалів були отримані на сканувальному електронному мікроскопі (СЕМ). Дослідження отриманого наноматеріалу методом ТЕМ проводили на електронному мікроскопі Selmi PEM – 125 К із прискорюючою напругою 100 кВ.

Вивчення фазового складу одержаних сенсорних матеріалів методом рентгенофазового аналізу проводили на рентгеновському дифрактометрі "ДРОН 3М" (випромінювання $\text{CuK}\alpha$). Аналіз рентгенограми проводили за положенням дифракційних піків і значеннями міжплощинних відстаней, які розраховували за рівнянням Вульфа – Бреґґа. Остаточну ідентифікацію фази проводили за положенням чотирьох найбільш інтенсивних рефлексів, що характерні для неї, у процесі порівняння експериментальних міжплощинних відстаней із відповідними літературними даними бази ASTM [12].

Результати досліджень і їхнє обговорення. Дослідження методом СЕМ морфології мікророзмірного матеріалу $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$, одержаного методом співосадження, показують утворення частинок розміром 1 – 30 мкм (рис. 1).

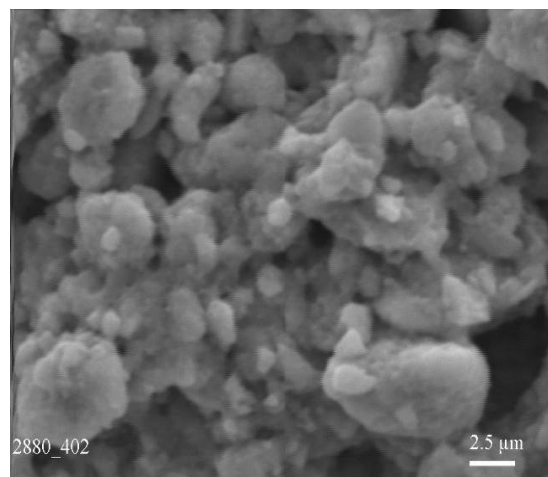


Рис. 1. СЕМ зображення поверхневого шару сенсора на основі мікророзмірного $\text{Co/SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$

Результати дослідження морфології напівпровідникового нанорозмірного отриманого золь-гель методом матеріалу $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ методом ТЕМ свідчать про утворення нанорозмірних частинок сферичної форми (рис. 2а). Розмір наночастинок знаходиться в діапазоні 5 – 25 нм із середнім розміром 12 нм. Наявність кільцевої електронної структури свідчить про нанорозмірність отриманого матеріалу (рис. 2б). Аналіз кільцевої електронної структури та порівняння її з даними літератури [13] вказує на тетрагональну структуру нанорозмірного діоксиду олова – каситериту.

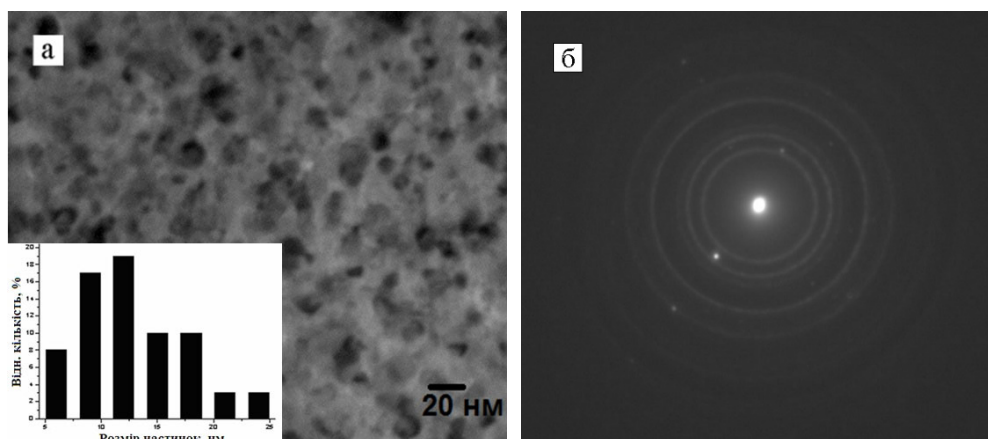


Рис. 2. TEM мікрофотографія отриманого наноматеріалу $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ (а); кільцева електроннограма $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ (б)

Дані електроннографічного дослідження нанорозмірного матеріалу $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ (рис. 2б) узгоджуються з результатами рентгенофазового аналізу. Рентгенограми зразків обох матеріалів показали присутність у них тільки рефлексів, що відповідають тетрагональній ($a \neq c$) модифікації SnO_2 каситериту. Фазу оксиду сурми (V) у мікророзмірному та нанорозмірному матеріалах

$\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ не було виявлено, імовірно, через занадто малий вміст Sb_2O_5 у матеріалах.

У табл. 1 наведено дані чутливості до водню сенсорів із газочутливим шаром на основі отриманих мікророзмірних і нанорозмірних матеріалів за різних температур роботи сенсорів.

Таблиця 1

Залежність величини чутливості сенсора (R_0/R_r) від концентрації водню у воднево-повітряній суміші (ppm) за потужностей нагрівача сенсора 0,25 Вт і 0,35 Вт

Метод співосадження		Золь-гель метод
Концентрація Н ₂ , (ppm)	Чутливість сенсорів (R ₀ /R _r)	
Потужність – 0,25 Вт		
45	1,39	3,1
116	1,8	4,5
296	2,4	6,8
540	3,3	8,7
1145	3,7	11,7
Потужність – 0,35 Вт		
45	2,4	3,9
116	3,4	6
296	5	9,9
540	6,2	13,9
1145	8	19,4

Бачимо, що, як за потужності нагрівача сенсора 0,25, так і за 0,35 Вт сенсори на основі матеріалу, одержаного золь-гель методом, демонструють більшу зміну сигналу під час підвищення концентрації водню порівняно з сенсорами, виготовленими з використанням матеріалу, одержаного методом співсаджання. Імовірно, це пов'язано з відносно більшою величиною поверхні наноматеріалу, що узгоджується з даними TEM, які вказують на значно менший розмір наночастинок для цього матеріалу порівняно зі зразком, одержаним методом співсаджання. Це підтверджується також даними вимірів питомої поверхні, які показали, що для наноматеріалу її величина є майже вдвічі більшою ($S_{\text{пит}} = 32 \text{ м}^2/\text{г}$) порівняно з питомою поверхнею мікророзмірного матеріалу ($S_{\text{пит}} = 15 \text{ м}^2/\text{г}$).

Важливим параметром, що характеризує придатність сенсора для його практичного використання, є швидкодія. Порівняльне дослідження цього параметру сенсорів проводили за різних значень потужності нагрівача сенсора – 0,25 і 0,35 Вт.

У табл. 2 наведені дані щодо динамічних характеристик (час відгуку $t_{0,7}$ і $t_{0,9}$ та час релаксації (τ_p) сенсорів. Бачимо, що для сенсора на основі нанорозмірного $\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ вони є набагато кращими за обох значень потужності нагрівача, ніж для сенсора на основі мікророзмірного матеріалу, причому за більшої температури час швидкодії сенсора та його релаксації стають меншими для сенсорів на основі як нанорозмірного, так і мікророзмірного матеріалів.

Таблиця 2

Швидкодія сенсорів на основі мікророзмірного та нанорозмірного $\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ в атмосфері 40 ppm H_2 /повітря за різних потужностей нагрівача сенсора

Мікророзмірний $\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$			Нанорозмірний $\text{Co}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$		
$t_{0,7}$, с	$t_{0,9}$, с	T_p , с	$t_{0,7}$, с	$t_{0,9}$, с	T_p , с
Потужність нагрівача сенсора, N = 0,25 Вт					
7,2	24	60	3,6	14	43
Потужність нагрівача сенсора, N = 0,35 Вт					
2	4	35	1,3	2,5	21

Отримані результати можна пояснити різним ступенем енергетичної неоднорідності поверхні мікророзмірного матеріалу та наноматеріалу, які використовували в

газочутливому шарі сенсорів. Зокрема, за даними TEM, наноматеріал має більш однорідну поверхню, ніж мікророзмірний матеріал. У свою чергу, величини $t_{0,7}$ і $t_{0,9}$

фактично визначаються часом встановлення динамічної рівноваги реакції окиснення H_2 на поверхні сенсора, а t_p – часом десорбції продуктів цієї реакції (H_2O) із поверхні сенсора. Для однорідної поверхні величини $t_{0,7}$, $t_{0,9}$ і t_p мають бути меншими, ніж для неоднорідної. Саме тому сенсори з наноматеріалу мають менші значення цих параметрів порівняно з сенсорами, виготовленими з мікрокристалічного матеріалу. Водночас, загальне зменшення $t_{0,7}$, $t_{0,9}$ і t_p сенсорів, виготовлених як із мікрокристалічного, так і з нанорозмірного матеріалів, зі збільшенням температури сенсорів пояснюється збільшенням швидкості окиснення водню та швидкістю десорбції продуктів реакції з поверхні сенсорів.

Висновки. Встановлено, що золь-гель метод із використанням етиленгліколю як розчинника є ефективним для отримання нанорозмірного сенсорного матеріалу на основі діоксиду олова. Під час проведення порівняльних досліджень Co -вмісних сенсорів, газочутливий шар яких створений на основі нанорозмірного та мікророзмірного напівпровідникових матеріалів однакового складу (SnO_2/Sb_2O_5 (0,15% Sb)), встановлено, що сенсори на основі наноматеріалу мають більшу чутливість до мікроконцентрацій водню та кращі показники щодо їхньої швидкодії та релаксації, що вказує на перспективність використання наноматеріалів для створення сенсорів газів.

Список використаної літератури

1. Ray S. C. Preparation and study of doped and undoped tin dioxide films by the open air chemical vapour deposition technique / S. C. Ray, M. K. Karanjai, D. Dasgupta // *Thin Solid Films*. – 1997. – Vol. 307. – P. 221–227.
2. Yamazoe N. Effects of Additives on Semiconductor Gas Sensors / N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama // *Sens. Actuators, B*. – 1993. – Vol. 4. – P. 283–289.
3. Maksimovich N. P. Device with semiconductor gas sensor for alcohol vapor detection in an exhaled air sample / N. P. Maksimovich, L. E. Yeremina // *Sens. Actuators, B*. – 1993. – Vol. 13. – P. 256–258.
4. Pregger T. Prospects of solar thermal hydrogen production processes / T. Pregger, D. Graf, W. Krewitt // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2009. – Vol. 34. – P. 4256–4267.
5. Zhang G. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol / G. Zhang, M. Liu // *J. Mater. Sci.* – 1999. – Vol. 34. – P. 3213–3219.
6. Patisserie B. CO tin dioxide sensor manufacturing and performances / B. Patisserie, R. Lalauze, C. Pijolat // *The 4th International Meeting on Chemical Sensors: International Conference, 13-17 September 1992: Technical Digest*. – Tokyo, 1992. – P. 1045–1048.

I. Matushko, PhD
mipigor@gmail.com
L. Oleksenko, Dr. Sci.,
N. Maksymovych, PhD
G. Skolyar, eng.
O. Roik, Dr. Sci.,
G. Fedorenko, PhD
L. Lutsenko, PhD
O. Ripko, eng.

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

7. Adsorption semiconductor detector for malfunction diagnosis of high voltage transformers / N. Maksymovych, O. Ripko, O. Maksymovych, O. Kaskevych, N. Nikitina, V. Ruchko, O. Kuzko, V. Yatsimirsky // *Sens. Actuators, B*. – 2003. – Vol. 93. – P. 321–326.
8. Adsorption semiconductor sensor for diabetic ketoacidosis diagnosis / N. Maksymovych, V. Vorotyntsev, N. Nikitina, O. Kaskevych, P. Karabun, F. Martynenko // *Sens. Actuators, B*. – 1996. – Vol. 35–36. – P. 419–421.
9. Sensitivity to hydrogen of sensor materials based on SnO_2 promoted with 3d metals / I. P. Matushko, V. K. Yatsimirskii, N. P. Maksimovich, N. V. Nikitina, P. M. Silenko, V. P. Ruchko, V. B. Ishchenko // *Theor. Exp. Chem.* – 2008. – Vol. 44. – P. 128–133.
10. Antimony-doped stannic oxide thick film gas sensor: US Patent 4614669: Appl. No 777,123 / L. N. Yannopoulos. – Published 30.09.1986.
11. Study of influence of palladium additives in nanosized tin dioxide on sensitivity of adsorption semiconductor sensors to hydrogen / L. P. Oleksenko, N. P. Maksymovych, E. V. Sokovykh, I. P. Matushko, A. I. Buvallo, N. Dollahon // *Sens. Actuators, B*. – 2014. – Vol. 196. – P. 298–305.
12. ASTM Diffraction Data Cards of X-ray Diffraction Data // American Society for Testing and Materials. – Philadelphia, USA. – P. 1946–1996.
13. Вплив методу одержання матеріалів газочутливого шару сенсорів H_2 на основі SnO_2 і Sb_2O_5 на їх властивості / Є. В. Сокових та ін. // *Сучасні проблеми хімії: 11-а Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 19–21 травня 2010 р.*: тези доп. – К., 2010. – С. 147.

References

1. Ray S.C., Karanjai M.K., Dasgupta D. *Thin Solid Films*, 1997, 307, 221–227.
2. Yamazoe N., Kurokawa Y., Seiyama T. *Sens. Actuators, B*, 1993, 4, 283–289.
3. Maksimovich N.P., Yeremina L.E. *Sens. Actuators, B*, 1993, 13, 256–258.
4. Pregger T., Graf D., Krewitt W. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2009, 34, 4256–4267.
5. Zhang G., Liu M. *J. Mater. Sci.*, 1999, 34, 3213–3219.
6. Patisserie B., Lalauze R., Pijolat C. *Proc. 4th Int. Meet. Chem. Sensors, Tokyo, 1992, 1045–1048*.
7. Maksymovych N., Ripko O., Maksymovych O., Kaskevych O., Nikitina N., Ruchko V., Kuzko O., Yatsimirsky V. *Sens. Actuators, B*, 2003, 93, 321–326.
8. Maksymovych N., Vorotyntsev V., Nikitina N., Kaskevych O., Karabun P., Martynenko F. *Sens. Actuators, B*, 1996, 36, 419–421.
9. Matushko I.P., Yatsimirskii V.K., Maksimovich N.P., Nikitina N.V., Silenko P.M., Ruchko V.P., Ishchenko V.B. *Theor. Exp. Chem.*, 2008, 44, 128–133.
10. Yannopoulos L.N. US Patent 4614669, No 06/777,123, published 30.09.1986.
11. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Sokovykh E.V., Matushko I.P., Buvallo A.I., Dollahon N. *Sens. Actuators, B*, 2014, 196, 298–305.
12. ASTM Diffraction Data Cards of X-ray Diffraction Data (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1946–1996).
13. Sokovykh E., Buvallo A., Matushko I., Maksymovych N.P., Oleksenko L.P. *Proc. XI Ukr. Sci. Conf. for Students and PhD students "Actual tasks of chemistry"*, Kyiv, 2010, 147 (in Ukrainian).

Надійшла до редколегії 12.11.2020

GAS SENSITIVE SEMICONDUCTOR NANOMATERIALS FOR CREATION OF HYDROGEN SENSORS

Co-precipitation method and sol-gel technique were used to prepare semiconductor microcrystalline and nanosized SnO_2/Sb_2O_5 and $Co/SnO_2/Sb_2O_5$ (0.15 wt.% Sb) materials aimed to create high sensitive hydrogen sensors. Morphology and phase composition of the obtained samples were studied by SEM, TEM and XRD methods. It was found that microcrystalline SnO_2/Sb_2O_5 material with particle size of 1–30 μm was obtained by a co-precipitation method and nanosized SnO_2/Sb_2O_5 material with particle size of 5–25 nm (an average size – 12 nm) was obtained by a sol-gel method. Only cassiterite phase was detected for both microcrystalline and nanosized materials.

Sensitivity measurements of the sensors were carried out with using of air-hydrogen mixtures in the concentration range of 40 – 1145 ppm H_2 , and dynamic characteristics (response time and relax time) were evaluated for 40 ppm H_2 at different heater power consumptions – 0.25 and 0.35 W. To increase sensitivities of the sensors, cobalt oxide, a known catalyst for hydrogen oxidation, was added to the resulting SnO_2/Sb_2O_5 materials.

It was shown that the sensors obtained by a sol-gel method demonstrate more significant sensitivity to hydrogen concentration in comparison with the sensors obtained by a co-precipitation method. It is probably associated with a higher surface area of the nanomaterial that agrees with its smaller particles as compared with the particles of the microcrystalline material. The Co-containing sensors based on the nanosized SnO_2/Sb_2O_5 material are established to reveal higher sensitivity to H_2 than microcrystalline $Co/SnO_2/Sb_2O_5$ sensors. The Co-containing sensors based on the nanosized SnO_2/Sb_2O_5 material were found to have better dynamic characteristics than microcrystalline $Co/SnO_2/Sb_2O_5$ sensors. The sensitivities increase and the response and recovery time decrease were found for both sensor materials at increasing of the sensors heater power consumption. The obtained results can be explained with different degree of energy surface heterogeneity of the used materials. The sensor response time is determined by the time of dynamic equilibrium establishment of the hydrogen oxidation reaction on the sensor surface and the recovery time is determined by the time of desorption of the H_2 oxidation reaction products (H_2O) from the sensor surface. Because of the processes, the sensor with a gas sensitive layer based on the nanosized material possessing with more homogeneous structure of its surface (according to the obtained TEM data) demonstrates improved gas sensitive properties in comparison with the sensor based on the microcrystalline material. The obtained results concerning the sensitivities to H_2 and the dynamic parameters of the created sensors point to possibility of effective usage of the sensors based on the nanomaterial to detect H_2 in air in the practice.

Keywords: semiconductor $Co/SnO_2/Sb_2O_5$ materials, sensors, hydrogen, sensitivity, response and recovery time.

И. Матушко, канд. хим. наук
mipigor@gmail.com,
Л. Олексенко, д-р хим. наук,
Н. Максимович, канд. хим. наук,
Г. Сколяр, ведущ. инж.,
А. Роик, д-р хим. наук,
Г. Федоренко, канд. хим. наук,
Л. Луценко, канд. хим. наук,
А. Рипко, ведущ. инж.,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕНСОРОВ ВОДОРОДА

При использовании метода соосаждения и золь-гель технологии получены полупроводниковые микрокристаллические и наноразмерные материалы на основе $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ и $\text{Co/SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$. Изучено морфологию и фазовый состав полученных материалов. Установлено, что полученные Co -содержащие сенсоры, газочувствительный слой которых создан на основе наноразмерного материала $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ (0,15 %Sb), демонстрируют большую чувствительность к микроконцентрациям H_2 (40 ppm) в сравнении с сенсорами с газочувствительным слоем на основе микрокристаллического материала. Исследованиями динамических параметров сенсоров показано, что сенсоры на основе наноматериала имеют почти в два раза лучшее быстродействие и меньшее время релаксации в сравнении с сенсорами на основе микрокристаллического материала, близкого по химическому составу. Полученные данные объяснены с точки зрения энергетической неоднородности наноразмерного и микрокристаллического материалов поверхности газочувствительного слоя сенсора.

Ключевые слова: полупроводниковые материалы $\text{Co/SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$, сенсоры, водород, чувствительность, быстродействие.

УДК 547.759.4

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).11](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).11)

Т. Єгорова, канд. хім. наук
tve2008@ukr.net,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
Б. Барнич, канд. хім. наук,
Каліфорнійський університет, Девіс, США,
З. Войтенко, д-р хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

РЕАКЦИЯ ПИРИДО[2,1-а]ИЗОИНДОЛУ 3 (R)- I (S)- N-α-МЕТИЛБЕНЗИЛМАЛЕИНИДАМИ

Уперше досліджено реакцію *N*-хіральних малеїнімідів із конденсованими ізоіндолами на прикладі піридо[2,1-а]ізоіндолу за стандартних умов для даного перегрупування та в умовах кінетичного контролю реакції в інертній атмосфері за -80°C із використанням TiCl_4 як каталізатора. Показано, що перебіг реакції є аналогічним дослідженому раніше, а продуктами є аддукти перегрупування першого типу, які у твердому стані мають скручений подвійний зв'язок, а в розчинах існують у вигляді суміші атроподіастереомерів унаслідок наявності асиметричного атома Карбону й ускладненого обертання навколо зв'язку C–C між екзоциклічним подвійним зв'язком і 2-(α -піридил)фенільним фрагментом. Співвідношення атроподіастереомерів відрізняється від попередньо досліджених реакцій, у яких не використовувалися оптично активні дієнофіли.

Ключові слова: піридо[2,1-а]ізоіндол, (R)-*N*- α -метилбензилмалеїнімід, (S)-*N*- α -метилбензилмалеїнімід, [4+2]-циклоприєднання, асиметрична індукція.

Вступ. Селективність хімічних реакцій створює нові можливості керованого синтезу речовин із заданими властивостями для потреб медичної хімії, матеріалознавства й інших суміжних галузей науки. Особливо це стосується такого потужного синтетичного методу побудови нових структур, як [4+2]-циклоприєднання. Натепер відомі різноманітні шляхи вирішення проблеми селективності реакції Дільса – Альдера. Так, для підвищення ендо-селективності використовують умови кінетичного контролю (помірні температури та невеликий час проведення реакції), кислоти Льюїса і спеціально підібрані молекулярні реактори. Для підвищення діастереоселективності та енантіоселективності використовують хіральні субстрати, хіральні реагенти, хіральні каталізатори або хіральне середовище. Іноді ці фактори поєднують і роблять ставку на подвійну асиметричну індукцію. Контроль діастерео- та енантіоселективності визначається стабілізацією одного з можливих перехідних станів. Нас цікавить не лише перевірка можливості асиметричної індукції в реакції Дільса – Альдера, але й програмування цієї індукції на подальший синхронний процес перегрупування першого типу в системі конденсованих ізоіндолів в умовах реакцій [4+2]-циклоприєднання, що потребує вивчення ряду конкретних класичних питань: як проходитиме реакція з хіральним малеїнімідом, буде відбуватися таке саме перегрупування аддуктів складу 1:2 чи є шанс використати дальню індукцію (асиметричний атом

Карбону в дієнофілі розташований через три сигма-зв'язки від реакційних центрів). Використання хіральних дієнофілів в асиметричних реакціях циклоприєднання для інших типів дієнів описане раніше [1-4], зокрема кілька досліджень присвячені C- та N-хіральним малеїнімідам [5-7]. Так, у роботі [7] подані результати вивчення реакції між різноманітними 1,3-бутадієнами та N- α -метилбензилмалеїнімідом **1**, де у присутності TiCl_4 чи EtAlCl_2 за -65°C співвідношення діастереомерів складало 15:1.

Ця робота присвячена дослідженню реакції оптично активних ізомерних малеїнімідів **1** і **2** із центральною хіральністю (рис. 1) з циклічними дієнами ряду піридоізоіндолу **3**. Піридо[2,1-а]ізоіндол **3** виявився найбільш зручним об'єктом для першого випадку дослідження асиметричного варіанту реакції Дільса – Альдера серед конденсованих ізоіндолів, оскільки раніше [8] нами було встановлено, що ця гетероциклічна система, на відміну від інших азино- та азоізоіндолів, у реакції циклоприєднання з малеїнімідами **4** утворює винятково аддукти перегрупування першого типу **5** (рис. 2).

Продукти реакції **5** є цікавими у стереохімічному плані: у твердому стані вони мають скручений подвійний зв'язок (кут скручування становить $7-10^\circ$), а в розчинах існують у вигляді суміші атроподіастереомерів унаслідок наявності асиметричного атома Карбону та ускладненого обертання навколо зв'язку C–C між екзоциклічним подвійним зв'язком і 2-(α -піридил)фенільним фрагментом [8]. Нами

очікувалось, що хіральна індукція впливатиме на співвідношення утворюваних атроподіастереомерів. Стандартний підрахунок свідчить про те, що можуть утворюватися як мінімум чотири атроподіастереомери за рахунок хірального центру та врахування найбільш стерично навантаженої хіральної осі. У випадку нехіральних дієнофілів продуктами реакції є два мажорних діастереомери (назвемо їх A і B) у співвідношенні 70:30 і два міnorних ізомери (назвемо їх C і D), сумарна кількість яких не

перевищує 5 %. Мажорні та міnorні ізомери перебувають у рівновазі. Ця складна рівновага контролюється з одного боку повільним обертанням навколо осі відповідного C—C зв'язку (причина існування атропоізомерії між мажорними формами А і В, що доведено дослідженням ЯМР спектрів за різних температур), а з іншого – швидкими перетвореннями внаслідок 1,5-сигматропного зміщення (причина існування міnorних форм) [9].

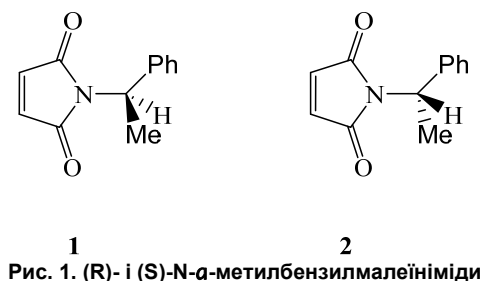


Рис. 1. (R)- і (S)-N- α -метилбензилмалеїніміди

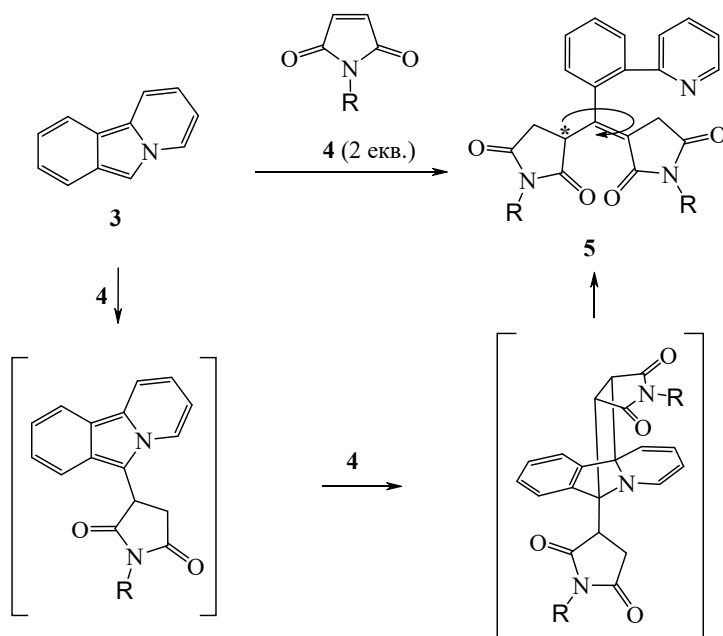


Рис. 2. Схема синтезу аддуктів перегрупування *першого* типу в реакції піридо[2,1-а]ізоіндолу з малеїнімідами (літературні дані)

Результати досліджень та обговорення. На першому етапі досліджень реакцію проводили за умов, описаних у роботі [8], оскільки кип'ятіння у спирті є стандартними умовами одержання аддуктів перегрупування *першого* типу (рис. 3). Порівняння хромато-мас-спектрів реакційної суміші та виділених кристалічних продуктів показує, що співвідношення ізомерів у реакційній суміші дорівнює такому в перекристалізованих продуктах реакції, за винятком деяких мікродомішок, які відсутні в перекристалізованих речовинах. Спектри ^1H ЯМР сполук **6** та **7** на перший погляд схожі. Порівняно з літературними даними [8] у обох випадках збільшилась кількість мінорних форм C і D, а також змінилось співвідношення мажорних форм A і B.

На другому етапі дослідженні реакція була проведена за умов, наближених до описаних у роботі [7], для дослідження впливу кислоти Льюїса та температурного фактору (рис. 3, верхня схема реакції). Реакція проводилась в інертній атмосфері за $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ із використанням TiCl_4 як каталізатора, як розчинник був використаний сухий хлористий метилен. За допомогою хромато-мас-спектрометрії в реакційній суміші був зафіксований один продукт із

молекулярною масою, що відповідає аддукту перегрупування *першого* типу, але виділити речовину в індивідуальному стані не вдалось. Імовірно, навіть під час використання меншої кількості каталізатора та за нижчої температури, ніж описано у статті [7], у випадку піридо[2,1-а]ізоіндолу відбувається суттєва полімеризація дієну. Ці дослідження є сенс продовжувати, підібравши кращі умови кінетичного контролю.

Експериментальна частина. Контроль за перебігом реакції здійснювали за допомогою методу ТШХ (пластинки Merck 60F₂₅₄). ¹H ЯМР спектри записували на приладі Bruker Avance drx 500: ¹H (500 МГц). Для LC/MS (APSI MS) спектрів використовували систему Agilent 1100\DAD\MSD VL G1965a. Колонкову хроматографію виконували на силікагелі (63–200 mesh, Merck). Вихідний піридоіндол синтезували за відомою методикою [8].

Аdditук переeрyпуvання першого тyлу 6. 0,295 г (1,77 ммоль) пiридоiзоiндулy **3** розчинили в 30 мл киплячого етанолу, додали розчин 0,71 г (3,53 ммоль) **1** у 5 мл етанолу й кип'ятили 24 год. Реакційну сумiш охолодили до -10°C i вiдфiльтрували. Залишок розчинили в мiнiмальній кiлькостi етанолу пiд час нагiвання, розчин охолодили до -10°C i вiдфiльтрували.

Світло-коричнева кристалічна речовина (0,21 г, 21 %). ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 1,77 (6H, уш. м, 2CH_3), δ 2,44-2,95 (4H, уш. м, CH), δ 3,91 (0,5H, с, H_e), δ 5,2-5,51 (2H, м, 2CH), δ 6,5; 6,92 (0,5H, д, H_e), δ 7,05-7,54 (16H, уш. м, Ar), δ 7,72 (1H, м), δ 8,33-8,51 (1H, м, $\alpha\text{-CH Py}$).

Аддукт перегрупування першого типу **7**. 0,5 г (3 ммоль) піридоізоіндолу **3** розчинили в 40 мл ізопропанолу, додали розчин 1,2 г (6 ммоль) **2** у 5 мл ізопропанолу та кип'ятили 12 год. Реакційну суміш охолодили та відфільтрували утворений осад. Твердий залишок тричі перекристалізували з етанолу та відфільтрували.

Чорна кристалічна речовина (0,33 г, 19 %). ^1H ЯМР (CDCl_3) δ 1,77 (6H, уш. м, 2CH_3), δ 2,44-2,95 (3H, уш. м,

CH), δ 3,91 (0,5H, с, H_e), δ 5,2-5,51 (2H, м, 2CH), δ 6,5; 6,92 (0,5H, д, H_e), δ 7,05-7,54 (16H, уш. м, Ar), δ 7,72 (1H, м), δ 8,33-8,51 (1H, м, $\alpha\text{-CH Py}$).

Реакція піридоізоіндолу **3** із малеїнімідом **1** в умовах кінетичного контролю. 0,2 г (1,2 ммоль) піридоізоіндолу **3** розчинили в 25 мл сухого хлористого метилу, розчин охолодили до -80°C і додали розчин 0,48 г (2,4 ммоль) **1** в 5 мл сухого CH_2Cl_2 . До реакційної суміші додали розчин 0,091 г (0,24 ммоль) TiCl_4 в 0,2 мл хлористого метилу. Реакційну суміш витримали при -80°C 5 год., а потім повільно довели до кімнатної температури. Розчинник випарили, а залишок двічі перекристалізували з етанолу.

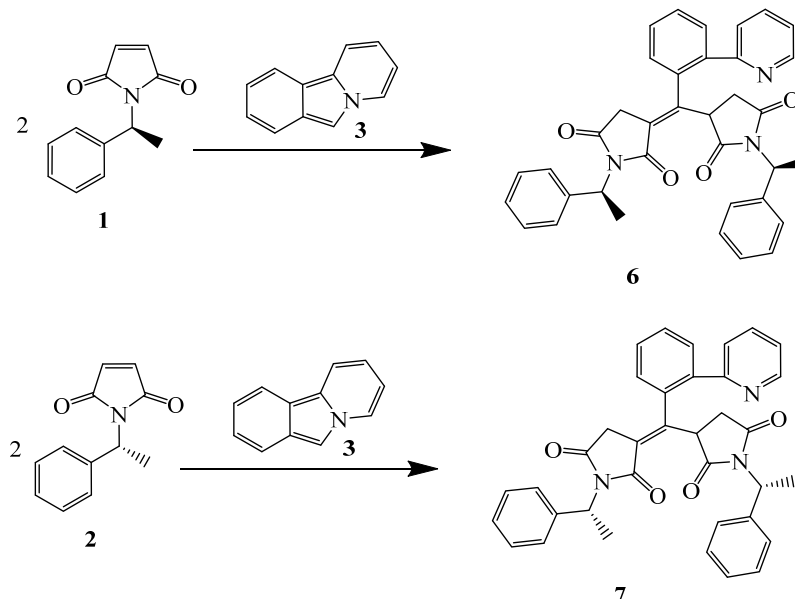


Рис. 3. Взаємодія N-хіральних малеїнімідів **1** і **2** з піридо[2,1-а]ізоіндолем **3**

Висновки. Уперше показано принципову можливість проведення перегрупування *першого* типу з асиметричним індуктором у дієнофілі, у реакцію з піридоізоіндолом були введені оптично чисті (R)- і (S)-N- α -метилбензилмалеїміди. Показано, що перебіг реакції є аналогічним дослідженому раніше, а продуктами – аддукти перегрупування *першого* типу. Співвідношення атроподіастереомерів (і мажорних, і мінорних форм) відрізняється від попередньо досліджених реакцій з оптично неактивними 2-заміщеними малеїнімідами. Асиметрична індукція спонтанно переходить від впливу на стереохімію реакції Гільса–Альдера на такий вплив щодо синхронного сигматропного перегрупування, що є кінцевою стадією перегрупування *першого* типу в конденсованих ізоіндольних системах.

Список використаної літератури

1. Asymmetric Synthesis. Stereodifferentiating Reactions, Part B., Vol. 3 / Ed.: J. D. Morrison. – New York : AP, 1984.
2. Oppolzer W. Asymmetric Diels-Alder and Ene Reactions in Organic Synthesis. New Synthetic Methods (48) / W. Oppolzer // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1984. – Vol. 23. – № 11. – P. 876–889.
3. Evans D.A. Asymmetric Diels-Alder cycloaddition reactions with chiral α,β -unsaturated N-acyloxazolidinones / D.A. Evans, K.T. Chapman, J. Bisaha. // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – V. 110. – № 4. – P. 1238–1256.
4. Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis, Vol. 8 / Ed.: W. Carruthers. – New York : Pergamon Press, 1990.
5. Yoshitsugu A. A Novel Approach to Bicyclic Alkaloids Using a Tandem Diastereoselective Acyliminocyclization and Retro Diels-Alder Reaction Sequence. Synthesis of (+)-Indolizidine and (+)-Laburnine / A. Yoshitsugu, K. Tohru, K. Toru // Chem. Lett. – 1991. – Vol. 20. – № 12. – P. 2135–2138.
6. Asymmetric Diels-Alder reaction of optically active α -(2-exo-hydroxy-10-boryl)sulfinylmaleimides and its application to optically active 5-functionalised

pyrrolines via retro-Diels-Alder reaction / A. Yoshitsugu, M. Makoto, F. Akihito, K. Tohru, O. Toshiyuki, K. Toru, S. Motoo // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1994. – № 1. – P. 25–39.

7. Diastereoselective Diels-Alder reactions between substituted 1,3-butadienes and N- α -methylbenzylmaleimide / S. W. Baldwin, P. Greenspan, C. Alaimo, A.T. McPhail // Tetrahedron Lett. – 1991. – Vol. 32. – № 42. – P. 5877–5880.

8. Structure of the Cycloaddition Products of Pyrido[2,1-a]isoindole with Maleimide Derivatives: X-ray Diffraction Analysis and ^1H NMR Variable-Temperature Spectra / Z. V. Voitenko, O. A. Pocholenko, O. O. Chkarov, O. V. Shishkin, S. V. Shishkina, A. Dall'Ava, M. Vedrenne, M. Sanchez, J. G. Wolf // Eur. J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 2001. – № 7. – P. 1401–1405.

9. Войтенко З.В. Нові перегрупування в реакції циклоприєднання конденсованих по грані а ізоіндолів: стереохімічні особливості та проміжні продукти : автореф. дис. на здобуття наукового ступеня д-ра хім. наук : спец. 02.00.03 "Органічна хімія" / З. В. Войтенко. – К., 2005.

References

1. Paquette L.A. In: Asymmetric Synthesis. Stereodifferentiating Reactions, Part B., Vol. 3 (Ed.: Morrison J.D.), AP, New York, 1984.
2. Oppolzer W. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1984, 23, 876–889.
3. Evans D.A., Chapman K.T., Bisaha J. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 1238–1256.
4. Carruthers W. Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis. Pergamon Press, New York, 1990, 61–72.
5. Yoshitsugu A., Tohru K., Toru K. Chem. Lett., 1991, 20, 2135–2138.
6. Yoshitsugu A., Makoto M., Akihito F., Tohru K., Toshiyuki O., Toru K., Motoo S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1994, 1, 25–39.
7. Baldwin S.W., Greenspan P., Alaimo C., McPhail A.T. Tetrahedron Lett., 1991, 42, 5877–5880.
8. Voitenko Z.V., Pocholenko O.A., Chkarov O.O., Shishkin O.V., Shishkina S.V., Dall'Ava A., Vedrenne M., Sanchez M., Wolf J.G., Eur. J. Org. Chem., 2001, 7, 1401–1405.
9. Voitenko Z.V. New rearrangements in cycloaddition of annelated at a side isoindoles: stereochemical phenomena and intermediary products. Thesis for Doctor's degree by speciality 02.00.03 organic chemistry, Kyiv, 2005.

Надійшла до редколегії 18.10.2020

T. Yegorova, PhD,
tve2008@ukr.net,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
B. Barnych, PhD,
University of California, Davis, USA,
Z. Voitenko, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

REACTION OF PYRIDO[2,1-a]ISOINDOLE WITH 3 (R)- AND (S)- N- α -METHILBENZYLMALEIMIDE

Selective chemical reactions create new possibilities for controlled synthesis of compounds with pre-designed properties for further use in medical chemistry, material science and other fields. This is especially useful for such synthetic methodology as [4+2] cycloaddition.

Current work is dedicated to study of reactions between N-chiral maleimides with cyclic dienes based on the pyridoisoindole. Pyrido[2,1-a]isoindole turned out to be the most practical object to study the first example of asymmetric variant of the Diels-Alder reaction involving condensed isoindols. Previously, we established that this heterocyclic system, in contrast to other azino- and azoloisoindols, upon undergoing cycloaddition with non-chiral maleimides gives only rearranged adducts of the first type. This type of compounds have also interesting stereochemistry: in solid state they have twisted double bond (twist angle 7-10°), while in solution they exist as a mixture of atropodiastereomers due to the asymmetric Carbon atom and hindered rotation around C-C bond between exocyclic double bond and 2-(α -pyridyl)phenyl fragment. Initial expectation was that chiral induction would influence the ratio of corresponding atropodiastereomers. Calculations show that there are four possible atropodiastereomers due to the chiral center and sterically hindered chiral axis. In case of non-chiral dienophiles, reaction results in two major diastereomers (for our purposes marked as A and B) with 70:30 ration and two minor isomers (marked C and D respectively), the latter constituting less than 5% of the total amount. Major and minor isomers are in constant complex equilibrium, controlled via slow rotation of around corresponding C-C bond on one hand (which is the reason for atropodiastereomers between major forms A and B, shown via NMR spectra at different temperatures), and on the other hand – fast equilibrium due to the 1,5-sigmatropic shift (cause for the minor forms C and D).

Target reaction was studied under standard conditions for this rearrangement and under the kinetic control in the inert atmosphere at -80°C using $TiCl_4$ as catalyzer. We therefore show that reaction pathway is similar to our previous examples and results in rearranged adducts of the first type. Ratio of atropodiastereomers (both major and minor forms) is different from previous examples using non-chiral 2-substituted maleimides. Asymmetric induction spontaneously transfers from influencing the Diels-Alder reaction to influencing synchronic sigmatropic rearrangement, which is the final stage in the formation of the rearranged adduct of the first type in condensed isoindol systems.

Keywords: pyrido[2,1-a]isoindole, (R)-N- α -methylbenzylmaleimide, (S)-N- α -methylbenzylmaleimide, [4+2]-cycloaddition, asymmetric induction.

Т. Егорова, канд. хим. наук, tve2008@ukr.net,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
Б. Барнич, канд. хим. наук,
Калифорнийский университет, Девис, США,
З. Войтенко, д-р хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

РЕАКЦИЯ ПИРИДО[2,1-а]ИЗОИНДОЛА С (R)- И (S)- N- α -МЕТИЛБЕНЗИЛМАЛЕИНИМИДАМИ

Впервые исследована реакция N-хиральных малеинимидов с конденсированными изоиндолами на примере пиридо[2,1-а]изоиндола в стандартных для данной перегруппировки условиях и в условиях кинетического контроля реакции в инертной атмосфере при -80 °C с использованием $TiCl_4$ в качестве катализатора. Показано, что протекание реакции аналогично исследованному ранее, а продуктами являются аддукты перегруппировки первого типа, у которых в твердом состоянии двойная связь скручена, а в растворах они существуют в виде смеси атроподиастереомеров вследствие наличия асимметрического атома углерода и затрудненного вращения вокруг связи C-C между экзоциклической двойной связью и 2-(α -пиридил)фенильным фрагментом. Соотношение атроподиастереомеров отличается от изученных ранее реакций, в которых не использовались оптически активные диенофилы.

Ключевые слова: пиридо[2,1-а]изоиндол, (R)-N- α -метилбензилмалеинимид, (S)-N- α -метилбензилмалеинимид, [4+2]-циклоприсоединение, асимметрическая индукция.

УДК 547.727, 547.781.2, 547.789.61

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).12](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).12)

Р. Шемеген, асп.
ruslana_shemegen@ukr.net,
О. Хиля, канд. хим. наук,
Ю. Воловенко, д-р хим. наук.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

РЕАКЦІЇ 2-ГЕТАРИЛ-2-(ДИГІДРОФУРАН-2(3H)-ІЛІДЕН)АЦЕТОНІТРИЛІВ З АРОМАТИЧНИМИ АМІНАМИ

Досліджено реакції 2-гетарил-2-(дигідрофуран-2(3H)-іліден)ацетонітрилів з ароматичними амінами. Отримано продукти розкриття фуранового фрагмента – 2-(2-гетарил)-6-гідрокси-3-ариламіно-2-гексенонітрили та рециклізації – 2-гетарил-2-(1-арилпіролідін-2-іліден)ацетонітрили.

Ключові слова: 2-гетарил-2-(дигідрофуран-2(3H)-іліден)ацетонітрили, 2-гетарил-2-(N-арилпіролідін-2-іліден)ацетонітрили, 2-(2-гетарил)-6-гідрокси-3-ариламіно-2-гексенонітрили, ароматичні аміни, амінування.

Вступ. 2-Гетарил-2-(дигідрофуран-2(3H)-іліден)ацетонітрили **1** є поліфункціональними похідними, у структурі молекул яких наявні два активні електрофільні центри: атом Карбону нітрильної групи, четвертинний C-2 атом насиченого гетероциклічного фрагменту. Як наслідок, такі сполуки легко вступають у взаємодію з різними нуклеофілами, що дозволяє проводити їхню цілеспрямовану модифікацію [1–3]. Наприклад, унаслідок взаємодії 2-гетарил-2-(дигідрофуран-2(3H)-іліден)ацетонітрилів із первинними аліфатичними амінами проходить розкриття циклу з утворенням 2-(2-гетарил)-6-гідрокси-3-алкіламіно-2-гексенонітрилів [4]. Дією вторинних амінів каталізують розщеплення зв'язку

C=C акрилонітрильного фрагменту й утворення 2-гетарил-ацетонітрилів [5]. Застосування конформаційно жорстких третинних амінів дозволяє отримувати біполярні сполуки, наприклад, 1-(2-гетарил)-5-(піридиній-1-іл)-1-ціано-1-пентен-2-олати і 5-(4-аза-1-азонійбіцикло[2.2.2]окт-1-іл)-1-(2-гетарил)-1-ціанопент-1-ен-2-олати [6].

Метою цієї роботи було вивчення взаємодії сполук **1** з ароматичними амінами як N-нуклеофілами. Унаслідок реакції очікувалось отримання E- та Z-ізомерів енамінонітрилу **2**. Однак було встановлено, що залежно від умов проведення реакції, утворюється два типи продуктів: Z-енамінонітрили **2**, а також продукти **3** (рис. 1).

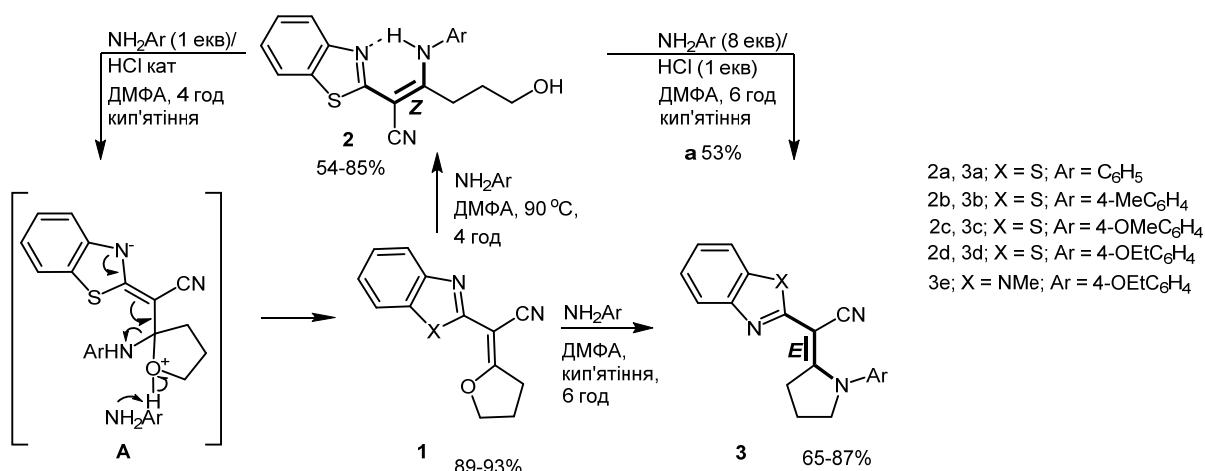


Рис. 1. Схема синтезу 2-(2-гетарил)-6-гідрокси-3-ариламіно-2-гексенітрилів **2** і 2-гетарил-2-(1-арилпіролідін-2-іліден)ацетонітрилів **3**

Під час дії еквімолярної кількості ароматичного аміну та нагріванні до 80–90 °C похідні фурану **1** утворюють 2-(2-гетарил)-6-гідрокси-3-ариламіно-2-гексенітрили **2**, проте для повної конверсії вихідної сполуки необхідно три еквіваленти відповідного аніліну. Отже, під час взаємодії фураніліденових похідних з ароматичними амінами як нуклеофілами реалізується класична реакція Міхаєля з розкриттям циклічної структури.

Для всіх сполук **2** у спектрах ¹H ЯМР проявляється сигнал NH-протона у вигляді вузького інтенсивного синглету в діапазоні 12–13 м.ч., що свідчить про наявність в енамініонітрилах **2** внутрішньомолекулярного водневого зв'язку N-H...N≡, як і для аналогічних сполук – 2-(2-гетарил)-6-гідрокси-3-*R*-аміно-2-гексенонітрилів, отриманих дією первинних аліфатичних амінів [4]. Очікуваного дублювання сигналів, що може свідчити про домішку іншого ізомеру не спостерігалось.

Дослідження літератури показало, що сполуки, подібні до енамініонітрилів **2**, переважно утворюють *Z*-ізомери. У ¹H ЯМР спектрах ε-гідрокси-β-енамінкетонів різниця хімічних зсувів метиленових груп біля подвійного зв'язку суттєва й досягає 0,15–0,2 м.ч. [4,8]. Для порівняння, у спектрі ¹H ЯМР 2-(бенз[*d*]тіазол-2-іл)-6-гідрокси-3-(феніламіно)гекс-2-енонітрилу **2a** сигнал цієї метиленової групи має значення 2.73 м.ч., а в сполучі аналогічної будови – 2-(бенз[*d*]тіазол-2-іл)-6-гідрокси-3-(бензиламіно)гекс-2-енонітрилу – 2.77 м.ч. [4].

Отже, наявність вузького інтенсивного сигналу NH-протона у спектрах енамініонітрилів **2** і близькі значення хімічних зсувів метиленових груп у сполуках аналогічної будови дають можливість зробити висновок, що отримані сполуки **2** мають саме *Z*-конфігурацію.

У ході подальших досліджень було виявлено, що використання більш жорстких умов (кип'ятіння протягом 6 год) приводить до формування 2-гетарил-2-(*N*-арилпіролідін-2-іліден)ацетонітрилів **3**. Додавання п'яти еквівалентів ароматичного аміну забезпечує повне перетворення вихідних фураніліденів **1** на сполуки **3**.

Характерним для всіх сполук **3** є зміщення у спектрах ¹H ЯМР сигналу 5-CH₂ групи в сильне поле, а 3-CH₂ групи – у слабке порівняно з положенням цих сигналів у фураніліденах **1**. Причиною цього може бути менша електронегативність атома Нітрогену, ніж атома Оксигену та просторовий дезекрануючий вплив атома Нітрогену гетероциклічного фрагменту молекули. В ІЧ спектрах сполук **3** спряжена CN група поглинає в діапазоні 2194–2185 см⁻¹.

У літературі описано, що внаслідок стеричних перешкод більш вигідною структурою буде *E*-ізомер. Значення хімічних зсувів метиленових груп для піролідиніліденацетонітрилів, описаних раніше, розміщені на одній ділянці зі встановленими для нових сполук **3** [7].

Під час кип'ятіння 2-(2-гетарил)-6-гідрокси-3-ариламіно-2-гексенонітрилів **2** з еквімолярною кількістю ароматичного аміну в диметилформаміді очікувалась їхня циклізація в піролідинові похідні **3**, проте єдиним виділеним продуктом реакції були фуранілідени **1**. Важливо зазначити, що навіть тривале кип'ятіння похідних гексенонітрилів **2** у диметилформаміді без аніліну не приводить до будь-яких результатів: були виділені вихідні сполуки. Ароматичний амін у цьому випадку необхідний для полегшення перенесення протонів з гідроксильної на аміногрупу та часткової нейтралізації заряду на гетероциклі в перехідному стані **A**. Пізніше було показано, що ці самі похідні **1** можна отримати під час кип'ятіння заміщених енамініонітрилів **2** у диметилформаміді у присутності каталітичної кількості кислоти.

У літературі описано, що подібні перетворення для енамініонітрилів **2** можливі. Варто зазначити, що частіше зустрічається отримання відповідних фураніліденів похідних за умов кислотного каталізу [8]. Проте наведено реакції для схожих об'єктів, де рівновага, залежно від умов і структури реагентів, може бути зміщена в бік утворення фураніліденових або піролідиніліденових похідних (рис. 2) [9].

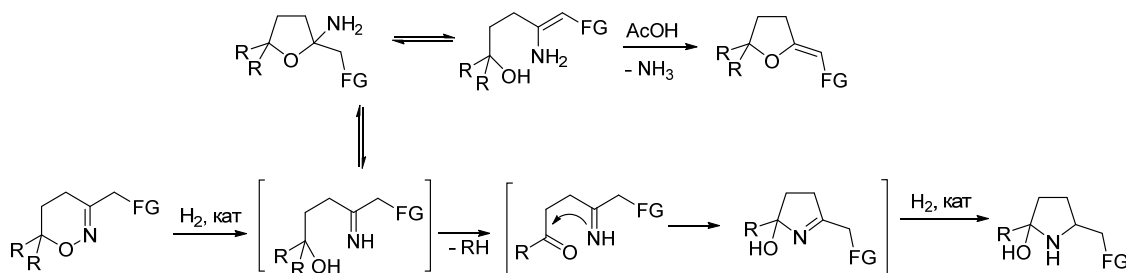


Рис. 2. Схема рівноважного перетворення

Слід додати, що використання значного надлишку аніліну під час кип'ятіння в диметилформаміді у присутності одного еквіваленту кислоти протягом 6 год дозволяє отримати 2-гетарил-2-(*N*-арилпіролідін-2-іліден)ацетонітрили **3** (2-бензтіазоліл-2-(*N*-фенілпіролідін-2-іліден)ацетонітрил **3a**) із виходом 53 %. У процесі додавання 8 еквівалентів аніліну було зафіксовано утворення сполук **3**, проте препаративно вдалося виділити тільки похідні фураніліденацетонітрилів **1**. Однак наявність кислоти сприяє зміщенню реакції в бік формування бажаних піролідініліденацетонітрилів **3**.

Отже, нами розроблено метод регіоселективного синтезу 2-(2-гетарил)-6-гідрокси-3-ариламіно-2-гексенонітрилів і 2-гетарил-2-(*N*-арилпіролідін-2-іліден)ацетонітрилів і встановлено просторову будову отриманих продуктів.

Експериментальна частина. Спектри ^1H ЯМР зареєстровані на спектрометрі Varian Mercury-400 (400 МГц). Спектри ^{13}C ЯМР записані на спектрометрі Varian Mercury-400 (100 МГц) в $\text{DMSO-}d_6$. Внутрішній стандарт для спектрів ^1H і ^{13}C ЯМР – ТМС. Для тонкошарової хроматографії були використані пластинки силікагелю Silufol UV-254. Елементний аналіз виконано на приладі Vario Micro Cube. ІЧ-спектри отримані за допомогою спектрометра FTIR Perkin Elmer BX із таблетками KBr. Температури плавлення виміряні на малогабаритному нагрівальному столику типу Boetius із пристроєм для спостереження РНМК 05 фірми VEB Analytik. Усі розчинники були попередньо очищені згідно з відомими методиками.

Загальна методика синтезу 2-(2-гетарил)-6-гідрокси-3-ариламіно-2-гексенонітрилів **2.** До суспензії 3 ммоль 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилу **1** у 7 мл диметилформаміду додають 9 ммоль аміну та перемішують за 90 °С протягом 4 год до зникнення вихідної сполуки (контроль здійснюють за допомогою ТШХ, система хлороформ-метанол, 95:5). Реакційну суміш охолоджують, розбавляють 30 мл води. Осад, що випав, фільтрують, промивають холодним етанолом (EtOH). Додаткову кількість продукту можна виділити шляхом упарювання маточного розчину у вакуумі. До сухого залишку додають 1–2 мл ізопропанолу або етилацетату, розтирають, фільтрують утворений осад і промивають холодним спиртом.

(*Z*)-2-(Бенз[*d*]тіазол-2-іл)-6-гідрокси-3-(феніламіно)гекс-2-енонітрил (2a**):** Вихід 54 %. Брутто-формула $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$. Т. пл. 145 °С. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 3323–3238 (N–H), 2190 (CN). ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$, δ , м.ч., J , Гц): 1.75–1.78 (2H, м, 5- CH_2), 2.73 (2H, т, $J = 7.2$, 4- CH_2), 3.39 (2H, м, 6- CH_2), 4.38 (1H, уш. с, OH), 7.00 (1H, т, $J = 3.6$, 6 $_{\text{Het-H}}$), 7.36–7.43 (4H, м, 3,4,5,6 $_{\text{Het-H}}$), 7.48–7.52 (2H, м, H-2,6), 7.80 (1H, д, $J = 3.7$, 7 $_{\text{Het-H}}$), 7.93 (1H, д, $J = 3.7$, 4 $_{\text{Het-H}}$), 12.70 (1H, с, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMSO-}d_6$): δ , м.ч.: 23.22, 28.77, 60.80, 79.31, 114.52, 120.48, 121.50, 122.48, 122.56, 122.62, 122.70, 125.06, 126.79, 128.22, 129.46, 130.27, 153.20, 166.61, 166.84. Обчислено, %: C 68.04; H 5.11; N 12.53; S 9.56. Знайдено, %: C 68.12; H 5.12; N 12.48; S 9.54.

(*Z*)-2-(Бенз[*d*]тіазол-2-іл)-6-гідрокси-3-(*n*-толіламіно)гекс-2-енонітрил (2b**):** Вихід 85%. Брутто-формула $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}$. Т. пл. 151 °С. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 3332–3240 (N–H), 2188 (CN). ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$, δ , м.ч., J , Гц): 1.72 (2H, м, 5- CH_2), 2.38 (3H, с, CH_3), 2.69 (2H, т, $J = 7.0$, 4- CH_2), 3.36 (2H, м, 6- CH_2), 4.38 (1H, с, OH) 7.28–7.35 (4H, м, 3,5,6 $_{\text{Het-H}}$), 7.41–7.49 (2H, м, 2,6-H), 7.80 (1H, д, $J = 3.9$, 7 $_{\text{Het-H}}$), 7.91 (1H, д, $J = 3.9$, 4 $_{\text{Het-H}}$), 12.58 (1H, с, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMSO-}d_6$): δ , м.ч.: 20.94, 23.22, 28.77, 63.00, 84.25, 118.43, 119.29, 120.29, 124.61, 126.09, 127.44, 132.10, 134.14, 136.17, 138.54, 154.46, 160.47, 175.65. Обчислено, %: C 68.74; H 5.48;

N 12.02; S 9.17. Знайдено, %: C 68.70; H 5.49; N 12.06; S 9.20.

(*Z*)-2-(Бенз[*d*]тіазол-2-іл)-6-гідрокси-3-((4-метокси-феніл)аміно)гекс-2-енонітрил (2c**):** Вихід 68 %. Брутто-формула $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Т. пл. 158 °С. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 3341–3231 (N–H), 2187 (CN). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$, δ , м.ч., J , Гц): 1.73 (2H, м, 5- CH_2), 2.71 (2H, т, $J = 6.6$, 4- CH_2), 3.37 (2H, м, 6- CH_2), 3.48 (3H, с, OCH_3), 4.36 (1H, с, OH), 7.01 (2H, м, 2,6-H), 7.29–7.38 (3H, м, 3,5,6 $_{\text{Het-H}}$), 7.45 (1H, т, $J = 4.3$, 5 $_{\text{Het-H}}$), 7.82 (1H, д, $J = 4.3$, 7 $_{\text{Het-H}}$), 7.89 (1H, д, $J = 4.3$, 4 $_{\text{Het-H}}$), 12.52 (1H, с, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMSO-}d_6$): δ , м.ч.: 23.22, 28.77, 55.94, 63.00, 84.25, 116.91, 118.43, 119.29, 120.29, 126.09, 127.44, 127.86, 132.21, 136.17, 154.46, 157.62, 160.47, 175.65. Обчислено, %: C 65.73; H 5.24; N 11.50; S 8.77. Знайдено, %: C 66.84; H 5.22; N 11.47; S 8.75.

(*Z*)-2-(Бенз[*d*]тіазол-2-іл)-3-((4-етоксифеніл)аміно)-6-гідрокси-2-енонітрил (2d**):** Вихід 82 %. Брутто-формула $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Т.пл. 165 °С. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 3338–3252 (N–H), 2185 (CN). ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$, δ , м.ч., J , Гц): 1.43 (3H, т, $J = 6.8$, OCH_2CH_3), 1.71 (2H, м, 5- CH_2), 2.64 (2H, т, $J = 6.8$, 4- CH_2), 3.37 (2H, м, 6- CH_2), 4.03 (2H, кв, $J = 6.8$, OCH_2CH_3), 4.36 (1H, с, OH), 6.99 (2H, м, 2,6-H), 7.24–7.36 (3H, м, 3,5,6 $_{\text{Het-H}}$), 7.41 (1H, т, $J = 4.3$, 5 $_{\text{Het-H}}$), 7.79 (1H, д, $J = 4.3$, 7 $_{\text{Het-H}}$), 7.92 (1H, д, $J = 4.3$, 4 $_{\text{Het-H}}$), 12.46 (1H, с, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMSO-}d_6$): δ , м.ч.: 14.80, 23.22, 28.77, 63.00, 63.80, 84.25, 117.51, 118.43, 119.29, 120.29, 126.09, 127.44, 127.86, 132.21, 136.17, 154.46, 157.62, 160.47, 175.65. Обчислено, %: C 66.47; H 5.58; N 11.07; S 8.45. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Знайдено, %: C 66.52; H 5.57; N 11.04; S 8.47.

Загальна методика синтезу 2-гетарил-2-(1-арилпіролідін-2-іліден)ацетонітрилів **3.** Метод А. До суспензії 3 ммоль 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилу **1** у 7 мл диметилформаміду додають 15 ммоль аміну й кип'ятять упродовж 6 год до зникнення вихідної сполуки (контроль здійснюють за допомогою ТШХ, система хлороформ-метанол, 95:5). Реакційну суміш охолоджують, розбавляють 30 мл води. Осад, що випав, фільтрують, промивають холодним EtOH . Як і в попередньому випадку додаткову кількість продукту можна виділити шляхом упарювання маточного розчину у вакуумі. До сухого залишку додають 1–2 мл ізопропанолу або етилацетату, розтирають і фільтрують осад, що утворився, промивають холодним спиртом.

Метод Б. До суспензії 3 ммоль 2-(2-бензтіазоліл)-6-гідрокси-3-(4-етоксифеніл)аміно-2-гексенітрилу **2d** в 10 мл диметилформаміду додають 25 ммоль аніліну й кип'ятять упродовж 1 год. Далі додають 3 ммоль 20 %-ї хлоридної кислоти і кип'ятять ще 5 годин, до зникнення вихідної сполуки (контроль здійснюють за допомогою ТШХ, система хлороформ-метанол, 95:5). Реакційну суміш охолоджують, розбавляють 60 мл води. Осад, що випав, фільтрують, промивають холодним EtOH .

(*E*)-2-(Бенз[*d*]тіазол-2-іл)-2-(1-фенілпіролідін-2-іліден)ацетонітрил (3a**):** Вихід 68 % (метод А), 53 % (метод Б). Брутто-формула $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$. Т. пл. 152 °С. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2193 (CN). ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$, δ , м.ч., J , Гц): 2.22–2.26 (2H, м, 4- CH_2), 3.70 (2H, т, $J = 7.0$, 3- CH_2), 4.00 (2H, т, $J = 7.0$, 5- CH_2), 7.19–7.22 (1H, т, $J = 3.6$, 6 $_{\text{Het-H}}$), 7.35–7.41 (4H, м, 3,4,5,6 $_{\text{Het-H}}$), 7.45–7.47 (2H, м, H-2,6), 7.70–7.72 (1H, д, $J = 3.6$, 7 $_{\text{Het-H}}$), 7.79–7.81 (1H, д, $J = 3.6$, 4 $_{\text{Het-H}}$). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMSO-}d_6$): δ , м.ч.: 21.19, 37.20, 59.68, 96.13, 118.53, 121.49, 121.99, 123.50, 124.10, 126.66, 127.34, 129.00, 129.91, 133.53, 140.62, 154.75, 167.01. Обчислено, %: C 71.90, H 4.76, N 13.24, S 10.10. Знайдено, %: C 71.85; H 4.78; N 13.22; S 10.15.

(Е)-2-(Бенз[d]тіазол-2-іл)-2-(1-(п-толіл)піролідин-2-іл)іден)ацетонітрил (3b): Вихід 87 %. Брутто-формула $C_{20}H_{17}N_3S$. Т. пл. 192 °С. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2186 (CN). 1H ЯМР (400 МГц, $DMSO-d_6$, δ , м.ч., J, Гц): 2.20-2.25 (2H, м, 4-CH₂), 2.42 (3H, с, CH₃), 3.69 (2H, т, J = 6.7, 3-CH₂), 3.96 (2H, т, J = 6.7, 5-CH₂), 7.20-7.34 (6H, м, 2,3,5,6,5_{Het},6_{Het}-H), 7.68-7.70 (1H, д, J = 4.7, 7_{Het}-H), 7.76-7.78 (1H, д, J = 4.7, 4_{Het}-H). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $DMSO-d_6$): δ , м.ч.: 21.04, 21.15, 37.21, 59.67, 96.15, 121.99, 123.48, 124.09, 126.67, 127.36, 127.74, 129.02, 129.92, 133.14, 133.54, 140.64, 154.74, 167.05. Обчислено, %: C 72.48, H 5.17, N 12.68, S 9.67. Знайдено, %: C 72.58; H 5.15; N 12.63; S 9.64.

(Е)-2-(Бенз[d]тіазол-2-іл)-2-(1-(4-метоксибеніл)піролідин-2-іл)іден)ацетонітрил (3c): Вихід 65 %. Брутто-формула $C_{20}H_{17}N_3OS$. Т. пл. 184 °С. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2182 (CN). 1H ЯМР (400 МГц, $DMSO-d_6$, δ , м.ч., J, Гц): 2.21 (2H, м, 4-CH₂), 3.68 (2H, т, J = 6.5, 3-CH₂), 3.78 (3H, с, OCH₃), 3.95 (2H, т, J = 6.5, 5-CH₂), 6.99-7.02 (2H, м, 3,5-H), 7.20-7.34 (4H, м, 2,6,5_{Het},6_{Het}-H), 7.53-7.58 (2H, м, 3,5-H), 7.66 (1H, д, J = 4.8, 7_{Het}-H), 7.84-7.87 (1H, д, J = 4.8, 4_{Het}-H), 7.69 (1H, д, J = 4.9, 7_{Het}-H), 7.78-7.80 (1H, д, J = 4.9, 4_{Het}-H). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $DMSO-d_6$): δ , м.ч.: 21.18, 37.19, 54.72, 59.52, 96.22, 121.97, 123.52, 124.12, 126.65, 127.38, 127.75, 128.98, 129.95, 133.56, 140.64, 151.49, 154.77, 166.23. Обчислено, %: C 69.14, H 4.93, N 12.09, S 9.23. Знайдено, %: C 69.20; H 4.91; N 12.11; S 9.19.

(Е)-2-(Бенз[d]тіазол-2-іл)-2-(1-(4-етоксибеніл)піролідин-2-іл)іден)ацетонітрил (3d): Вихід 74 %. Брутто-формула $C_{21}H_{19}N_3OS$. Т. пл. 171 °С. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2188 (CN). 1H ЯМР (400 МГц, $DMSO-d_6$, δ , м.ч., J, Гц): 1.42 (3H, т, J = 7.3, OCH₂CH₃), 2.22-2.24 (2H, т, J = 6.6, 4-CH₂), 3.67-3.69 (2H, т, J = 6.6, 3-CH₂), 3.94 (2H, т, J = 6.6, 5-CH₂), 4.08-4.09 (2H, кв, J = 7.3, OCH₂CH₃), 6.94-6.98 (2H, м, 3,5-H), 7.19-7.35 (4H, м, 2,6,5_{Het},6_{Het}-H), 7.69-7.71 (1H, д, J = 4.9, 7_{Het}-H), 7.78-7.80 (1H, д, J = 4.9, 4_{Het}-H). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $DMSO-d_6$): δ , м.ч.: 15.61, 21.16, 37.19, 59.56, 64.53, 96.28, 119.76, 122.01, 123.54, 124.09, 125.03, 126.68, 127.35, 129.97, 131.37, 140.66, 154.06, 154.78, 166.25. Обчислено, %: C 69.78, H 5.30, N 11.63, S 8.87. Знайдено, %: C 69.72; H 5.31; N 11.61; S 8.89.

(Е)-2-(1-(4-Етоксибеніл)піролідин-2-іл)іден)-2-(1-метил-1H-бенз[d]імідазол-2-іл)ацетонітрил (3e): Вихід 75 %. Брутто-формула $C_{22}H_{22}N_4O$. Т. пл. 165 °С. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 2187 (CN). Спектр 1H ЯМР (400 МГц, $DMSO-d_6$, δ , м.ч., J, Гц): 2.17-2.20 (2H, м, 4-CH₂), 2.34-2.37 (3H, т, J = 7.2, OCH₂CH₃), 2.83 (3H, с, CH₃), 3.61-3.65 (2H, т, J = 6.6, 3-CH₂), 4.02-4.05 (2H, м, 5-CH₂), 4.51-4.58 (2H, кв, J = 7.2, OCH₂CH₃), 7.36-7.49 (4H, м, 2,6,5_{Het},6_{Het}-H), 7.54-7.62 (2H, м, H-3,5), 7.71-7.74 (1H, д, J = 4.3, 7_{Het}-H), 7.88-7.91 (1H, д, J = 4.3, 4_{Het}-H). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $DMSO-d_6$): δ , м.ч.: 15.45, 21.15, 31.31, 37.16, 59.49, 63.92, 96.14, 115.94, 119.24, 121.36, 121.77, 125.03, 122.92, 123.34, 130.42, 131.69, 138.72, 154.05, 154.76, 166.23. Обчислено, %: C 73.72, H 6.19, N 15.63. Знайдено, %: C 73.63; H 6.20; N 15.68.

Загальна методика синтезу 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів 1. Метод А. До суспензії 3 ммоль 2-(2-гетарил)-6-гідрокси-3-ариламіно-2-гексенітрилу **2** в 7 мл диметилформаміду додають 5 крапель 20 %-ї хлоридної кислоти й кип'ятять протягом 4 год, до зникнення вихідної сполуки (контроль здійснюють за допомогою ТШХ, система хлороформ-метанол, 95:5). Реакційну суміш охолоджують, розбавляють 20 мл

води. Осад, що випав, фільтрують, промивають холодним EtOH. Вихід (93 %).

Метод Б. До суспензії 3 ммоль 2-(2-гетарил)-6-гідрокси-3-ариламіно-2-гексенітрилу **2** в 7 мл диметилформаміду додають 3 ммоль ароматичного аміну й кип'ятять протягом 4 год, до зникнення вихідної сполуки (контроль здійснюють за допомогою ТШХ, система хлороформ-метанол, 95:5). Реакційну суміш охолоджують, розбавляють 20 мл води. Осад, що випав, фільтрують, промивають холодним EtOH. Вихід (89 %).

Фізико-хімічні константи сполук **1** збігаються з літературними даними [10, 11]. Депресії температури плавлення змішаної проби не спостерігається.

Список використаної літератури

1. Furstner A. Platinum-catalyzed cycloisomerization reactions of enynes / A. Furstner, F. Stelzer, H. Szilatt // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123. – № 48. – P. 11863–11869.
2. Volovenko Yu. M. Synthesis of Enamino Nitrile of a New Type, 2-Hetaryl-2-(2-pyrrolidinylidene)acetonitriles, and Their Tautomerism / Yu. Volovenko, A. Tverdokhlebov // Chem. Heterocycl. Compd. – 2000. – V. 36. – P. 1351–1352.
3. Шемерен Р. В. Реакції 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів з ароматичними амінами / Р. В. Шемерен, О. В. Хилія, Ю. М. Воловенко // XVI Міжнарод. наук. конф. студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", 20–22 травня, 2015 : тези доп. / КНУ імені Тараса Шевченка. – К., 2015. – С. 69.
4. Synthesis of 2-(2-hetaryl)-6-hydroxy-3-(R-amino)-2-hexenenitriles / O. V. Khilya, T. A. Volovenko, A. V. Turov, R. I. Zubatyuk, O. V. Shishkin, Yu. M. Volovenko // Chem. Heterocycl. Compd. – 2013. – V. 48. – P. 1770–1780.
5. Khilya O.V. Reaction of 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles with aldehydes / O. V. Khilya, Y. V. Baglay, Yu. M. Volovenko // Chem. Heterocycl. Compd. – 2010. – V. 46. – P. 934–937.
6. Reactions of 2-(2-Hetaryl)-2-(tetrahydrofuran-2-ylidene)acetonitriles with Tertiary Amines / D. S. Milokhov, O. V. Khilya, A. V. Turov, R. I. Zubatyuk, G. V. Palamarchuk, O. V. Shishkin, A. A. Chekotilo, Yu. M. Volovenko // Chem. Heterocycl. Compd. – 2013. – V. 48. – P. 1761–1769.
7. Michael J. Syntheses of alkyl (E)-(1-aryl-2-pyrrolidinylidene)acetates / J. Michael, G. Hosken, A. Howard // Tetrahedron. – 1988. – V. 44. – P. 3025–3036.
8. Reaction of dianions of acyclic β -enamino ketones with electrophiles. Part 2. Oxiranes: synthesis of γ - and ω -hydroxy- β -enamino ketones and of α -tetrahydrofurylidene ketones / G. Bartoli, M. Bosco, C. Cimarelli, R. Dalpozzo, G. Palmieri // Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1992. – V. 16. – P. 2095–2100.
9. Catalytic Hydrogenation of 5,6-Dihydro-4H-1,2-oxazines Bearing a Functionalized Methylene Group at C-3 / A. Yu. Sukhorukov, A. V. Lesiv, O. L. Eliseev, Yu. A. Khomutova, S. L. Ioffe, A. O. Borissova // Eur. J. Org. Chem. – 2008. – V. 23. – P. 4025–4034.
10. Khilya O.V. Convenient method for the synthesis of 2-(4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazolinyl)-2-(2-tetrahydrofuran-2-ylidene) acetonitriles / O. V. Khilya, Yu. M. Volovenko, T. A. Volovenko // Chem. Heterocycl. Compd. – 2003. – V. 39. – P. 394–395.
11. Взаємодія 4-оксо-3,4-дигідрокіназоліл- та бензімідазоліацетонітрилів з о-галогенбензальдегідами / Ю. М. Воловенко, О. В. Хилія, Т. А. Воловенко, А. В. Туров // Доповіді НАН України. – 2003. – № 4. – С. 128–133.

References

1. Furstner A., Stelzer F., Szilatt H. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 48, 11863–11869.
2. Volovenko Yu.M., Tverdokhlebov A.V. Chem. Heterocycl. Compd., 2000, 36, 1351–1352.
3. Shemehen R.V., Khilya O.V., Proc. XVI Int. Sci. Conf. for Students and PhD students "Actual tasks of chemistry", Kyiv, 2015, 69 (in Ukrainian).
4. Khilya O.V., Volovenko T.A., Turov A.V., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V., Volovenko Yu. M. Chem. Heterocycl. Compd., 2013, 48, 1770–1780.
5. Khilya O.V., Baglay Y.V., Volovenko Yu.M. Chem. Heterocycl. Compd., 2010, 46, 934–937.
6. Milokhov D.S., Khilya O.V., Turov A.V., Zubatyuk R.I., Palamarchuk G.V., Shishkin O.V., Chekotilo A.A., Volovenko Yu.M. Chem. Heterocycl. Compd., 2013, 48, 1761–1769.
7. Michael J., Hosken G., Howard A. Tetrahedron, 1988, 44, 3025–3036.
8. Bartoli G., Bosco M., Cimarelli C., Dalpozzo R., Palmieri G., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1992, 16, 2095–2100.
9. Sukhorukov A.Yu., Lesiv A.V., Eliseev O.L., Khomutova Yu.A., Ioffe S.L., Borissova A.O. Eur. J. Org. Chem.; 2008, 23, 4025–4034.
10. Khilya O.V., Volovenko Yu.M., Volovenko T.A. Chem. Heterocycl. Compd. 2003, 39, 394–395.
11. Volovenko Yu.M., Khilya O.V., Volovenko T.A., Turov A.V. Dopov. Nac. akad. nauk Ukr., 2003, 4, 128–133. (In Ukrainian).

Надійшла до редколегії 12.11.2020

R. Shemehen, PhD stud.
ruslana_shemegen@ukr.net,
O. Khilya, PhD,
Yu. Volovenko, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

REACTION OF 2-HETARYL-2-(DIHYDROFURAN-2(3H)-YLIDEN)ACETONITRILES WITH AROMATIC AMINES

This article reports on the reaction of 2-hetaryl-2-(furanyl-2-ylidene)acetonitriles with aromatic amines as N-nucleophiles. 2-Hetaryl-2-(furanyl-2-ylidene)acetonitriles represent versatile building blocks in syntheses of ω -(N-aryl)alkyl substituted heterocycles due to the presence of 1,3-bielectrophilic acrylonitrile fragment functionalized with unsaturated heterocyclic ring and nucleophilic azaheterocyclic moiety. The carbonyl group masked within the N-arylpyrrolidinylidene fragment which undergoes a ring opening through the reaction with nucleophiles.

So, a method for the synthesis of 2-hetaryl-6-hydroxy-3-(arylamino)hex-2-enitriles and 2-hetaryl-2-(N-arylpyrrolidin-2-ylidene)acetonitriles has been developed by us. The proposed scheme is based on the available reagents using. As a result of Michael addition, the aromatic amines to 2-hetaryl-2-(furanyl-2-ylidene)acetonitriles followed by ring transformations has formed two types of products, depending on the reaction conditions. The reaction of substituted furanylydeneacetonitriles with aromatic amines proceeds in good to high yields affording the corresponding 3-(arylamino)hex-2-enitriles and 2-(N-arylpyrrolidin-2-ylidene)acetonitriles derivatives. The stereochemistry of the ring-opening reaction follows the rules of a classical S_N2 mechanism.

The resulting linear products can be cyclized to 2-hetaryl-2-(furanyl-2-ylidene)acetonitriles in high yields by treatment with the catalytic amount of acid or the equimolar amount of aromatic amines. Under these conditions 2-hetaryl-6-hydroxy-3-(arylamino)hex-2-enitriles arising from reaction gives the ring closure.

Since both ring-opening and cyclisation occur with fixed stereochemistry the reaction appears a valuable modification to the preparation of acetonitriles derivatives.

Keywords: 2-hetaryl-2-(furanyl-2-ylidene)acetonitriles, 2-hetaryl-2-(N-arylpyrrolidin-2-ylidene)acetonitriles, 2-hetaryl-6-hydroxy-3-(arylamino)hex-2-enitriles, aromatic amines.

Р. Шемеген, асп.
ruslana_shemegen@ukr.net,
О. Хилія, канд. хім. наук,
Ю. Воловенко, д-р хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

РЕАКЦИИ 2-ГЕТАРИЛ-2-(ДИГИДРОФУРАН-2(3H)-ИЛИДЕН)АЦЕТОНИТРИЛОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Исследованы реакции 2-гетарил-2-(дигидрофуран-2(3H)-илиден)ацетонитрилов с ароматическими аминами. Получены продукты раскрытия фуранового фрагмента – 2-(2-гетарил)-6-гидрокси-3-ариламино-2-гексеннитрилы и рециклизации – 2-гетарил-2-(1-арилпирролидин-2-илиден)ацетонитрилы.

Ключевые слова: 2-гетарил-2-(дигидрофуран-2(3H)-илиден)ацетонитрилы, 2-гетарил-2-(N-арилпирролидин-2-илиден)ацетонитрилы, 2-(2-гетарил)-6-гидрокси-3-ариламино-2-гексеннитрилы, ароматические амины, аминирование.

УДК 547.581.2:547.71.8:54.057

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).13](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).13)

В. Ткачук, асп.,
vlad-tkachuk@ukr.net,
Т. Любчук, пров. інж.,
Т. Ткачук, канд. хім. наук,
О. Гордієнко, канд. хім. наук
ov_hordiyenko@chem.knu.ua,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

РОЗРОБКА ЕФЕКТИВНОГО МЕТОДУ СИНТЕЗУ 2-(5-ОКСО-4,5-ДИГИДРО-1,2,4-ОКСАДІАЗОЛ-3-ІЛ)БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

2-(5-Оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойна кислота була синтезована за допомогою нового ефективного методу – термічної гетероциклізації 3-(гідроксиіміно)ізоіндолін-1-ону, що відбувається внаслідок його взаємодії з 1,1'-карбонілдіімідазолом (CDI), і подальшого розкриття циклу отриманої проміжної сполуки 3H,5H-[1,2,4]оксадіазоло[3,4-а]ізоіндол-3,5-діону у присутності основи. Спроби зупинити процес на стадії утворення інтермедіату [3,4-а]ізоіндол-3,5-діону шляхом проведення реакції за відсутності основи поки що не дали результату, оскільки його частковий гідроліз під час реакції та при спробі подальшого виділення призводить до утворення суміші оксадіазоло[3,4-а]ізоіндол-3,5-діону й кінцевої кислоти у приблизному співвідношенні 2:3. Розроблений метод дозволяє використовувати 3-(гідроксиіміно)ізоіндолін-1-он як зручні вихідні речовини для одержання віц-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)ароматичних кислот і їхніх похідних, зокрема ізомерних віц-карбамімідоїл(гетеро)ароматичних карбонових кислот, які неможливо отримати іншими відомими на цей час способами. Отримані внаслідок дослідження сполуки були вивчені за допомогою методу ЯМР-спектроскопії.

Ключові слова: 3-(гідроксиіміно)ізоіндолін-1-он, 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойні кислоти, 3H,5H-[1,2,4]оксадіазоло[3,4-а]ізоіндол-3,5-діон, гетероциклізація.

Оксадіазолоновий фрагмент, подібно до амідоксимної групи, є попередником для синтезу амідинів, зокрема і в біологічних системах. Він, зокрема, присутній у молекулі такого лікарського засобу як Азилсартан (Azilsartan), що застосовується для лікування гіпертонії [1, 2] (рис. 1), і в безлічі інших сполук, що виявляють різноманітну фізіологічну активність [3–11]. Два жирноароматичні аміді 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойної кислоти фігурували серед речовин, для яких проводився скринінг як агентів для лікування депресивних станів [12].

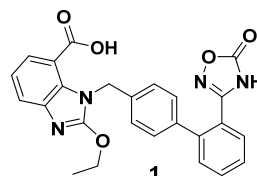


Рис. 1. Лікарський засіб Азилсартан (Azilsartan)

Останні дослідження показали, що арилоксадіазолони під впливом різних каталізаторів можуть прямо трансформуватися в ряд похідних імідазолу [13, 14],

© Ткачук В., Любчук Т., Ткачук Т., Гордієнко О., 2020

пиримідину [15] та анелюваних гетероциклічних систем, що містять ядра хіноліну [16] та ізохіноліну [16, 17].

Найчастіше арилоксадіазолони синтезують із відповідних амідоксимів взаємодією останніх із донорами карбоксигрупи, наприклад, такими як алкілхлороформіати [3–5], феніл хлороформіат [6, 7], діалкілкарбонати [1, 8], трифосген [9] і 1,1'-карбонілдіімідазол (CDI) [10, 12, 18] та іншими методами [19]. Проте на цей час з'явилися лише кілька повідомлень про одержання арилоксадіазолонів із *орто*-замісником, що є похідними карбонової кислоти [12, 20]. Новизна деяких наведених джерел свідчить про те, що інтерес до цього ряду сполук досі залишається актуальним.

Предмет нашого дослідження, а саме 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойна кислота **3**, уперше була одержана 1975 р. [20]. Її синтезували шляхом окиснення 6-хлоро-3*H*-[1,2,4]оксадіазоло[3,4-*a*]ізохінолін-3-ону **2** перманганатом калію з виходом усього лише 16 % (рис. 2).

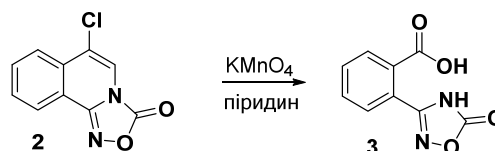


Рис. 2. Схема синтезу 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойної кислоти

Однак спектральних характеристик для неї наведено не було. Мала кількість інформації щодо функціональних похідних цієї кислоти могла пов'язуватися з тим, що класичний шлях для одержання подібних сполук, а саме послідовність нітрил-амідоксим-оксадіазолон, у випадку з амідами або естерами 2-ціанобензойної кислоти вів до внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням 3-(гідроксиіміно)ізоіндолін-1-ону **5** (рис. 3). Саме це ми спостерігали під час попереднього дослідження [21].

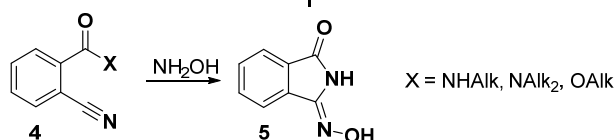


Рис. 3. Внутрішньомолекулярна циклізація амідів та естерів 2-ціанобензойної кислоти

Спираючись на ці дані, вихідною речовиною для синтезу 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойної кислоти **3** ми вибрали саме сполуку **5**. Остання під

час дії CDI й основи без виділення проміжного 3*H*,5*H*-[1,2,4]оксадіазоло[3,4-*a*]ізоіндол-3,5-діону **6** давала бажану кислоту **3** із високим виходом (рис. 4).

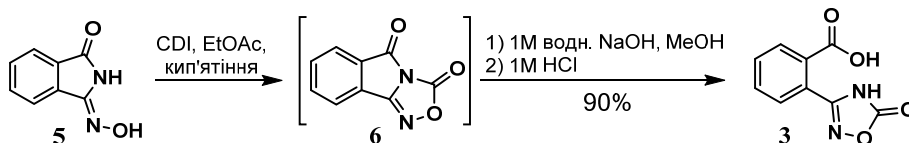


Рис. 4. Запропонований шлях синтезу кислоти **3**

У цій статті описано спроби синтезу кислоти **3** кількома способами та спектральні характеристики виділених під час дослідження речовин.

Результати й обговорення. Вихідний 3-(гідроксиіміно)ізоіндолін-1-он **5** було синтезовано з метилового естеру 2-ціанобензойної кислоти згідно з описаною раніше методикою [21] із виходом 77 %. Прямая циклізація одержаної сполуки шляхом взаємодії з діетилкарбонатом у присутності натрій етилату в етанолі за кімнатної температури та під час нагрівання не вдалася. Такий самий результат очікував на нас під час використання трифосгену під впливом триетиламіну (TEA) у дихлорометані. Тому подальшим кроком циклічний амідоксим **5** було спершу

проацильовано метилхлороформіатом і таким чином одержано 3-(((метоксикарбоніл)окси)-іміно)ізоіндолін-1-он **7**. Із літератури відомо, що феноксикарбонілпохідні амідоксимів здатні циклізуватися під час нагрівання у висококиплячому розчиннику [2, 11]. Спираючись на ці дані, ми здійснили спроби перетворення похідної **7** на 3*H*,5*H*-[1,2,4]оксадіазоло[3,4-*a*]ізоіндол-3,5-діон **6** шляхом кип'ятіння в толуені та *o*-ксилені з використанням насадки Діна-Старка впродовж 24 год (рис. 5). Однак сполука **7** виявилася термічно стійкою, і це не дало бажаного результату. Спроба подіяти метилатом натрію на сполуку **7** не лише не сприяла її гетероциклізації в бажану похідну **6**, а й узагалі вела до розщеплення молекули й кількісного утворення вихідного 3-(гідроксиіміно)ізоіндолін-1-ону **5**.

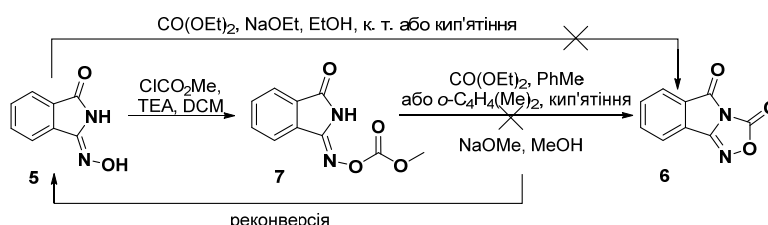


Рис. 5. Спроби отримання сполуки **6**

Зрештою мети було досягнуто, коли як джерело карбоксигрупи використали 1,1'-карбонілдіімідазол, кип'ятіння надлишку якого з амідоксимом **5** у безводному етилацетаті та подальший лужний гідроліз дозволили отримати кислоту **3** із загальним виходом 90 %. Щоб зупинити процес на стадії утворення проміжного 3*H*,5*H*-[1,2,4]оксадіазоло[3,4-*a*]ізоіндол-3,5-діону **6** з метою проведення

фізико-хімічних досліджень останнього, реакцію було вирішено проводити за відсутності будь-якої основи. Однак, незважаючи на це, виділити сполуку **6** у чистому вигляді поки що не вдалося. Судячи з даних LC/MS і ¹H ЯМР-спектрів, уже під час реакції, а надто на стадії виділення, відбувався її частковий гідроліз і на виході ми

отримували суміш 3*H*,5*H*-[1,2,4]оксадіазоло[3,4-*a*]ізоіндол-3,5-діону **6** і 2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойної кислоти **3** у співвідношенні приблизно 2:3. Отримана речовина після перемішування з водно-метанольним розчином NaOH і подальшого підкислення 1*M* HCl кількісно перетворювалася на чисту кислоту **3**.

Розроблена методика дозволяє просто й ефективно синтезувати 2-заміщені похідні бензойної кислоти, що містять 5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-ільний фрагмент і ряд інших аналогів бензойної кислоти, зокрема гетероциклічної будови.

Експериментальна частина. Температури плавлення визначали на нагрівальному столику з мікроскопом апарата Boetius. Елементний аналіз проведено на приладі Vario Micro Cube. ¹H і ¹³C ЯМР-спектри реєстрували за допомогою Bruker Avance 500 (500 МГц для ¹H та 125 МГц для ¹³C) із TMS як внутрішнім стандартом. Мас-спектри отримували на приладі Agilent 1100 LC/MSD SL.

3-(((метоксикарбоніл)окси)-іміно)ізоіндолін-1-он **7**. До суспензії 3-(гідроксиіміно)ізоіндолін-1-ону **5** (3 г, 18.52 ммоль) у 70 мл безводного дихлорметану під час охолодження льодом додали по краплинах метилхлороформіат (2.63 г, 27.78 ммоль, 1.5 екв.). Далі також під час охолодження льодом до утвореної суміші краплинами додали TEA (3.85 мл, 27.78 ммоль, 1.5 екв.). Реакційну суміш підігріли до кімнатної температури та перемішували впродовж 8 год. Після цього утворений прозорий розчин промили водою (5×50 мл). Органічний шар висушили над безводним MgSO₄ і випарували за зниженого тиску до об'єму приблизно 10 мл. Дрібні голчасті кристали, що випали, відфільтрували, промили 10 мл петролейного ефіру. Фільтрат випарували за зниженого тиску, залишок перенесли на фільтр і знову промили 10 мл петролейного ефіру. Обидві порції продукту висушили на повітрі.

Безбарвні дрібні голки. Вихід: 3.40 г (83 %). Т. пл. 178–180°C. ¹H ЯМР (500 МГц, DMSO-*d*₆, м. ч.): δ = 3.87 (с, 3*H*, Me), 7.73–7.80 (м, 2*H*, 2*H*_{Ar}), 7.83–7.87 (м, 2*H*, 2*H*_{Ar}), 11.77 (с, 1*H*, NH). ¹³C ЯМР (125 МГц, DMSO-*d*₆, м. ч.): δ = 56.0; 122.2; 124.2; 130.8; 133.1; 133.2; 134.3; 151.1; 153.7; 167.8. LC/MS: *m/z* = 219 [M-H]⁺. Брутто-формула C₁₀H₈N₂O₄, 220.18. Обчислено, %: C 54.55; H 3.66; N 12.72. Знайдено, %: C 54.14; H 3.68; N 12.89.

2-(5-оксо-4,5-дигідро-1,2,4-оксадіазол-3-іл)бензойна кислота **3**. До суспензії 3-(гідроксиіміно)ізоіндолін-1-ону **5** (1 г, 6.17 ммоль) у 30 мл безводного етилацетату додали 1,1-карбонілдіімідазол (1.5 г, 9.26 ммоль, 1.5 екв.). Утворену суспензію нагріли і кип'ятили впродовж 3 год. Після охолодження до кімнатної температури реакційну суміш розвели 1*M* HCl. Органічну фазу відділили, а водну проекстрагували етилацетатом (2×30 мл). Об'єднані органічні фази висушили над безводним Na₂SO₄ та випарували за зниженого тиску. Одержаний білий твердий залишок продукту реакції без подальшого очищення розчинили у 30 мл метанолу, додали 10 мл 1*M* NaOH і перемішували впродовж 12 год. Реакційну суміш випарували до третини об'єму, підкислили 1*M* HCl до рН 4 і проекстрагували етилацетатом (3×30 мл). Об'єднані органічні фази висушили над безводним Na₂SO₄, випарували за зниженого тиску та висушили у вакуумі масляного насоса.

Безбарвний дрібнокристалічний порошок. Вихід: 1.15 г (90 %). Т. пл. 243–245°C. (Літ. 240–244°C [20]). ¹H ЯМР (500 МГц, DMSO-*d*₆, м. ч.): δ = 7.67 (д, *J* = 7.5 Гц, *H*_{Ar}), 7.74–7.78 (м, 2*H*, 2*H*_{Ar}), 8.04 (д, *J* = 7.5 Гц, *H*_{Ar}), 12.60 (розшир. с, 1*H*, CONH), 13.74 (розшир. с, 1*H*, COOH). ¹³C ЯМР (125 МГц, DMSO-*d*₆): δ = 124.7; 134.1; 131.4; 131.9; 13.5; 133.0; 159.3; 160.2; 167.0. LC/MS: *m/z* = 205 [M-H]⁺. Брутто-формула C₁₀H₈N₂O₄, 206.15. Обчислено, %: C 52.43; H 2.93; N 13.59. Знайдено, %: C 52.19; H 2.95; N 13.83.

Список використаної літератури

1. Improved Process for Azilsartan Medoxomil: A New Angiotensin Receptor Blocker / S. Rádl, J. Černý, J. Stach, Z. Gablíková // Org. Process Res. Dev. – 2013. – Vol. 17. – № 1. – P. 77–86.
2. Synthesis of Azilsartan and Its Selected Potential Impurities / S. Rádl, J. Černý, J. Stach, J. Holec, O. Piša, Z. Gablíková // J. Heterocycl. Chem. – 2013. – Vol. 50. – № 4. – P. 929–936.
3. Further optimization of sulfonamide analogs as EP1 receptor antagonists: Synthesis and evaluation of bioisosteres for the carboxylic acid group / A. Naganawa, T. Matsui, M. Ima, T. Saito, M. Murota, Y. Aratani, H. Kijima, H. Yamamoto, T. Maruyama, S. Ohuchida, H. Nakai, M. Toda // Bioorg. Med. Chem. – 2006. – Vol. 14. – № 21. – P. 7121–7137.
4. Toward a Novel Class of Antithrombotic Compounds with Dual Function. Discovery of 1,4-Benzoxazin-3(4*H*)-one Derivatives Possessing Thrombin Inhibitory and Fibrinogen Receptor Antagonistic Activities / P. S. Anderluh, M. Anderluh, J. Ilas, J. Mravljak, M. S. Dolenc, M. Stegnar, D. Kikelj // J. Med. Chem. – 2005. – Vol. 48. – № 9. – P. 3110–3113.
5. Fragment based drug design and diversity-oriented synthesis of carboxylic acid isosteres / M. Ferri, M. Alunno, F. A. Greco, A. Mammoli, G. Saluti, A. Carotti, R. Sardella, A. Macchiarulo, E. Camaioni, P. Liscio // Bioorg. Med. Chem. – 2020. – Vol. 28. – № 21. – P. 115731.
6. Design of new potent and selective secretory phospholipase A₂ inhibitors. 6-Synthesis, structure–activity relationships and molecular modelling of 1-substituted-4-[4,5-dihydro-1,2,4-(4*H*)-oxadiazol-5-one-3-yl(methyl)]-functionalized aryl piperazin/one/dione derivatives / N. Meddad-Belhabich, D. Aoun, A. Djimé, C. Redeuilh, G. Dive, F. Massicot, F. Chau, F. Heymans, A. Lamouri // Bioorg. Med. Chem. – 2010. – Vol. 18. – № 10. – P. 3588–3600.
7. Inhibition of Secreted Phospholipase A₂. 4-Glycerol Derivatives of 4,5-Dihydro-3-(4-tetradecyloxybenzyl)-1,2,4-4*H*-oxadiazol-5-one with Broad Activities / M. Touaibia, A. Djimé, F. Cao, E. Boilard, S. Bezzine, G. Lambeau, C. Redeuilh, A. Lamouri, F. Massicot, F. Chau, C.-Z. Dong, F. Heymans // J. Med. Chem. – 2007. – Vol. 50. – № 7. – P. 1618–1626.
8. Bioisosteric Modifications of 2-Arylureidobenzoic Acids: Selective Noncompetitive Antagonists for the Homomeric Kainate Receptor Subtype GluR5 / J. Valgeirsson, E. Nielsen, D. Peters, C. Mathiesen, A. S. Kristensen, U. Madsen // J. Med. Chem. – 2004. – Vol. 47. – № 27. – P. 6948–6957.
9. Design, Synthesis, and Structure–Activity Relationship Studies of a Potent PACE4 Inhibitor / A. Kwiatkowska, F. Couture, C. Levesque, K. Ly, R. Desjardins, S. Beauchemin, A. Prah, B. Lammek, W. Neugebauer, Y. L. Dory, R. Day // J. Med. Chem. – 2014. – Vol. 57. – № 1. – P. 98–109.
10. Design, synthesis and biological evaluation of 1-alkyl-5-(5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)-1*H*-indole-3-carbonitriles as novel xanthine oxidase inhibitors / J. Gao, X. Liu, B. Zhang, Q. Mao, Z. Zhang, Q. Zou, X. Dai, S. Wang // Eur. J. Med. Chem. – 2020. – Vol. 190. – P. 112077.
11. Trstenjak U. Low molecular weight dual inhibitors of factor Xa and fibrinogen binding to GPIIb/IIIa with highly overlapped pharmacophores / U. Trstenjak, J. Ilaš, D. Kikelj // Eur. J. Med. Chem. – 2013. – Vol. 64. – P. 302–313.
12. Heterocyclic compounds : US Patent US20120088748A1 : Appl. No 13/253,293 / Y. Ishichi, M. Yamada, T. Kamei, I. Fujimori, Y. Nakada, T. Yukawa, N. Sakauchi, Y. Ohba, T. Tsukamoto – Pub. Date: 12.04.2012.
13. Tf₂NH-catalyzed formal [3 + 2] cycloaddition of oxadiazolones with ynamides: a simple access to aminoimidazoles / Y. Zhao, Y. Hu, X. Li, B. Wan // Org. Biomol. Chem. – 2017. – Vol. 15. – P. 3413–3417.
14. Rh(II)-Catalyzed Transannulation of 1,2,4-Oxadiazole Derivatives with 1-Sulfonyl-1,2,3-triazoles: Regioselective Synthesis of 5-Sulfonamidoimidazoles / J. O. Strelnikova, N. V. Rostovskii, G. L. Starova, A. F. Khlebnikov, M. S. Novikov // J. Org. Chem. – 2018. – Vol. 83. – № 18. – P. 11232–11244.
15. Shimabayashi N. Synthesis of Imidazoles and Pyrimidines Using Palladium-Catalyzed Decarboxylative Intramolecular Condensation of 1,2,4-Oxadiazol-5(4*H*)-ones / N. Shimabayashi, K. Okamoto, K. Ohe // Synlett. – 2014. – Vol. 25. – № 13. – P. 1916–1920.
16. Zhang W. Cobalt-Catalyzed Temperature-Dependent Annulation of 3-Aryl-1,2,4-oxadiazolones with 1,3-Diynes: An Approach to π-Conjugated Molecules / W. Zhang, H. Li, L. Wang // Adv. Synth. Catal. – 2019. – Vol. 361. – № 12. – P. 2885–2896.
17. Oxadiazolone-Enabled Synthesis of Primary Azaaromatic Amines / Xiaolong Yu, Kehao Chen, Fan Yang, Shanke Zha, Jin Zhu // Organic Letters. – 2016. – Vol. 18. – № 20. – P. 5412–5415.
18. A convenient one-pot synthesis of *N*-substituted amidoximes and their application toward 1,2,4-oxadiazol-5-ones / W. Phakhodee, C. Duangkamol, N. Wirya, M. Pattarawarapan // RSC Adv. – 2018. – Vol. 8. – P. 38281–38288.
19. Unexpected C–C Bond Cleavage: Synthesis of 1,2,4-Oxadiazol-5-ones from Amidoximes with Pentafluorophenyl or Trifluoromethyl Anion Acting as Leaving Group / T. Gerfaud, H.-L. Wei, L. Neuville, J. Zhu // Org. Lett. – 2011. – Vol. 13. – № 23. – P. 6172–6175.
20. Kondensierte Isochinoline, XV. Weitere Oxidationen kondensierter Isochinoline, Synthese o-Carboxyphenyl-substituierter Heterocyclen / H. Reimlinger, F. Billiau, W. R. F. Lingier, M. A. Peiren // Chem. Ber. – 1975. – Vol. 108. – № 12. – P. 3799–3806.
21. Methyl esters of 2-(*N*-hydroxycarbamidoyl)benzoyl-substituted α-amino acids as promising building blocks in peptidomimetic synthesis: a comparative study / V. A. Tkachuk, O. V. Hordiyenko, I. V. Omelchenko, V. Miedvedev, A. Arrault // Monatsh. Chem. – 2018. – Vol. 149. – P. 2293–2309.

References

1. Rádl S., Černý J., Stach J., Gablíková Z. *Org. Process Res. Dev.*, 2013, 17, 77–86.
2. Radl S., Cerný J., Stach J., Holec J., Pišá O., Gablíková Z. *J. Heterocycl. Chem.*, 2013, 50, 929–936.
3. Naganawa A., Matsui T., Ima M., Saito T., Murota M., Aratani Y., Kijima H., Yamamoto H., Maruyama T., Ohuchida S., Nakai H., Toda M. *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, 14, 7121–7137.
4. Anderluh P.S., Anderluh M., Ilas J., Mravljak J., Dolenc M.S., Stegnar M., Kikelj D. *J. Med. Chem.*, 2005, 48, 3110–3113.
5. Ferri M., Alunno M., Greco F.A., Mammoli A., Saluti G., Carotti A., Sardella R., Macchiarulo A., Camaioni E., Liscio P. *Bioorg. Med. Chem.*, 2020, 28, 115731.
6. Meddad-Belhabich N., Aoun D., Djimé A., Redeuilh C., Dive G., Massicot F., Chau F., Heymans F., Lamouri A. *Bioorg. Med. Chem.*, 2010, 18, 3588–3600.
7. Touaibia M., Djimé A., Cao F., Boilard E., Bezzine S., Lambeau G., Redeuilh C., Lamouri A., Massicot F., Chau F., Dong C.-Z., Heymans F. *J. Med. Chem.*, 2007, 50, 1618–1626.
8. Valgeirsson J., Nielsen E., Peters D., Mathiesen C., Kristensen A.S., Madsen U. *J. Med. Chem.*, 2004, 47, 6948–6957.
9. Kwiatkowska A., Couture F., Levesque C., Ly K., Desjardins R., Beauchemin S., Prah A., Lammek B., Neugebauer W., Dory Y.L., Day R. *J. Med. Chem.*, 2014, 57, 98–109.
10. Gao J., Liu X., Zhang B., Mao Q., Zhang Z., Zou Q., Dai X., Wang S. *Eur. J. Med. Chem.*, 2020, 190, 112077.
11. Trstenjak U., Ilaš J., Kikelj D. *Eur. J. Med. Chem.*, 2013, 64, 302–313.
12. Ishichi Y., Yamada M., Kamei T., Fujimori I., Nakada Y., Yukawa T., Sakauchi N., Ohba Y., Tsukamoto T., U.S. Patent, Appl. No.: 13/253,293, Pub. No.: US2012088748A1, Pub. Date: 12.04.2012.
13. Zhao Y., Hu Y., Li X., Wan B. *Org. Biomol. Chem.*, 2017, 15, 3413–3417.
14. Strelnikova J.O., Rostovskii N.V., Starova G.L., Khlebnikov A.F., Novikov M.S. *J. Org. Chem.*, 2018, 83, 11232–11244.
15. Shimbayashi N., Okamoto K., Ohe K. *Synlett*, 2014, 25, 1916–1920.
16. Zhang W., Li H., Wang L. *Adv. Synth. Catal.*, 2019, 361, 2885–2896.
17. Xiaolong Yu, Kehao Chen, Fan Yang, Shanke Zha, Jin Zhu, *Org. Lett.*, 2016, 18, 5412–5415.
18. Phakhodee W., Duangkamol C., Wiriyi N., Pattarawarapan M. *RSC Adv.*, 2018, 8, 38281–38288.
19. Gerfaud T., Wei H.-L., Neuville L., Zhu J. *Org. Lett.*, 2011, 13, 6172–6175.
20. Reimlinger H., Billiau F., Lingier W.R.F., Peiren M.A. *Chem. Ber.*, 1975, 108, 3799–3806.
21. Tkachuk V.A., Hordiyenko O.V., Omelchenko I.V., Miedviedev V., Arrault A. *Monatsh. Chem.*, 2018, 149, 2293–2309.

Надійшла до редакції 11.11.2020

V. Tkachuk, PhD-Student

vlad-tkachuk@ukr.net,

T. Lyubchuk, eng.,

T. Tkachuk, PhD,

O. Hordiyenko, PhD

ov_hordiyenko@chem.knu.ua,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

A DEVELOPMENT OF AN EFFECTIVE METHOD FOR THE SYNTHESIS OF 2-(5-OXO-4,5-DIHYDRO-1,2,4-OXADIAZOL-3-YL)BENZOIC ACID

2-(5-Oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)benzoic acid was synthesized using a new effective method – thermal heterocyclization of 3-(hydroxyimino)isoindolin-1-one, which occurs as a result of its interaction with 1,1'-carbonyldiimidazole (CDI) and subsequent base-promoted cyclization of the obtained intermediate 3H,5H-[1,2,4]oxadiazolo[3,4-a]isoindole-3,5-dione.

Direct cyclization of 3-(hydroxyimino)isoindolin-1-one by the reaction with diethyl carbonate in the presence of sodium ethylate in ethanol at room temperature and under heating was unsuccessful. The same result was observed when using triphosgene in the presence of triethylamine in dichloromethane. Treating 3-(hydroxyimino)isoindolin-1-one with methyl chloroformate gave 3-(((methoxycarbonyl)oxy)-imino)isoindolin-1-one which was thermally stable and was not cyclized into the desired acid by boiling in toluene and o-xylene for 24 hours.

The reflux of the excess of CDI with 3-(hydroxyimino)isoindolin-1-one in anhydrous ethyl acetate and subsequent alkaline hydrolysis gave the desired 2-(5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)benzoic acid in a total yield of 90%. An attempt to stop the process at the stage of formation of the intermediate 3H,5H-[1,2,4]oxadiazolo[3,4-a]isoindole-3,5-dione by carrying out the reaction in the absence of a base failed. Its partial hydrolysis took place during the reaction, and especially at the stage of isolation, and as a result a mixture of 3H,5H-[1,2,4]oxadiazolo[3,4-a]isoindole-3,5-dione and 2-(5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)benzoic acid was formed in a ratio of about 2:3. The obtained substance after mixing with aqueous-methanolic NaOH solution and subsequent acidification with 1M HCl was quantitatively converted into the pure desired acid.

The developed method allows the use of 3-(hydroxyimino)isoindolin-1-ones as convenient starting materials for the preparation of vic-(5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)aromatic acids and subsequently related compounds, in particular isomeric vic-carbamimidoyl(hetero)aromatic carboxylic acids, which cannot be obtained by other currently known methods. All the compounds obtained during the development of the method were studied by means of NMR spectroscopy.

Keywords: 3-(hydroxyimino)isoindolin-1-ones, 2-(5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-oxadiazol-3-yl)benzoic acids, 3H,5H-[1,2,4]oxadiazolo[3,4-a]isoindole-3,5-dione, heterocyclization.

В. Ткачук, асп.

vlad-tkachuk@ukr.net,

Т. Любчук, вед. инж.,

Т. Ткачук, канд. хим. наук,

О. Гордиенко, канд. хим. наук

ov_hordiyenko@chem.knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО МЕТОДА СИНТЕЗА 2-(5-ОКСО-4,5-ДИГИДРО-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-3-ИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

2-(5-Оксо-4,5-дигидро-1,2,4-оксадиазол-3-ил)бензойная кислота была синтезирована с помощью нового эффективного метода – термической гетероциклизации 3-(гидроксимино)изоиндолин-1-она, которая происходит в результате его взаимодействия с 1,1'-карбонилдимидазолом (CDI), и последующего раскрытия цикла полученного промежуточного соединения 3H,5H-[1,2,4]оксадиазол[3,4-a]изоиндол-3,5-диона в присутствии основания. Попытки остановить процесс на стадии образования интермедиата [3,4-a]изоиндол-3,5-диона путем проведения реакции в отсутствие основания пока что не дали результата, поскольку его частичный гидролиз во время реакции и при попытке дальнейшего выделения приводит к образованию смеси оксадиазол[3,4-a]изоиндол-3,5-диона и конечной кислоты в приблизительном соотношении 2:3. Разработанный метод позволяет использовать 3-(гидроксимино)изоиндолин-1-оны в качестве удобных исходных веществ для получения виц-(5-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-оксадиазол-3-ил)ароматических кислот и их производных, в частности изомерных виц-карбамимидойл(гетеро)ароматических карбоновых кислот, которые невозможно получить другими известными на данный момент способами. Полученные в результате исследования соединения были изучены с помощью средств ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: 3-(гидроксимино)изоиндолин-1-оны, 2-(5-оксо-4,5-дигидро-1,2,4-оксадиазол-3-ил)бензойные кислоты, 3H,5H-[1,2,4]оксадиазол[3,4-a]изоиндол-3,5-дион, гетероциклизация.

UDC 547.791.1+547.821.2+544.135+544.122.4+544.183+543.429.23

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).14](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).14)

H. Yampolska, Ph.D. student,
Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Enamine Ltd., Kyiv, Ukraine
S. Kharchenko, Ph.D.,
Enamine Ltd., Kyiv, Ukraine
A. Kozytskyi, Ph.D.,
L. V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Enamine Ltd., Kyiv, Ukraine
A. Kyrylchuk, Ph.D.,
Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Enamine Ltd., Kyiv, Ukraine
Z. Voitenko, Dr.Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
O. Grygorenko, Dr.Sci.
gregor@univ.kiev.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Enamine Ltd., Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS OF A 1,2,3-TRIAZOLE-CONTAINING MACROCYCLE BASED ON THE "CLICK CHEMISTRY" REACTION AND ANALYSIS OF ITS PLANAR CHIRALITY USING NMR AND DFT CALCULATIONS

Macrocycles represent previously unexplored promising drug candidates, that can be useful for treating protein-protein interactions. Atropisomerism is an inherent feature of the natural macrocyclic peptides that is significant for their activity and selectivity, and, therefore, should be introduced into newly synthesized macrocycles. Synthesis of the libraries of artificial macrocycles faces many challenges due to their structure and size. Herein we report on the preparation of a 16-membered macrocycle containing 1,2,3-triazole ring, spiro-piperidine, and phenyl moieties, as well as a chiral carbon atom. Our approach to the macrocycle was inspired by the "build/couple/pair" (B/C/P) strategy, a part of diversity-oriented synthesis methodology. We have employed readily accessible starting materials and robust synthetic procedures which allowed us to obtain the target macrocycle in a high yield. Standard methods of amide bond formation were used for the coupling of macrocycle building blocks. Click chemistry azide-alkyne cycloaddition was exploited at the final ring closure step. The assignment of signals in ^1H and ^{13}C NMR spectra of the macrocycle was performed using a series of 2D NMR techniques. The macrocycle displayed planar chirality, which, in a combination with a stereocenter with the known configuration, was sufficient to propose possible structures of diastereomers. The diastereomers could differ by the relative position of triazole ring. Their racemization could occur through a "rope skipping" motion involving the cyclic chain crossing the plane of 1,2,3-triazole ring. The supposed structures of diastereomers were corroborated by means of a various NMR spectroscopy techniques and DFT calculations. Analysis of the amide NH chemical shift temperature coefficients coupled with the data on optimized geometries obtained by DFT convincingly demonstrated that the intramolecular hydrogen bonds play a major role in stabilization of the diastereomer structures. According to the variable temperature NMR experiment, the interconversion of two diastereomers did not occur even at heating up to 70 °C.

Keywords: macrocycle, click chemistry, planar chirality, NMR, DFT calculations.

Introduction. With the constantly ongoing evolution of bacteria strains and emergence of antibiotic-resistant ones, the search for new drug molecules is facing increasing challenges. This urges reconsideration of the existing criteria of compound drug-likeness and widening the scope of the compounds viewed as the prospective drug candidates. Thus, relatively large molecules were not considered in the scope of medicinal chemistry earlier because of failure to comply with the drug-likeness criteria, such as Lipinski or Veber rules. Nowadays such compounds, as macrocycles, are emerging in the drug discovery investigations [1–4]. They proved to be useful tools for targeting proteins that do not possess distinct ligand-binding site, for example protein-protein interactions [5–7].

However, involvement of macrocycles in the design of new drugs is hindered due to the difficulty of their synthesis and modification. One of the promising strategies of synthesis of macrocycle libraries is diversity-oriented synthesis (DOS) [8]. Classical "build/couple/pair" (B/C/P) strategy allows for a synthesis of large and diverse macrocycle libraries using a limited number of well-established procedures [9–11]. Quick and robust click chemistry approaches proved to be very useful in the preparation of macrocycles [12].

Planar chirality is an inherent feature of the natural macrocyclic peptides and plays a big role in their activity and selectivity. Apparently, atropisomerism can be of paramount importance for the artificial macrocycles [13].

In this work we report on the synthesis of a new 16-membered macrocycle containing a 1,2,3-triazole core and

a spiro-piperidine fragment. We investigate the structure and planar chirality of this compound based on NMR spectroscopy and quantum-chemical calculations.

Materials and methods. The solvents were purified according to the standard procedures [14]. All starting materials were available from Enamine Ltd. or purchased from other commercial sources. Melting points were measured on MPA100 OptiMelt automated melting point system. Column chromatography was performed using Kieselgel Merck 60 (230–400 mesh) as the stationary phase. ^1H , ^{13}C and ^{19}F NMR spectra were recorded on an Agilent ProPulse 600 spectrometer (at 600 MHz for ^1H NMR and 151 MHz for ^{13}C NMR), a Bruker 170 Avance 500 spectrometer (at 500 MHz for ^1H NMR, 126 MHz for ^{13}C NMR and 470 MHz for ^{19}F NMR) and Varian Unity Plus 400 spectrometer (at 400 MHz for ^1H NMR, 101 MHz for ^{13}C NMR and 376 MHz for ^{19}F NMR). NMR chemical shifts are reported in ppm (δ scale) downfield from TMS as an internal standard and are referenced using residual NMR solvent peaks at 7.26 and 77.16 ppm for ^1H and ^{13}C in CDCl_3 , 2.50 and 39.52 ppm for ^1H and ^{13}C in $\text{DMSO}-d_6$. Coupling constants (J) are given in Hz. Spectra are reported as follows: chemical shift (δ , ppm), multiplicity, integration, coupling constants (Hz). Elemental analyses were performed at the Laboratory of Organic Analysis, Department of Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv. Mass spectra were recorded on an Agilent 1100 LCMSD SL instrument (atmospheric pressure ionization-electrospray (API-ES)).

1-tert-Butyl 4-ethyl 4-(2-chloroethyl)piperidine-1,4-dicarboxylate (2). Lithium diisopropyl amide (10.9 g, 102 mmol) was added dropwise to a solution of 1-tert-butyl 4-ethyl piperidine-1,4-dicarboxylate **1** (17.5 g, 68.0 mmol) in THF at -78°C . The reaction mixture was stirred for 1 h. Then 1-bromo-2-chloroethane (13.6 g, 95.2 mmol) was added and the mixture was stirred overnight at room temperature. Then the mixture was cooled with ice and the saturated NH_4Cl solution was added. Resulting mixture was evaporated. Then EtOAc was added, the mixture was washed with brine, dried over Na_2SO_4 , and evaporated under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography. Yield 24.5 g (99 %). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 4.17 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.84 (br. s, 2H), 3.42 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H), 2.85 (br. s, 2H), 2.08 (d, $J = 13.2$ Hz, 2H), 2.00 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H), 1.41 (s, 9H), 1.38 – 1.31 (m, 2H), 1.22 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). LC/MS(API-ES): $m/z = 320$ $[\text{M}+\text{H}]^+$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ClNO}_4$: C 56.33; H 8.19; Cl 11.09; N 4.38; Found: C 56.10; H 8.16; Cl 11.05; N 4.49.

1-tert-Butyl 4-ethyl 4-(2-azidoethyl)piperidine-1,4-dicarboxylate (3). Sodium azide (5.98 g, 91.9 mmol) was added to a solution of 1-tert-butyl 4-ethyl 4-(2-chloroethyl)piperidine-1,4-dicarboxylate **2** (24.5 g, 76.6 mmol) in DMF (250 mL). The reaction mixture was stirred at 90°C for 12 h. Then the mixture was allowed to cool to r.t. and was poured into water. The obtained mixture was extracted with EtOAc, washed with brine, dried over Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. Yield 21.0 g (84%). Yellow oil. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.19 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.86 (br. s, 2H), 3.26 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.91 (br. s, 2H), 2.11 (d, $J = 13.4$ Hz, 2H), 1.81 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.44 (s, 9H), 1.43 – 1.27 (m, 2H), 1.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). LC/MS(API-ES): $m/z = 327$ $[\text{M}+\text{H}]^+$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$: C 55.20; H 8.03; N 17.17; Found: C 54.97; H 8.01; N 17.43.

4-(2-Azidoethyl)-1-[(tert-butoxy)carbonyl]piperidine-4-carboxylic acid (4). Sodium hydroxide (3.09 g, 77.2 mmol) was added to a solution of 1-tert-butyl 4-ethyl 4-(2-azidoethyl)piperidine-1,4-dicarboxylate **3** (21.0 g, 64.3 mmol) in MeOH/ H_2O (75/25, v/v). The reaction mixture was stirred overnight at 80°C , then evaporated *in vacuo*, acidified to pH 2–3 and extracted with EtOAc. The extract obtained was dried over Na_2SO_4 and evaporated *in vacuo*. Yield 18.5 g (96 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.37 – 7.28 (m, 1H), 5.23 – 5.08 (m, 2H), 4.60 – 4.49 (m, 1H), 4.49 – 4.36 (m, 1H), 4.36 – 4.21 (m, 2H), 3.88 – 3.79 (m, 1H), 3.45 – 3.29 (m, 2H), 2.31 – 2.11 (m, 3H), 1.44 (s, 9H). LC/MS(API-ES): $m/z = 299$ $[\text{M}+\text{H}]^+$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$: C 52.34; H 7.43; N 18.78; Found: C 52.52; H 7.43; N 18.54.

Methyl 2-(prop-2-yn-1-yloxy)benzoate (6). Potassium carbonate (20.0 g, 145 mmol) and 3-bromoprop-1-yne (17.2 g, 145 mmol) were added to a solution of methyl 2-hydroxybenzoate **5** (20.0 g, 131 mmol) in CH_3CN (200 mL). The reaction mixture was refluxed for 24 h, then allowed to cool to r.t. and filtered off. The solution obtained was evaporated *in vacuo* and the residue was dissolved in CHCl_3 . The solution was washed with water, dried over Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. Yield 24.5 g (98%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.79 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.45 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.02 (t, $J = 8.2$, 1.2 Hz, 1H), 4.80 – 4.74 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 2.55 – 2.49 (m, 1H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 166.0, 156.0, 133.2, 130.7, 121.0, 120.8, 114.2, 78.9, 78.6, 56.1, 52.0. LC/MS(API-ES): $m/z = 191$ $[\text{M}+\text{H}]^+$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$: C 69.46; H 5.30; Found: C 69.45; H 5.57.

2-(Prop-2-yn-1-yloxy)benzoic acid (7). Methyl 2-(prop-2-yn-1-yloxy)benzoate **6** (24.5 g, 129 mmol) and lithium hydroxide monohydrate (7.03 g, 167 mmol) were suspended in a mixture of MeOH (180 mL) and H_2O (60 mL) 20°C . The

resulting solution was concentrated under reduced pressure and acidified to pH 1 with NaHSO_4 . The product was extracted with EtOAc, the extract was washed with water (3×75 mL), and then evaporated *in vacuo* at 60°C . Yield 22.0 g (97%). ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 12.69 (s, 1H), 7.64 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.04 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.86 (s, 2H), 3.58 (s, 1H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) 167.2, 155.9, 132.7, 130.7, 122.1, 120.9, 114.1, 79.1, 78.6, 56.2. LC/MS(API-ES): $m/z = 177$ $[\text{M}+\text{H}]^+$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$: C 68.18; H 4.58; Found: C 68.41; H 4.61.

tert-Butyl N-[(2S)-1-amino-4-methylpentan-2-yl] carbamate (9). tert-Butyl N-[(2S)-1-azido-4-methylpentan-2-yl]carbamate **9** (5.0 g, 20.6 mmol) was dissolved in methanol (200 mL), and Pd/C (110 mg, 1.03 mmol) was added. The resulting mixture was hydrogenated at ambient pressure and ambient temperature until the reaction was complete (monitored by TLC). Then the catalyst was filtered off and the filtrate was evaporated *in vacuo*. Yield 4.40 g (99%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.45 (br. s, 1H), 3.62 (br. s, 1H), 2.76 (br. d, $J = 13.1$ Hz, 1H), 2.59 (dd, $J = 13.1$, 6.6 Hz, 1H), 1.70 – 1.60 (m, 1H), 1.55 (s, 2H), 1.44 (s, 9H), 1.30 – 1.21 (m, 2H), 0.92 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H). LC/MS(API-ES): $m/z = 217$ $[\text{M}+\text{H}]^+$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$: C 61.07; H 11.18; N 12.95; Found: C 61.4; H 11.37; N 12.69.

N-[(2S)-2-Amino-4-methylpentyl]-2-(prop-2-yn-1-yloxy)benzamide hydrochloride (11). N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (4.78 g, 24.9 mmol), 1-hydroxybenzotriazole (3.37 g, 24.9 mmol), $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (6.45 g, 49.9 mmol), and tert-butyl N-[(2S)-1-amino-4-methylpentan-2-yl]carbamate **9** (4.36 g, 20.2 mmol) were added to a solution of 2-(prop-2-yn-1-yloxy)benzoic acid **7** (3.38 g, 19.2 mmol) in THF (5 mL) at -10°C . The resulting mixture was stirred at r.t. overnight. Then the mixture was evaporated, dissolved in EtOAc (25 mL), and washed with saturated aqueous NaHCO_3 solution (3×25 mL), 10% citric acid solution (3×25 mL) and brine (3×25 mL). The mixture was dried over Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. Obtained residue was dissolved in CH_2Cl_2 (2 mL), then 4 M HCl in 1,4-dioxane (2 mL) was added and the resulting solution was stirred for 12 h at 25°C . The reaction progress was monitored by TLC and ^1H NMR and upon its completion the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The product was collected by filtration, washed with CH_2Cl_2 (3×10 mL), and then dried *in vacuo* at 40°C . Yield 3.80 g (60 %). ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.42 (t, $J = 5.9$ Hz, 1H), 8.13 (br. s, 3H), 7.74 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.49 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.07 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 4.96 (s, 2H), 3.64 (s, 1H), 3.50 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H), 3.32 – 3.27 (m, 1H), 1.84 – 1.74 (m, 1H), 1.46 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 0.89 (dd, $J = 11.0$, 6.6 Hz, 6H). LC/MS(API-ES): $m/z = 275$ $[\text{M}+\text{H}]^+$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2$: C 61.83; H 7.46; Cl 11.41; N 9.01; Found: C 61.89; H 7.42; Cl 11.49; N 9.14.

tert-Butyl-(2-azidoethyl)-4-[[[(2S)-4-methyl-1-[(2-prop-2-yn-1-yloxy)phenyl]formamido]pentan-2-yl]carbamoyl] piperidine-1-carboxylate (12). [(Dimethylamino)(3H-1,2,3-triazolo[4,5-b]pyridin-3-yloxy)methylidene]dimethylazanium hexafluorophosphate (5.14 g, 13.5 mmol), $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (4.95 g, 38.3 mmol), 3H-[1,2,3-triazolo[4,5-b]pyridin-3-ol (1.84 g, 13.5 mmol), and N-[(2S)-2-amino-4-methylpentyl]-2-(prop-2-yn-1-yloxy)benzamide hydrochloride **11** (3.5 g, 11.3 mmol) were added to a solution of 4-(2-azidoethyl)-1-[(tert-butoxy)carbonyl]piperidine-4-carboxylic acid **4** (4.03 g, 13.5 mmol) in DMF (5 mL) at -10°C . The resulting mixture was stirred at r.t. overnight. Upon completion of the reaction (monitored by LCMS), the reaction mixture was evaporated, dissolved in EtOAc (15 mL), washed with saturated aqueous NaHCO_3 solution (3×20 mL), 10% citric acid solution (3×20 mL)

and brine (3×20 mL). Then the mixture was dried over Na₂SO₄ and evaporated under reduced pressure. The product was purified by column chromatography (eluent EtOAc – hexanes, 1:3 v/v). Yield 3.00 g (59 %). White solid. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.13 (t, *J* = 5.5 Hz, 1H), 7.73 (dd, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.54 – 7.42 (m, 2H), 7.19 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.05 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H), 4.93 (s, 2H), 4.14 (br. s, 1H), 3.62 (s, 1H), 3.60 – 3.56 (m, 2H), 3.33 – 3.29 (m, 2H), 3.15 (q, *J* = 8.0 Hz, 2H), 2.82 (br. s, 3H), 2.00 (t, *J* = 14.6 Hz, 2H), 1.73 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 1.63 – 1.44 (m, 2H), 1.36 (s, 9H), 1.29 – 1.25 (m, 2H), 0.87 (dd, *J* = 17.8, 6.4 Hz, 6H). LC/MS(API-ES): *m/z* = 555 [M+H]⁺. Anal. Calcd. for C₂₉H₄₂N₆O₅: C 62.79; H 7.63; N 15.15; Found: C 62.86; H 7.62; N 15.26.

(13'S)-13'-(2-methylpropyl)-3'-oxa-11',14',19',20',21'-pentaazaspiro[piperidine-4,16'-tricyclo[17.2.1.04,9]docosane]-1'(22'),4'(9'),5',7',20'-pentaene-10',15'-dione hydrochloride (14). Sodium ascorbate (0.198 g, 0.001 mol) and CuSO₄·5H₂O (0.050 g, 0.0002 mol) were added to a solution of compound **12** (0.550 g, 0.001 mol) in the mixture of *t*BuOH (166 mL) and H₂O (83 mL). The reaction mixture was stirred for 24 h and monitored by HPLC. Upon completion of the reaction, the mixture was evaporated *in vacuo*, dissolved in EtOAc (15 mL) and washed with brine (3×50 mL). The extract was then dried over Na₂SO₄ and evaporated under reduced pressure. Then the product was dissolved in CH₂Cl₂ (10 mL), and 4 M HCl in 1,4-dioxane (10 mL) was added at 0 °C. The reaction mixture was stirred for 3 h and evaporated *in vacuo* to obtain the product as the HCl salt. Yield 0.413 g (84 %). Major diastereomer: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.64 (br. s, 2H), 7.98 – 7.90 (m, 2H), 7.80 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.71 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.50 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 7.34 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.09 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 5.35 – 5.24 (m, 2H), 4.53 – 4.42 (m, 1H), 4.42 – 4.32 (m, 1H), 3.93 – 3.85 (m, 1H), 3.57 – 3.39 (m, 2H), 3.24 – 3.08 (m, 2H), 2.79 – 2.74 (m, 1H), 2.28 – 2.25 (m, 1H), 2.25 – 2.13 (m, 2H), 2.10 – 2.01 (m, 1H), 1.91 – 1.82 (m, 1H), 1.65 – 1.41 (m, 3H), 1.41 – 1.33 (m, 1H), 1.22 – 1.11 (m, 1H), 0.84 (dd, *J* = 15.4, 6.5 Hz, 6H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 172.8, 165.3, 155.7, 143.0, 132.1, 130.3, 124.6, 124.3, 121.4, 114.5, 63.7, 57.4, 48.6, 45.1, 42.8, 42.2, 41.7, 41.0, 40.3, 30.0, 29.8, 24.3, 22.4, 22.4. LC/MS(API-ES):

m/z = 455 [M+H]⁺. Anal. Calcd. for C₂₄H₃₄N₆O₃: C 58.70; H 7.18; N 17.12; Cl 7.22; Found: C 58.34; H 6.90; N 17.30; Cl 7.20.

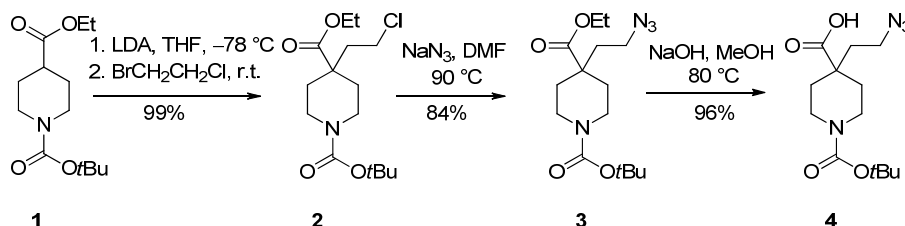
Calculation details. All the structures corresponding to the energy local minima were fully optimized without symmetry constraints using the TURBOMOLE program package (version 6.4) [15, 16]. The RI-BP86/TZVP method [17, 18] was used for geometry optimization. Our choice was determined by a highly efficient combination of the BP86 functional with the Resolution of the Identity (RI) approximation [19–22] within the TURBOMOLE set of programs. The TZVP basis sets were the TZV triple-zeta basis sets [23] extended by adding polarization functions. The fine SCF convergence criterion (SCFConv= 1.0×10⁻⁸ Hartree) and converge maximum norm of Cartesian gradients up to 10⁻⁵ a.u. were used for the geometry optimization. The finest grids were used for all calculations (grid=5). The molecular vibrations were derived analytically. These calculations yielded no imaginary vibrations for the local minima structures.

Results and discussion. B/C/P strategy implies three stages of macrocycle preparation: the "build" phase involves synthesis of starting building blocks, which are joined forming a backbone of the target molecule at the "couple" phase and the final ring closure occurs at the "pair" stage. Guided by this strategy, we started with the preparation of building blocks for the macrocycle.

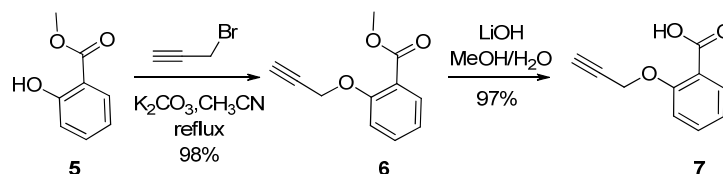
Thus, chloroalkylation of piperidine **1** with the further substitution of chlorine atom in **2** by azide group yielded ester **3**, that was further transformed to the free acid **4** (Scheme 1).

The second precursor, 2-(prop-2-yn-1-yloxy)benzoic acid **7**, was prepared by alkylation of methyl salicylate (**5**) with 3-bromoprop-1-yne and following ester hydrolysis (Scheme 2).

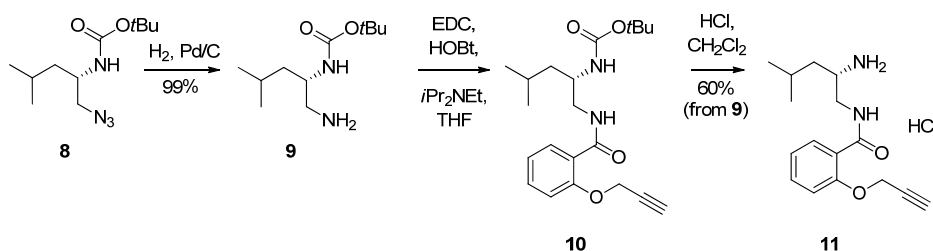
Monoprotected diamine building block **9** was synthesized by the reduction of azide group in the chiral precursor **8**. After that, **9** was coupled with benzoic acid derivative **7** using a standard acylation procedure involving EDC, HOBt, and *i*Pr₂NEt. The coupling product **10** was subsequently deprotected to give **11** (Scheme 3).



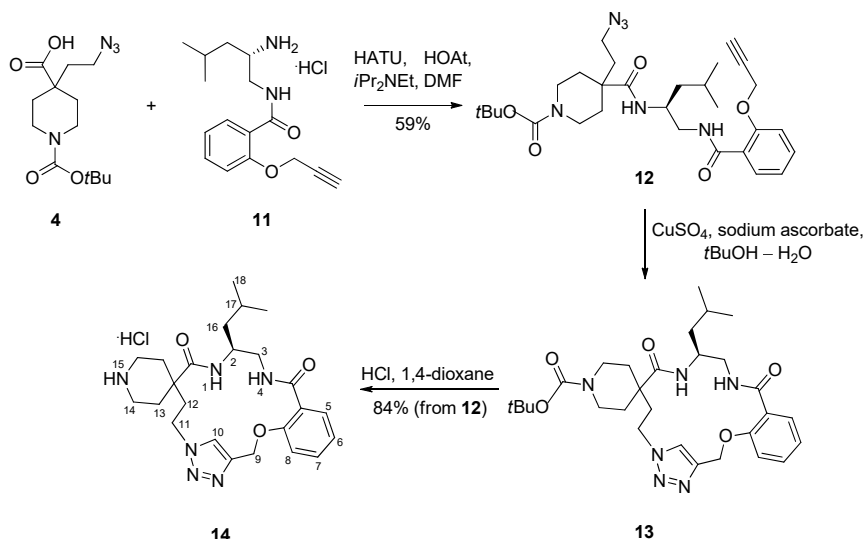
Scheme 1. Synthesis of piperidine building block 4



Scheme 2. Preparation of 2-(prop-2-yn-1-yloxy)benzoic acid 7



Scheme 3. Synthesis of chiral amine 11



Scheme 4. Preparation of macrocycle 14

Finally, amine **11** was coupled with piperidine **4** using the well-known amide bond formation method involving HATU, HOAt, *i*Pr₂NEt. The "pair" stage involved a "click chemistry" formation of 1,2,3-triazole core to give the target macrocycle **14**. This procedure allowed synthesis of the macrocycle in 24 % overall yield from the reagents **1**, **5** and **8**, which is a reasonably high value compared to the usual yields of the macrocycle syntheses [24]. The success of the described procedure is due to the simple well-developed approaches used for the preparation of building blocks and their coupling.

¹H NMR spectrum of the product obviously represented a mixture of two diastereomers at a ratio of ca. 3:1. We supposed that the two diastereomers emerged at the "pair" stage during the 1,2,3-triazole ring formation. It could undergo in two spatial arrangements resulting in triazole core being turned "up" or "down", so that the diastereomers would differ by the relative positions of the triazole ring and

the isobutyl substituent (Fig. 1). In this way, the macrocycle planar chirality combined with the C-2 stereocenter could lead to the existence of two stereoisomeric pairs. As the configuration of the stereocenter was pre-defined due to the usage of enantiomerically pure azide **8**, only two diastereomers were obtained. Using a series of 2D NMR techniques (COSY, HMBC, HSQC, and ROESY) we have been able to assign the signals in ¹H and ¹³C NMR spectra of the major diastereomer (Figure 2). Unfortunately, due to the slow conformational mobility and partial overlap of the signals of two diastereomers, it was virtually impossible to interpret the spectrum of the minor stereoisomer or to gain insights into its geometry. Therefore, we have turned to the quantum chemistry methods. We have optimized the structures of these two possible diastereomers at DFT approximation level (RI-BP86/TZVP, Fig. 1). The optimization yielded two distinct stereoisomers, of which **14-I** was 5.6 kcal/mol lower in Gibbs free energy than **14-II**.

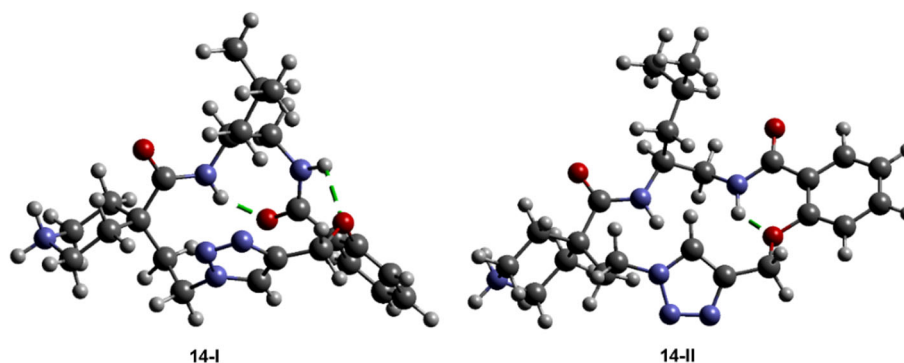
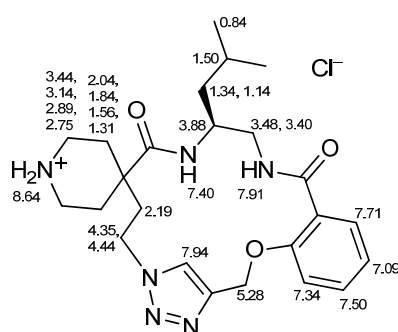


Fig. 1. Geometries of two diastereomers of macrocycle 14 based on DFT calculations. Hydrogen bonds rendered as dashed green lines

Fig. 2. ¹H NMR chemical shifts for the major diastereomer **14-I** (DMSO-*d*₆)

The two diastereomers may convert into each other by the macrocycle rotation similarly to the reported interconversion pathway for imidazole-containing macrocycles [24]. To gain a deeper insight into the conformational equilibrium of the compound **14** we have recorded ^1H NMR spectra under heating up to 70 °C (Fig. 3). Interestingly, even at the highest temperature explored, the ratio of conformers is virtually unchanged compared to the ambient temperature. Apparently, disregards the relatively large size of the macrocycle, its rotation is sufficiently energetically demanding, so that it does not occur in the studied temperature range. Still we have observed the increased mobility of the ring at the elevated temperatures and corresponding signal changes. We first turned our attention to the amide NH chemical shift temperature coefficients

$\Delta\delta/\Delta T$. It is known that these values can be used for the estimation of hydrogen bond presence [25, 26]: values higher than -4.6×10^{-3} ppm/K evidence that the NH group serves as the intramolecular hydrogen bond donor. The observed values for NH-1 and NH-4 were -1.25×10^{-3} and -1.75×10^{-3} ppm/K, respectively. These values show that both amide NH groups are involved in the intramolecular hydrogen bonds. These bonds are observed in the DFT optimized structure of diastereomer **14-I**, one between NH-4 proton and OPh oxygen, and the second one between NH-1 proton and the carbonyl oxygen of the second amide moiety, (Fig. 1). Two hydrogen bonds stabilize the diastereomer conformation **14-I** and may be responsible for its lower energy relatively to **14-II**.

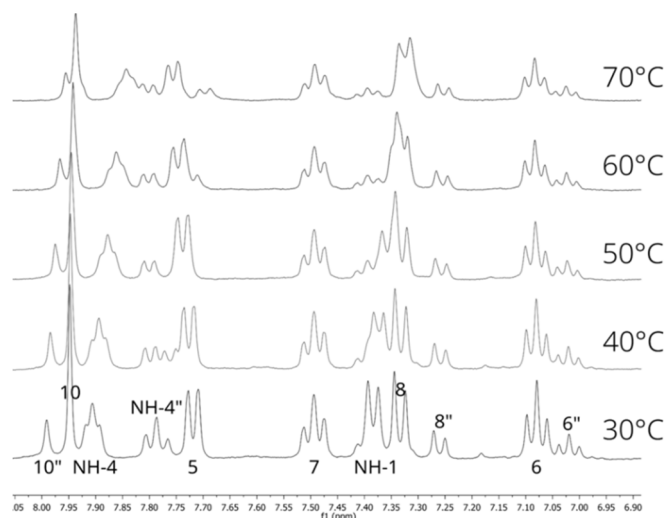


Fig. 3. A series of ^1H NMR spectra of **14** at elevated temperatures, aromatic region. Proton assignments are given as numbers above or below peaks. Protons denoted with double quotation mark belong to the minor diastereomer

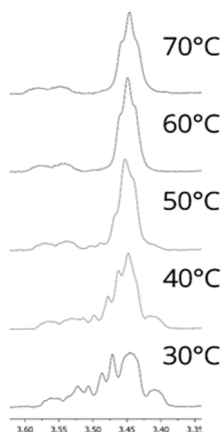


Fig. 4. CH_2 -3 methylene group signals in ^1H NMR spectrum at the temperature variation

Another feature of the series of ^1H NMR spectra of **14** taken at different temperatures is the coalescence of some signals under heating, which is a common feature for the conformationally flexible compounds. It is especially pronounced for the CH_2 -3 protons, which are displayed as a multiplet at 30 °C and gradually coalesce under heating to form triplet with $J = 5.2$ Hz (Fig. 4).

Conclusions. Using the methodology of diversity-oriented synthesis, we have prepared a 16-membered macrocycle containing a 1,2,3-triazole core and a spiro-piperidine moiety. A "click chemistry" formation of a triazole ring was applied at ring closure step. The macrocycle

displayed planar chirality and a stereocenter with known configuration introduced in the molecule allowed us to study the formed diastereomers by means of NMR techniques. Quantum-chemical calculations afforded us to establish the geometry of diastereomers and estimate that intramolecular hydrogen bonds play a major role in the stabilization of a specific diastereomer. This work may serve as a quick and robust pathway to the synthesis of libraries of atropoisomeric macrocyclic compounds.

Список використаної літератури

1. Driggers E. M. The exploration of macrocycles for drug discovery - an underexploited structural class / E. M. Driggers, S. P. Hale, J. Lee, N. K. Terrett // *Nat. Rev. Drug Discov.* – 2008. – Vol. 7. – № 7. – P. 608–624.
2. Mallinson J. Macrocycles in new drug discovery / J. Mallinson, I. Collins // *Future Med. Chem.* – 2012. – Vol. 4, № 11. – P. 1409–1438.
3. Abdelraheem E. M. M. Artificial macrocycles / E. M. M. Abdelraheem, S. Shaabani, A. Dömling // *Synlett.* – 2018. – Vol. 29. – № 9. – P. 1136–1151.
4. Yudin A. K. Introduction: macrocycles / A. K. Yudin // *Chem. Rev.* – 2019. – Vol. 119. – № 17. – P. 9723.
5. Dougherty P. G. Macrocycles as protein-protein interaction inhibitors / P. G. Dougherty, Z. Qian, D. Pei // *Biochem. J.* – 2017. – Vol. 474. – № 7. – P. 1109–1125.
6. Structure-based design of non-natural macrocyclic peptides that inhibit protein-protein interactions / D. M. Krüger, A. Glas, D. Bier, N. Pospiech, K. Wallraven, L. Dietrich, C. Ottmann, O. Koch, S. Hennig, T.N. Grossmann // *J. Med. Chem.* – 2017. – Vol. 60. – № 21. – P. 8982–8988.
7. Macrocyclic peptides as regulators of protein-protein interactions / Y. Jiang, H. Long, Y. Zhu, Y. Zeng // *Chinese Chem. Lett.* – 2018. – Vol. 29. – № 7. – P. 1067–1073.
8. Schreiber S. L. Target-oriented and diversity-oriented organic synthesis in drug discovery / S. L. Schreiber // *Science.* – 2000. – Vol. 287. – № 5460. – P. 1964–1969.
9. A diversity-oriented synthesis strategy enabling the combinatorial-type variation of macrocyclic peptidomimetic scaffolds / A. Isidro-Llobet, K. Hadje Georgiou, W. R. J. D. Galloway, E. Giacomini, M.R. Hansen, G. Méndez-Abt, Y.S. Tan, L. Carro, H.F. Sore, D.R. Spring // *Org. Biomol. Chem.* – 2015. – Vol. 13. – № 15. – P. 4570–4580.

10. Modular synthesis of diverse natural product-like macrocycles: discovery of hits with antimycobacterial activity / M. Dow, F. Marchetti, K. A. Abrahams, L. Vaz, G.S. Besra, S. Warriner, A. Nelson // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol. 23. – № 30. – P. 7207–7211.
11. The synthesis of structurally diverse macrocycles by successive ring expansion / C. Kitsiou, J. J. Hindes, P. l'Anson, P. Jackson, T. C. Wilson, E. K. Daly, H. R. Felstead, P. Hearnshaw, W. P. Unsworth // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – № 52. – P. 15794–15798.
12. Kolb H. C. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions / H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – Vol. 40. – № 11. – P. 2004–2021.
13. Biocatalytic synthesis of planar chiral macrocycles / C. Gagnon, É. Godin, C. Minozzi, J. Sosoe, C. Pochet, S. K. Collins // *Science*. – 2020. – Vol. 367. – № 6480. – P. 917–921.
14. Armarego W. L. F. Purification of laboratory chemicals. 6th ed. / W. L. F. Armarego, C. Chai. – Butterworth-Heinemann : Elsevier, 2009.
15. Electronic structure calculations on workstation computers: the program system turbomole / R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel // *Chem. Phys. Lett.* – 1989. – Vol. 162. – № 3. – P. 165–169.
16. Furche F. Turbomole / F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2014. – Vol. 4. – № 2. – P. 91–100.
17. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // *Phys. Rev. A*. – 1988. – Vol. 38. – № 6. – P. 3098–3100.
18. Perdew J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas / J. P. Perdew // *Phys. Rev. B*. – 1986. – Vol. 33. – № 12. – P. 8822–8824.
19. Whitten J. L. Coulombic potential energy integrals and approximations / J. L. Whitten // *J. Chem. Phys.* – 1973. – Vol. 58. – № 10. – P. 4496–4501.
20. Dunlap B. I. On some approximations in applications of $X\alpha$ theory / B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin // *J. Chem. Phys.* – 1979. – Vol. 71. – № 8. – P. 3396.
21. Vahtras O. Integral approximations for LCAO-SCF calculations / O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – Vol. 213. – № 5–6. – P. 514–518.
22. Auxiliary basis sets to approximate coulomb potentials / K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 240. – № 4. – P. 283–289.
23. Schäfer A. Fully optimized contracted gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr / A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 100. – № 8. – P. 5829–5835.
24. Planar chirality of imidazole-containing macrocycles-understanding and tuning atropisomerism / E. Van Den Berge, J. Pospíšil, T. Trieu-Van, L. Collard, R. Robiette // *Eur. J. Org. Chem.* – 2011. – Vol. 2011. – № 33. – P. 6649–6655.
25. Hong J. The protein amide ^1H chemical shift temperature coefficient reflects thermal expansion of the $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ hydrogen bond / J. Hong, Q. Jing, L. Yao // *J. Biomol. NMR*. – 2013. – Vol. 55. – № 1. – P. 71–78.
26. Hydrogen bonds in human ubiquitin reflected in temperature coefficients of amide protons / T. Cierpicki, I. Zhukov, R. A. Byrd, J. Otlewski // *J. Magn. Reson.* – 2002. – Vol. 157. – № 2. – P. 178–180.

References

1. Driggers E.M., Hale S.P., Lee J., Terrett N.K. *Nat. Rev. Drug Discov.*, 2008, 7, 608–624.
2. Mallinson J., Collins I. *Future Med. Chem.*, 2012, 4, 1409–1438.
3. Abdelraheem E.M.M., Shaabani S., Dömling A. *Synlett*, 2018, 29, 1136–1151.
4. Yudin A.K. *Chem. Rev.*, 2019, 119, 9723.
5. Dougherty P.G., Qian Z., Pei D. *Biochem. J.*, 2017, 474, 1109–1125.
6. Krüger D.M., Glas A., Bier D., Pospiech N., Wallraven K., Dietrich L., Ottmann C., Koch O., Hennig S., Grossmann T.N. *J. Med. Chem.* 2017, 60, 21, 8982–8988.
7. Jiang Y., Long H., Zhu Y., Zeng Y. *Chinese Chem. Lett.*, 2018, 29, 1067–1073.
8. Schreiber S.L. *Science*, 2000, 287, 1964–1969.
9. Isidro-Llobet A., Georgiou K.H., Galloway W.R.J.D., Giacomini E., Hansen M.R., Méndez-Abt G., Tan Y.S., Carro L., Sore H.F., Spring D.R. *Org. Biomol. Chem.*, 2015, 13, 4570–4580.
10. Dow M., Marchetti F., Abrahams K.A., Vaz L., Besra G.S., Warriner S., Nelson A. *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 7207–7211.
11. Kitsiou C., Hindes J.J., l'Anson P., Jackson P., Wilson T.C., Daly E.K., Felstead H.R., Hearnshaw P., Unsworth W.P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 15794–15798.
12. Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 2004–2021.
13. Gagnon C., Godin É., Minozzi C., Sosoe J., Pochet C., Collins S.K. *Science*, 2020, 367, 917–921.
14. Armarego W.L.F., Chai C. Purification of laboratory chemicals. 6th ed. Butterworth-Heinemann, 2009.
15. Ahlrichs R., Bär M., Häser M., Horn H., Kölmel C. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 162, 165–169.
16. Furche F., Ahlrichs R., Hättig C., Klopper W., Sierka M., Weigend F. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2014, 4, 91–100.
17. Becke A.D. *Phys. Rev. A*, 1988, 38, 3098–3100.
18. Perdew J.P. *Phys. Rev. B*, 1986, 33, 8822–8824.
19. Whitten J.L. *J. Chem. Phys.*, 1973, 58, 4496–4501.
20. Dunlap B.I., Connolly J.W.D., Sabin J.R. *J. Chem. Phys.*, 1979, 71, 3396.
21. Vahtras O., Almlöf J., Feyereisen M.W. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, 213, 514–518.
22. Eichkorn K., Treutler O., Öhm H., Häser M., Ahlrichs R. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 240, 283–289.
23. Schäfer A., Huber C., Ahlrichs R. *J. Chem. Phys.*, 1994, 100, 5829–5835.
24. Van Den Berge E., Pospíšil J., Trieu-Van T., Collard L., Robiette R. *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 6649–6655.
25. Hong J., Jing Q., Yao L. *J. Biomol. NMR*, 2013, 55, 71–78.
26. Cierpicki T., Zhukov I., Byrd R.A., Otlewski J. *J. Magn. Reson.*, 2002, 157, 178–180.

Надійшла до редколегії 10.11.2020

Г. Ямпольська, асп.,
 Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
 ТОВ НВП "Єнамін", Київ, Україна
 С. Харченко, канд. хім. наук,
 ТОВ НВП "Єнамін", Київ, Україна
 А. Козицький, канд. хім. наук,
 Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України,
 ТОВ НВП "Єнамін", Київ, Україна
 А. Кирильчук, канд. хім. наук,
 Інститут органічної хімії НАН України,
 ТОВ НВП "Єнамін", Київ, Україна
 З. Войтенко, д-р хім. наук,
 Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
 О. Григоренко, д-р хім. наук
 gregor@univ.kiev.ua
 Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
 ТОВ НВП "Єнамін", Київ, Україна

СИНТЕЗ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВІСНОГО МАКРОЦИКЛУ З ВИКОРИСТАННЯМ РЕАКЦІЇ КЛІК-ХІМІЇ Й АНАЛІЗ ЙОГО ПЛАНАРНОЇ ХІРАЛЬНОСТІ ЗА ДОПОМОГОЮ ЯМР І РОЗРАХУНКІВ DFT

Синтезовано 16-членний макроцикл, що містить 1,2,3-триазольне кільце, спіро-піперидиновий фрагмент і хіральний атом вуглецю. Використаний підхід до отримання макроциклу був натхнений стратегією "будування/сполучення/з'єднання" (BCP) методології синтезу, орієнтованою на різноманітність (DOS). Використання легкодоступних реагентів і надійних синтетичних процедур, включаючи методи клік-хімії, дозволило отримати цільовий макроцикл із високим виходом. Віднесення сигналів у спектрах ЯМР ^1H і ^{13}C макроциклу проводили з використанням ряду дозовимірних методів ЯМР. Оскільки макроциклу одночасно була притаманна планарна хіральність і присутній стереоцентр із наперед відомою конфігурацією, запропоновано можливі структури діастереомерів. Це припущення було підтверджене за допомогою ряду методів ЯМР-спектроскопії та розрахунків DFT. Обидва методи свідчать про те, що внутрішньомолекулярні водневі зв'язки відіграють важливу роль у стабілізації структур діастереомерів. Згідно з експериментом ЯМР із варіюванням температури, взаємоперетворення двох діастереомерів не відбулося навіть під час нагрівання до 70°C .

Ключові слова: макроцикл, клік-хімія, планарна хіральність, ЯМР, розрахунки DFT.

А. Ямпольская, асп.,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ООО НПП "Енамин", Киев, Украина
С. Харченко, канд. хим. наук,
ООО НПП "Енамин", Киев, Украина
А. Козицкий, канд. хим. наук,
Институт физической химии имени Л. В. Писаржевского НАН Украины,
ООО НПП "Енамин", Киев, Украина
А. Кирильчук, канд. хим. наук,
Институт органической химии НАН Украины,
ООО НПП "Енамин", Киев, Украина
З. Войтенко, д-р хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
А. Григоренко, д-р хим. наук,
gregor@univ.kiev.ua,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ООО НПП "Енамин", Киев, Украина

СИНТЕЗ 1,2,3-ТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО МАКРОЦИКЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ КЛИК-ХИМИИ И АНАЛИЗ ЕГО ПЛАНАРНОЙ ХИРАЛЬНОСТИ С ПОМОЩЬЮ ЯМР И РАСЧЕТОВ DFT

Синтезирован 16-членный макроцикл, содержащий 1,2,3-триазольный цикл, спиро-пиперидиновый фрагмент и хиральный атом углерода. Используемый подход к получению макроцикла был вдохновлен стратегией "построение/соединение/замыкание" (B/C/P) методологии диверсифицированно-ориентированного синтеза (DOS). Использование легкодоступных реагентов и простых синтетических процедур, включая методы клик-химии, позволило получить целевой макроцикл с высоким выходом. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C макроцикла проводили с использованием ряда двумерных методов ЯМР. Поскольку макроциклу одновременно была присуща планарная хиральность, и в его структуре присутствовал стереоцентр с заранее известной конфигурацией, мы предложили возможные структуры диастереомеров. Это предположение было подтверждено с помощью ряда методов ЯМР-спектроскопии и расчетов DFT. Оба метода свидетельствовали о том, что внутримолекулярные водородные связи играют важную роль в стабилизации структур диастереомеров. Согласно экспериментам ЯМР с варьированием температуры, взаимопревращения двух диастереомеров не происходило даже при нагревании до 70 °C.

Ключевые слова: макроцикл, клик-химия, планарная хиральность, ЯМР, расчеты DFT.

УДК 541.64

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).15](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).15)

О. Крупка, канд. хим. наук,
В. Смокал, канд. хим. наук,
О. Харченко, канд. хим. наук
oksana_kharchenko@ukr.net,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
Б. Дерковська-Зеленська, д-р фіз.-мат. наук,
Інститут фізики, Університет Миколи Коперника, Торунь, Польща

ОПТИЧНІ ТА ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ 2-(4-МЕТАКРИЛОКСИСТИРИЛ)ХІНОЛІНУ

Описано синтез 2-(4-метакрилоксистирил)хіноліну та 2-(4-метакрилоксистирил)-6-метоксихіноліну. Синтезовані полімери з діарилетиленовим фрагментом одержано за вільнорадикальним механізмом полімеризації. Полімеризацію проводили в розчині диметилформаміду, як ініціатор використовували азобісізобутиронітрил. Будову одержаних полімерів і дослідження їхніх фотохімічних властивостей проводили за допомогою ^1H ЯМР, УФ-спектроскопії. Температури склування визначені методом диференційної сканувальної калориметрії.

Ключові слова: стирилхінолін, фотоізомеризація, фотолюмінесценція, радикальна полімеризація

Вступ. В останні роки широкого розвитку набули методи синтезу й дослідження фотоактивних сполук для створення на їхній основі нових перспективних матеріалів [1–5]. Серед них особливу увагу дослідники фокусують на матеріалах, для яких опромінення світлом приводить до індукованого внутрішньомолекулярного фотохімічного процесу (фотоізомеризація, фотоциклізація), що дозволяє керувати впливати на зміни фізичних властивостей у досліджених сполуках [6–10]. Окрім цього, у процесі опромінення таких матеріалів може спостерігатися зміна забарвлення та перехід від менш кон'югованої непланарної конфігурації до більш спряженої планарної, а також зміни у спектрах поглинання, випромінювання флуоресценції, електропровідності, електрохімічних і магнітних властивостях, дипольних моментах, показниках заломлення, діелектричних константах і геометрії структур [11, 12]. Крім того, у полімерах спостерігаються зміни в конформаційних характеристиках, змочуваності поверхні, проникності мембран, pH, розчинності, температури золь-гель переходу і температури поділу фаз для полімерних сумішей. Зміни конформації в полімерних матеріалах, що досліджуються в розчині, можуть призвести до фазового поділу. Також слід відзначити, що в рідкокристалічних

полімерних композитах можуть відбуватися фазові переходи. Саме тому світлочутливі матеріали відіграють важливу роль у широкому спектрі сфер використання, серед яких зберігання даних високої щільності, комутаційні елементи для мікроелектроніки, нелінійної оптики, датчиків, медицини й ін. [8, 9, 13–19].

Тим не менше, дизайн і синтез нових полімерних матеріалів із контрольованими та передбачуваними властивостями залишається актуальним і перспективним напрямом сучасних досліджень. Фотоактивний хромофор може бути включений у полімер шляхом введення хромофорів у систему гість-господар, або введенням хромофорного фрагменту у структуру полімера в основний або бічний ланцюг. Хоча жоден із цих способів не є ідеальним, кожен має свої переваги й недоліки. Виявлено, що полімери, функціоналізовані хромофорами, більш ефективні й можуть знайти більш широке застосування завдяки можливості контролю концентрації введенного хромофору; зменшенню впливу орієнтаційних і релаксацийних процесів; відсутності поділу фаз, що зменшує внесок втрат під час розсіювання. Для таких полімерів можна використовувати такі техніки й методи: плазмове травлення, оптично індуковані зміни показника

заломлення, лазерної абляції, поляризації під дією електричного поля, багатшарове перфорування, що значно полегшує інтеграцію з електронними й оптичними компонентами [3, 20–22].

Принципи дизайну різних молекулярних фотоперемикачів і логічних приладів [23–25], засновані на реакції фотоізомеризації діарилетиленів [26–27], активно досліджувалися в останні роки. Діарилетиленові з стирилхіноліновим фрагментом, що мають подвійний зв'язок та ендотетрациклічний атом азоту є перспективними об'єктами для досліджень унаслідок їхньої здатності до оборотних трансформацій (фотоізомеризації та протонування-депротонування). Представлена робота є результатом дослідження, проведенного для зразків метарильних полімерів із стирилхіноліновим фрагментом у бічному ланцюзі, як фотоактивним фрагментом. Фоточутливі полімери синтезовано радикальною полімеризацією відповідних стирилхінолінових похідних із комономером метилметакрилатом (ММА), як ініціатор використано азобіс(ізобутиронітрил) (АІВН).

Матеріали й методика досліджень. ПМР-спектри (400 МГц) усіх сполук записано на спектрометрі "Mercury (Varian) 400" у ДМСО-d6 відносно тетраметилсилану.

Реєстрацію спектрів поглинання одержаних сполук виконували на спектрометрі Perkin-Elmer UV/VIS/NIR Lambda 19 за кімнатної температури.

Спектри фотолюмінесценції (збудження на довжині хвилі 325 нм) для тонких плівок полімерів реєстрували за допомогою спектрометра MicroHR (Horiba Jobin Yvon), оснащеного гелієво-кадмієвим лазером потужністю 20 мВт, дифракційною ґраткою, колесовим фільтром і термоелектричною CCD-камерою з охолодженням (Synapse Horiba Jobin Yvon). Усі вимірювання проводилися в температурному діапазоні від 10 до 300 К, кожні 20 К використовували гелієвий кріостат закритого циклу й температурний контролер (LakeShore 331).

Температури склування одержаних полімерів досліджували методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) на диференційному скануючому калориметрі DSC Q 20 у струмені азоту. Нагрівання проводили до температури 200 °С із подальшим охолодженням до 20 °С. Для визначення значень температур

склування (T_с) застосовували два цикли нагрівання-охолодження, швидкість нагрівання складала 10 °С/хв.

2-(4-Гідроксистирил)хінолін: До розчину бензоїлхлориду 0,98 г у 1 мл додають 5 г хінальдину розчиненого в 1 мл диметилформаміду (ДМФА). Реагенти змішували протягом 20 хв за кімнатної температури, після цього до розчину додавали 0,85 г 4-гідроксибензальдегіду. Реакційну суміш нагрівали протягом 12 год на паровій бані за 80–90 °С, а потім заливали водою. Отриманий твердий продукт збирали, промивали холодним етанолом, гарячою водою, етанолом і невеликою кількістю гексану. Отримали осад жовтого кольору. Вихід 40 %: ПМР, (400 МГц, ДМСО-d6), δ, м.ч: 6.8 д (2H, Ar-H), 7.17 д (1H, –CH=CH–), 7.44–7.53 м (3H, Ar-H), 7.66–7.72 м (3H, –CH=CH–, Ar-H), 7.81 д (1H, Ar-H), 7.92 д (1H, Ar-H), 8.19 д (1H, Ar-H), 9.57 с (1H, OH).

2-(4-Гідроксистирил)-6-метоксихінолін: синтезовано за методикою, аналогічною для 2-(4-гідроксистирил)хіноліну. Вихід 40 %: ПМР, (400 МГц, ДМСО-d6), δ, м.ч: 3.9 с (3H, –OCH₃), 6.77 д (2H, Ar-H), 7.12 д (1H, –CH=CH–), 7.18 с (1H, Ar-H), 7.3 д (1H, Ar-H), 7.44 д (2H, Ar-H) 7.56–7.65 м (2H, –CH=CH–, Ar -H), 7.81 д (1H, Ar-H), 8.0 д (1H, Ar-H), 10.25 с (1H, OH).

2-(4-Метакрилоксистирил)хінолін (М1): 2-(4-Гідроксистирил)хінолін 2 г, розчиняли в 3.25 мл метакрилового ангідриду. Реакційну суміш нагрівали до температури 80 °С і витримували при перемішуванні протягом 4 год, після закінчення реакції реакційну суміш висаджували на лід. Світложовтий осад відфільтровували та висушували, перекристалізацію проводили з етанолу. Вихід: 80 %. ПМР, (400 МГц, ДМСО-d6), δ, м.ч: 2.05 с, (1H, –CH₃), 5.85 с, (1H, CH₂=), 6.31 с, (1H, CH₂=), 7.17 д (2H, Ar-H) 7.42 д (1H, –CH=CH–), 7.51 т (1H, Ar-H), 7.69–7.83 м (7H, –CH=CH–, Ar-H), 7.98 д (1H, Ar-H), 8.25 д (1H, Ar -H).

2-(4-Метакрилоксистирил)-6-метоксихінолін (М2) синтезовано за методикою, аналогічною для М1. Бежевий осад відфільтровували та висушували, перекристалізацію проводили з етанолу. Вихід: 80 %. ПМР, (400 МГц, ДМСО-d6), δ, м.ч: 2.05 с, (1H, –CH₃), 3.93 с, (1H, –OCH₃), 5.85 с, (1H, CH₂=), 6.31 с, (1H, CH₂=), 7.16 д (2H, Ar-H), 7.24 с (1H, Ar-H), 7.32–7.38 м (2H, –CH=CH–, Ar-H), 7.71–7.74 м (4H, –CH=CH–, Ar-H), 7.86 д (1H, Ar-H), 8.16 д (1H, Ar-H). Загальну схему синтезу полімерів наведено на рис. 1.

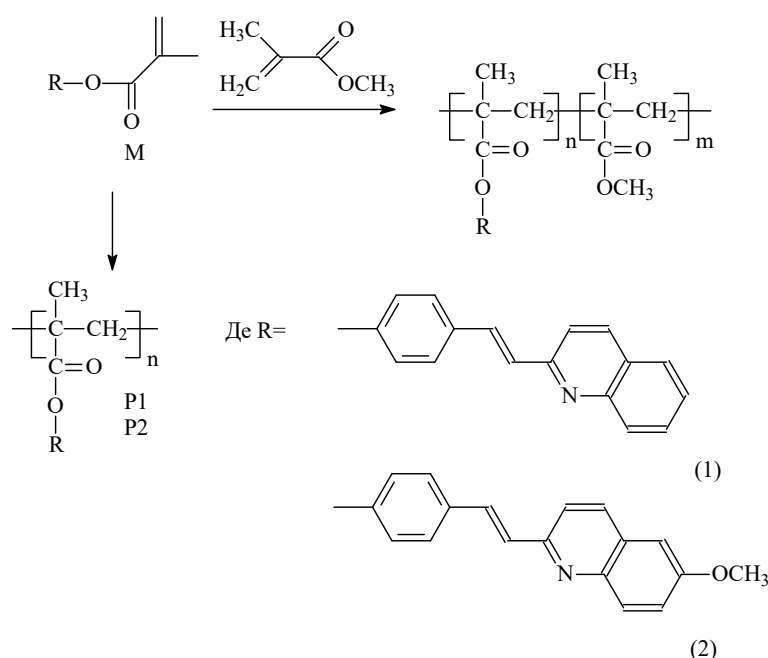


Рис. 1. Схема синтезу та хімічні структури синтезованих стирилхінолінвмісних похідних

Полімеризація метакрилових мономерів. Досліджено полімеризаційну здатність і встановлено кінетичні параметри термоініційованої кополімеризації одержаних мономерів із MMA. Полімеризацію проводили для 10 % розчинів мономерів у ДМФА за 80 °С в атмосфері аргону з 1 % АІБН. Під час дослідження термоініційованої кополімеризації нових мономерів із метилметакрилатом, мольне співвідношення мономерів складало 1:3. Контракції визначали за допомогою катетометра КМ-6, конверсію – гравіметрично. Полімери висаджували в метанол. Очищення здійснювали шляхом кількаразового переосадження з ДМФА в метанол. Полімери висушували у вакуумі за температури 30 °С упродовж 10 год. Ступінь конверсії під час кополімеризації **M1** з MMA склав 60 % за 240 хвилин; **M2** з MMA 55 % за 260 хв (рис. 2). Склад стирилхінолінвмісних кополімерів **P1MMA**, **P2MMA** визначено за допомогою ПМР-спектрів. Сигнали ароматичних і гетероциклічних протонів мономерного фрагменту містяться у вигляді мультиплетів в інтервалі 6,9–

8,35 м. ч. Сигнали естерних метильних протонів у фрагменті MMA проявляються у ПМР-спектрі полімеру близько 3,8 м. ч. Сигнали метильних і метиленових протонів у фрагментах мономеру та MMA розташовуються на ділянці 1,1–2,2 м. ч. Метод ПМР є досить простим і достатньо точним для визначення складу кополімерів. Розподіл відповідних піків у ПМР спектрі дозволяє досить точно оцінити вміст кожного мономерного залишку, убудованого в полімерний ланцюг.

Мольну фракцію метакрилоксистирилхіноліну в полімерному ланцюзі розраховували за інтегральною площиною ароматичних протонів метакрилоксистирилхіноліну й аліфатичних протонів MMA. Мольне співвідношення мономерних залишків в одержаних кополімерах згідно з даними ПМР відповідало вихідному співвідношенню мономерів 1:3.

Температури склування **P1**, **P1MMA**, **P2**, **P2MMA** складають відповідно 133 °С, 110 °С, 130 °С і 112 °С.

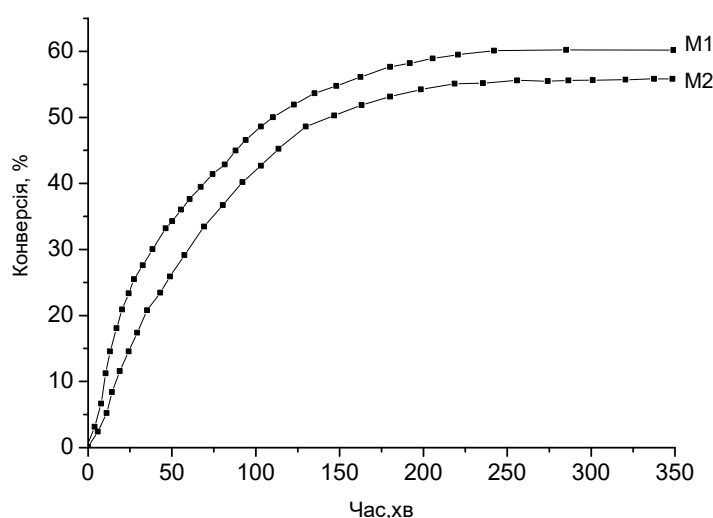


Рис. 2. Кінетичні криві радикальної полімеризації 10 % розчинів мономерів у ДМФА

Підготовка тонких плівок. Тонкі плівки **P1**, **P1MMA**, **P2**, **P2MMA** отримували методом спін-коатінг який передбачає рівномірне покриття нанесених розчинів стирилхінолінових полімерів по всій поверхні скла BK7 під час його обертання з кутовою швидкістю 1000 об/хв для отримання тонкої плівки високої якості. Ми використовували як розчинник 1,1,2-трихлоретан для утворення тонкої плівки з найкращими характеристиками. Відразу після нанесення для вилучення залишків розчинника тонкі плівки витримували в сушильній шафі за температури 50 °С протягом 180 хв.

Гідроксистирилхіноліни отримували реакцією конденсації п-гідроксибензальдегіду з хінальдином, або 6-метоксихінальдином у розчині ДМФ із бензоїлхлоридом. Метакрилоксистирилхіноліни синтезували за реакцією гідроксистирильних похідних із метакрилоїлхлоридом у присутності триетиламіну. У спектрах ПМР мономерів **M1** і **M2** сигнали 5,85, 6,31 м.ч. відповідають протонам метакрилового фрагмента.

Синтез гомополімерів і сополімерів проводили шляхом вільнорадикальної полімеризації у 10 % розчині ДМФА. Як ініціатор радикальної полімеризації використовували АІБН. Полімеризацію проводили за температури 80 °С (в атмосфері аргону, після кількаразового вакуумування розчину полімерів) (рис. 1) і нагрівання протягом 24 год. Отриманий в'язкий розчин висаджували в метанол для одержання осаду полімеру.

Очищення полімерів від низькомолекулярних домішок проводили кількаразовим переосадженням із ДМФА у

метанол. Структури одержаних полімерів та мольне співвідношення стирилхінолінвмісних мономерних залишків в одержаних кополімерах визначали за даними спектрів ПМР. Уведення до MMA відповідних комономерів призводить до зниження T_g отриманих полімерів (**P1MMA** порівняно з **P1**; **P2MMA** порівняно з **P2**).

Результати досліджень і їхнє обговорення. Дослідження спектрів поглинання полімерів із стирилхіноліновим фрагментом у боковому ланцюзі проводили в тонких плівках, нанесених на скло, у діапазоні довжин хвиль 300–450 нм за кімнатної температури. Зразки стирилхінолінвмісних полімерів у плівках опромінювали світлом ртутної лампи із фільтром, що пропускає світло вище довжини хвилі 365 нм за кімнатної температури. На рис. 3 можна побачити спектри поглинання для плівок полімерів **P1** і **P1MMA** (0 хв) Можна помітити, що в УФ-ділянці існує інтенсивна смуга поглинання, яку відносять до π-π* переходу кон'югованої системи. Максимум поглинання на ділянці 315–320 нм характерний для стильбенової групи, тоді як плече близько 340 нм можна віднести до хінолінового кільця молекули.

На рис. 3 показано зміни у спектрах поглинання **P1** і **P1MMA** у плівках полімерів після опромінення світлом із λ ≥ 365 нм, отриманим від ртутної лампи за різної тривалості експозиції (від 6 хв до 24 хв) за кімнатної температури. В обох матеріалах спостерігали схожу тенденцію: зменшення смуги поглинання зі збільшенням часу опромінення, що є результатом фотоізомеризації у стирилхіноліновому фрагменті (що відповідає π-π* переходу).

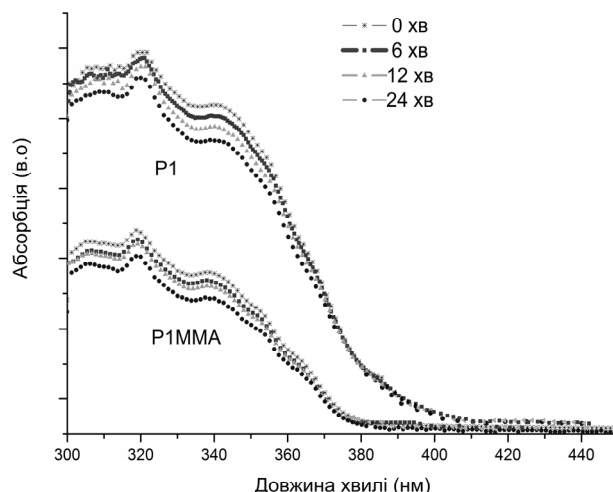
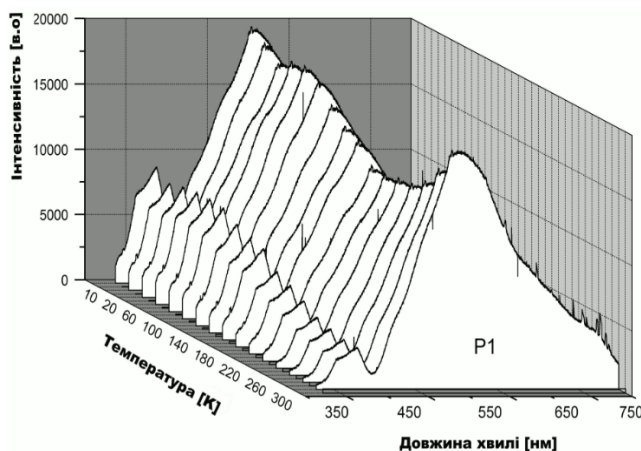


Рис. 3. Зміни спектрів поглинання тонких плівок полімерів P1 і P1MMA до (0 хв) і після опромінення при $\lambda > 365$ нм із періодами: 6 хв, 12 хв і 24 хв

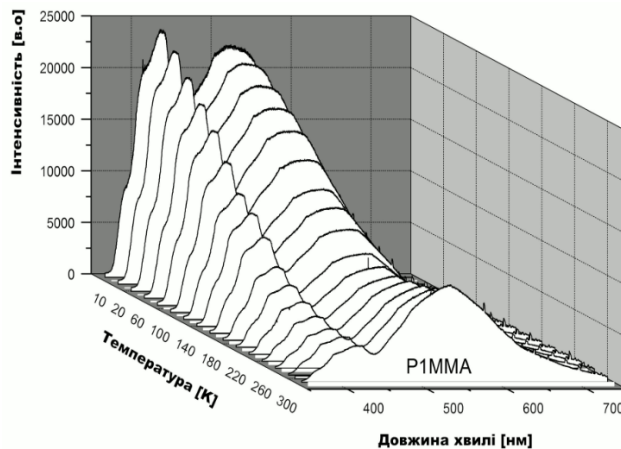
Початкові спектри **P1** і **P1MMA** на рис. 3 (0 хв) належать до транс-ізомерів, а кінцеві – після 24 хв опромінення, належать до фотостаціонарних станів (PS365 нм), що складаються із суміші транс- і цис-ізомерів.

На рис. 4а і 4б наведено температурну залежність спектрів фотолюмінесценції **P1** і **P1MMA** для полімерних зразків у тонких плівках. Бачимо, що ці спектри складаються з двох смуг: смуги в діапазоні 380–450 нм (із максимумом приблизно 430 нм і плечем близько 403 нм) і

широкої смуги з максимумами піків у діапазоні 550–557 нм і приблизно 520–544 нм для **P1** і **P1MMA** відповідно. Порівнюючи значення максимумів у спектрах фотолюмінесценції **P1** і **P1MMA**, можна помітити, що подовження полімерного ланцюга призводить до гіпсохромного зсуву у спектрах фотолюмінесценції. Крім того, у випадку **P1MMA** максимум у спектрах флуоресценції зміщується в червону ділянку зі збільшенням температури.



а
Рис. 4. Температурна залежність спектрів фотолюмінесценції для полімерів P1 (а) і P1MMA (б) у тонкій плівці



б

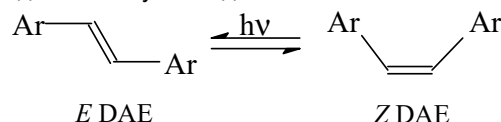
Варто відзначити, що для досліджуваних сполук спостерігалось зменшення інтенсивності широкопсмугового піку фотолюмінесценції зі збільшенням температури від 10 K до 220 K і збільшення інтенсивності цього піку з підвищенням температури (від 220 K до 300 K).

У випадку **P1MMA** можна помітити, що інтенсивність смуги в діапазоні 380–450 нм співвідноситься з інтенсивностями за температури 10 K, і зменшується зі збільшенням температури. Водночас, інтенсивність смуги в діапазоні 380–450 нм для **P1** приблизно вдвічі більша, і також зменшується зі збільшенням температури.

Дослідження температурної залежності фотолюмінесценції насамперед ілюструють особливості екситон-фонної взаємодії. Варто зазначити, що під час підвищення температури зростає ефективність і збільшується кількість переходів, що відбуваються з поглинанням фонів, що призводить до ізомеризації у

стирилхіноліновому фрагменті внаслідок обертання навколо C–C зв'язку.

Фотохромна трансформація діарилетиленів може бути представлена у вигляді:



В основному стані транс- (*E*) і цис- (*Z*) ізомери розділені великим потенційним бар'єром. У процесі збудження, зазвичай діарилетилен ізомеризується відповідно до діабатичного механізму, унаслідок цього перетворення фотохімічно неможливо повністю перевести одну ізомерну форму в іншу. Під час опромінення можна досягти фотостаціонарного стану, водночас концентрації транс- і цис-ізомерів у суміші залежать від довжини хвилі опромінення [23].

Висновки. Синтезовано фотохромні метакрилові гомополімери та кополімери зі стилілінхіноліновим фрагментом. Хімічні структури мономерів і полімерів підтверджено за допомогою ПМР та УФ-спектроскопії. Кінетику полімеризації нових мономерів за радикальним механізмом досліджено дилатометричним методом. Спектрально встановлено, що оптично активний стилілінхіноліновий фрагмент у полімерах зберігається, таким чином фотохімічні властивості нових полімерів **P1** та **P2** відповідатимуть властивостям стилілінхінолінвмісних сполук. Вивчено фотолюмінесцентні властивості кополімерів. У ході досліджень спостерігалось зниження інтенсивності широкопикового піку фотолюмінесценції з підвищенням температури від 10 К до 220 К, і збільшення інтенсивності з підвищенням температури (від 220 К до 300 К) унаслідок транс-цис-ізомеризації стилілінхінолінового фрагменту. Процес ізомеризації у стилілінхінолінвмісних сполуках відіграє важливу роль в унікальних оптичних властивостях полімерів на їхній основі.

Список використаної літератури

- Irie M. Photochromism: memories and switches – introduction / M. Irie // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100, № 5. – P. 1683–1684.
- The generic enhancement of photochromic dye switching speeds in a rigid polymer matrix / R. A. Evans, T. L. Hanley, M. A. Skidmore, T. P. Davis, G.K. Such, L.H. Yee, G.E. Ball, D.A. Lewis // *Nature Mater.* – 2005. – Vol. 4. – № 3. – P. 249–253.
- Sekkat Z. Photoreactive organic thin films / Z. Sekkat, W. Knoll. – San Diego: Academic Press, 2002.
- Inorganic-organic hybrid photochromic materials / M. Wang, G. Xu, Z. Zhang, G. Guo // *Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 46. – P. 361–376.
- Third-order nonlinear optical response of push-pull azobenzene polymers / I. Papagiannouli, K. Iliopoulos, D. Gindre, B. Sahraoui, O. Krupka, V. Smokal, A. Kolendo, S. Couris // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 554. – P. 107–112.
- Data and signal processing using photochromic molecules / D. Gust, J. Andréasson, U. Pischel, T. A. Moore, A. L. Moore // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – № 14. – P. 1947–1957.
- Coumarins in polymers: from light harvesting to photo-cross-linkable tissue scaffolds / S. R. Trenor, A. R. Shultz, B. J. Love, T. E. Long // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. – № 6. – P. 3059–3078.
- Gindre D. Image storage in coumarin-based copolymer thin films by photoinduced dimerization / D. Gindre, K. Iliopoulos, O. Krupka, E. Champigny, Y. Morille, M. Sallé // *Opt. Lett.* – 2013. – Vol. 38. – № 22. – P. 4636–4639.
- Grating inscription in picosecond regime in thin films of functionalized DNA / R. Czaplicki, O. Krupka, Z. Essaidi, A. El-Ghayoury, F. Kajzar, J.G. Grote, B. Sahraoui // *Opt. Express.* – 2007. – Vol. 15. – P. 15268–15273.
- Nonlinear optical response of photochromic azobenzene-functionalized self-assembled monolayers / M. Schulze, M. Utecht, T. Moldt, D. Przyrembel, C. Gahl, M. Weinelt, P. Saalfrank, P. Tegeder // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 18079–18086.
- Dürr H. Photochromism: Molecules and Systems / H. Dürr, H. Bouas-Laurent. – Amsterdam: Elsevier, 2003.
- Klajn R. Spiropyran-based dynamic materials / R. Klajn // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – P. 148–184.
- Synthesis and study of nonlinear optical properties of oxazalone containing polymers / V. Smokal, R. Czaplicki, B. Derkowska, O. Krupka, A. Kolendo, B. Sahraoui // *Synth. Met.* – 2007. – Vol. 157. – P. 708–712.
- Eaton D. Nonlinear optical materials / D. Eaton // *Science.* – 1991. – Vol. 253. – P. 281–287.
- Zhang X. Coupling carbon nanomaterials with photochromic molecules for the generation of optically responsive materials / X. Zhang, H. Lili, S. Paolo // *Nat. Commun.* – 2016. – Vol. 7. – P. 1–14.
- Photoresponsive fluorescent reduced graphene oxide by spiropyran conjugated hyaluronic acid for in vivo imaging and target delivery / A.A. Nahain, J.E. Lee, J.H. Jeong, S.Y. Park // *Biomacromolecules.* – 2013. – Vol. 14. – № 11. – P. 4082–4090.
- Manouras T. Field responsive materials: photo-, electro-, magnetic- and ultrasound-sensitive polymers / T. Manouras, M. Vamvakaki // *Polym. Chem.* – 2017. – Vol. 8. – P. 74–96.
- Light-controlled conductance switching in azobenzene containing MWCNT-polymer nanocomposites / S. W. Basuki, V. Schneider, T. Strunskus, M. Elbahri, F. Faupel // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – Vol. 7. – P. 11257–11262.
- Photosensitive materials and potential of photocurrent mediated tissue regeneration / G. Jin, M.P. Prabhakaran, S. Liao, S. J. Ramakrishna // *Photochem. Photobiol. B.* – 2011. – Vol. 102. – № 2. – P. 93–101.
- Synthesis and photoisomerization of dithienyethene-bridged diporphyrins / A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmor, S. Kobatake, M. Irie // *J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 66. – № 11. – P. 3913–3923.
- Budyka M. F. Photonics of styrylquinoline dyads / M.F. Budyka // *Org. Photonics Photovolt.* – 2014. – Vol. 3. – P. 101–131.
- Optical properties of polymethacrylate with styrylquinoline side chains / B. Derkowska-Zielinska, V. Figá, O. Krupka, V. Smokal // *Proc. SPIE.* – 2015. – Vol. 9652. – P. 965216.
- Optical properties of coumarins containing copolymers / L. Skowronski, O. Krupka, V. Smokal, A. Grabowski, M. Naparty, B. Derkowska-Zielinska // *Opt. Mater.* – 2015. – Vol. 47. – P. 18–23.
- Photoisomerization of 2-styrylquinoline in neutral and protonated forms / M. Budyka, N. Potashova, T. Gavrishova, V.M. Li // *High Energy Chem.* – 2008. – Vol. 42. – P. 446–453.
- Saltiel J. Cis-trans isomerization of olefins / J. Saltiel, J. L. Charlton // *Rearrangement in Ground and Excited States. Organic Chemistry: A Series of Monographs* / Ed. by P. de Mayo. – Academic Press., 1980. – Vol. 42. – P. 25–89.
- Alfimov M. Photoswitchable molecular receptors / M. Alfimov, O. Fedorova, S.J. Gromov // *Photochem. Photobiol. A.* – 2003. – Vol. 158. – P. 183–198.
- Azinyllarylenes: synthesis and photophysical and photochemical properties / G. N. Lipunova, E. V. Nosova, T. V. Trashakhova, V. N. Charushin // *Russ. Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 80. – P. 1115–1133.

References

- Irie M. *Chem. Rev.*, 2000, 100 (5), 1683–1684.
- Evans R.A., Hanley T.L., Skidmore M.A., Davis T.P., Such G.K., Yee L.H., Ball G.E., Lewis D.A. *Nature Mater.*, 2005, 4 (3), 249–253.
- Sekkat Z., Knoll W. *Photoreactive organic thin films*. San Diego, Academic Press, 2002, 3–38.
- Wang M., Xu G., Zhang Z., Guo G. *Chem. Commun.* 2010, 46, 361–376.
- Papagiannouli I., Iliopoulos K., Gindre D., Sahraoui B., Krupka O., Smokal V., Kolendo A., Couris S. *Chem. Phys. Lett.* 2012, 554, 107–112.
- Gust D., Andréasson J., Pischel U., Moore T. A., Moore A. L. *Chem. Commun.* 2012, 48(14), 1947–1957.
- Trenor S. R., Shultz A. R., Love B. J., Long T. E. *Chem. Rev.*, 2004, 104(6), 3059–3078.
- Gindre D., Iliopoulos K., Krupka O., Champigny E., Morille Y., Sallé M. *Opt. Lett.*, 2013, 38(22), 4636–4639.
- Czaplicki R., Krupka O., Essaidi Z., El-Ghayoury A., Kajzar F., Grote J. G., Sahraoui B. *Opt. Express*, 2007, 15, 15268–15273.
- Schulze M., Utecht M., Moldt T., Przyrembel D., Gahl C., Weinelt M., Saalfrank P., Tegeder P. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 18079–18086.
- Photochromism: Molecules and Systems, Eds H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 2003.
- Klajn R. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 148–184.
- Smokal V., Czaplicki R., Derkowska B., Krupka O., Kolendo A., Sahraoui B. *Synth. Met.*, 2007, 157, 708–712.
- Eaton D. *Science*, 1991, 253, 281–287.
- Zhang X., Lili H., Paolo S. *Nat. Commun.* 2016, 7, 11118, 1–14.
- Nahain A.A., Lee J.E., Jeong J.H., Park S.Y. *Biomacromolecules*, 2013, 14(11), 4082–4090.
- Manouras T., Vamvakaki M. *Polym. Chem.*, 2017, 8, 74–96.
- Basuki S. W., Schneider V., Strunskus T., Elbahri M., Faupel F., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 11257–11262.
- Jin G., Prabhakaran M.P., Liao S., Ramakrishna S. J. *Photochem. Photobiol. B.* 2011, 102(2), 93–101.
- Osuka A., Fujikane D., Shinmori H., Kobatake S., Irie M. *J. Org. Chem.*, 2001, 66 (11) 3913–3923.
- Budyka M. F. *Org. Photonics Photovolt.*, 2014, 3, 101–131.
- Derkowska-Zielinska B., Figá V., Krupka O., Smokal V. *Proc. SPIE*, 2015, 9652, 965216.
- Skowronski L., Krupka O., Smokal V., Grabowski A., Naparty M., Derkowska-Zielinska B. *Opt. Mater.*, 2015, 47, 18–23.
- Budyka M., Potashova N., Gavrishova T., Li V.M. *High Energy Chem.*, 2008, 42, 446–453.
- Saltiel J., Charlton J. L. *Cis-Trans Isomerization of Olefins*. In: *Rearrangement in Ground and Excited States*. Ed. by P. de Mayo. *Organic Chemistry: A Series of Monographs*, Academic Press, 1980, Vol. 42, Part 3, 25–89.
- Alfimov M., Fedorova O., Gromov S. J. *Photochem. Photobiol. A.*, 2003, 158, 183–198.
- Lipunova G.N., Nosova E.V., Trashakhova T.V., Charushin V.N. *Russ. Chem. Rev.*, 2011, 80, 1115–1133.

Надійшла до редакції 02.05.2020

O. Krupka, PhD,
V. Smokal, PhD,
O. Kharchenko, PhD
oksana_kharchenko@ukr.net,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
B. Derkowska-Zielinska, D.Sc.,
Nicolaus Copernicus University in Torun, Torun, Poland

OPTICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF POLYMERS BASED ON 2-(4-METHACRYLOXYSTYRYL)QUINOLINE

The design and synthesis of new polymer materials with controlled and predictable properties is still a challenge. Photoactive chromophore can be incorporated into a polymer in several different ways: guest-host systems, main chain polymers and side chain polymers. While none of these options are not perfect and each has its advantages and disadvantages. However, the chromophore functionalized polymers were found to be more effective due to: high concentration of the chromophores can be introduced; polymers with chromophore moiety show increased stability of poling induced SHG activity and decrease of the orientation relaxation process; absence of phase separation lessens the scattering losses; such techniques as plasma etching, optically induced index changes, laser ablation, electrical poling can be applied; multilayer phormation assists in easy integration with electronic and optical components.

The principles of design of various molecular photoswitches and logical devices, in particular, those based on the photoisomerization reaction of diarylethylenes have been actively investigated in recent years. Azasubstituted diarylethylenes (DAE) styrylquinolines containing a central double bond and an endocyclic nitrogen atom, have become the subject of interest due to their ability to reversible transformations (photoisomerization and protonation).

In this work, photosensitive polymers were synthesized by radical polymerization of corresponding styrylquinoline derivatives with comonomers methyl methacrylate (MMA) using azobisisobutyronitrile (AIBN) as radical initiator. We present results obtained for thin films of the methacrylic polymers incorporating styrylquinoline side-group as optically active molecule.

Synthesis of 2-(4-methacryloxystyryl)quinolone and 2-(4-methacryloxystyryl)-6-methoxyquinoline was described. The polymers were obtained by free radical polymerization of methacrylic monomers in dimethylformamide with azobisisobutyronitrile as initiator. The products of polymerization were characterized and evaluated by ¹H NMR, UV spectroscopy. Glass transition temperatures were characterized by DSC method. It was found 133°C, 110°C, 130°C, 112°C for P1, P1MMA, P2, P2MMA respectively. Their optical and photochemical properties as well as temperature dependence of the photoluminescence of diarylethylenes have been investigated.

Keywords: Styrylquinoline, photoisomerization, photoluminescence, radical polymerization.

О. Крупка, канд. хим. наук,
В. Смокал, канд. хим. наук,
О. Харченко, канд. хим. наук, oksana_kharchenko@ukr.net,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
Б. Дерковска-Зеленська, д-р физ.-мат. наук,
Университет Николая Коперника, Торунь, Польша

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2-(4-МЕТАКРИЛОКСИСТИРИЛ)ХИНОЛИНА

Описан синтез 2-(4-метакрилоксистирил)хинолина и 2-(4-метакрилоксистирил)-6-метоксихинолина. Синтезированные полимеры с диарилэтиленовым фрагментом были получены по свободнорадикальному механизму полимеризации. Полимеризацию проводили в растворе диметилформамида, в качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил. Строение полученных полимеров и исследование их фотохимических свойств проводили с помощью ¹H ЯМР, УФ-спектроскопии. Температуры стеклования были получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Ключевые слова: стирилхинолин, фотоизомеризация, фотолюминесценция, радикальная полимеризация.

УДК [548.73+543.421/.424.54-74]:54-386(546.47+547.484.34)
DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).16](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).16)

О. Штоквиш, пров. інж.
olej@meta.ua,
Л. Коваль, канд. хім. наук,
ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна
В. Дьяконенко, канд. хім. наук,
ДНУ НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків, Україна
В. Пехньо, д-р хім. наук,
ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

БУДОВА КОМПЛЕКСУ ЦИНКУ З ЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

Уперше отримано та структурно охарактеризовано біядерний комплекс Zn(II) із циклогексилацетоацетатом складу [Zn₂(C₁₀H₁₅O₃)₂(C₂H₅OH)₂]: кристали триклинної сингонії з просторовою групою P-1; a = 7,6530(4), b = 12,2412(8), c = 12,9102(9) Å; α = 90,198(5), β = 101,071(5), γ = 96,937(5) град. За даними ІЧ спектроскопії циклогексилацетоацетат координується до атомів цинку в депротонованій формі бідентатно з утворенням металоциклів хелатного типу. Будова комплексу аналогічна будові раніше одержаних координаційних сполук кобальту й нікелю з циклогексилацетоацетатом.

Ключові слова: цинк, кетоестер, циклогексилацетоацетат, біядерна структура, РСА.

Вступ. Галузі використання β-дикарбонільних сполук металів, зокрема цинку, досить різноманітні, що обумовлює практичний і теоретичний інтерес до цього класу сполук. Так, вони застосовуються як каталізатори деяких органічних реакцій [1], як прекурсори для одержання оксидних плівок і металовмісних покриттів різного призначення [2], в аналітичній хімії, медицині [3]. Дикарбонільні комплекси цинку (переважно β-дикетонати) досліджуються також як люмінесцентні матеріали, інгібітори (в суміші з органічними антиоксидантами) високо-температурного аутоокиснення галогенованих та епоксидних полімерів [4] та інгібітори корозії м'якої сталі

[5]. Біс(етилацетоацетато)цинк(II) запатентований як термостабілізуєча присадка вінілгалідних полімерів [6]. Комплекси з β-дикарбонільними лігандами, зокрема й цинку, проявляють високу противірусну активність [7], що особливо актуально в аспекті створення нових ефективних препаратів для хіміотерапії вірусних інфекцій.

Комплекси біометалів з естерами ацетооцтової кислоти та вищих спиртів мають високу розчинність в органічних розчинниках, не містять шкідливих для довкілля й людини елементів, проявляють високі трибологічні властивості у складі модельних мастильних композицій на основі етиллаурату, а отже є перспективними для

© Штоквиш О., Коваль Л., Дьяконенко В., Пехньо В., 2020

розробки поліфункціональних присадок до екологічно безпечних біобазованих технічних олив [8, 9].

Нами розроблено методику, що дозволяє одержувати металокомплекси з β -кетоестерами у монокристалічному стані, та отримано ряд нових сполук Co(II) , Ni(II) і Zn(II) цього типу [10, 11, 12]. Аналіз даних РСА для них і літературних даних для аналогів, свідчить, що кількість металоцентрів у їхніх структурах, незалежно від природи металу чи будови спиртового фрагменту, визначається наявністю в реакційній суміші компонентів, здатних виступати додатковими лігандами й донорними властивостями таких компонентів. Раніше ми повідомляли про тримерну будову комплексу цинку з *трет*-бутилацетоацетатом, що синтезований у середовищі толуолу в сухих умовах із застосуванням диетилцинку як прекурсорі [13]. У цій роботі описано синтез, кристалічну будову та ІЧ спектри вперше отриманого димерного комплексу цинку з циклогексилацетоацетатом $[\text{Zn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$.

Об'єкти й методи досліджень. Описаний комплекс, синтезовано у кристалічній формі за температури $+8^\circ\text{C}$ за методикою, наведеною в [10]. 0,05 г ZnCl_2 (0,37 ммоль) розчиняли в 1 мл етанолу (азеотроп з водою, 95,5 % об. спирту), додавали 0,133 мл (0,74 ммоль) свіжоперегнаного циклогексилацетоацетату, суміш перемішували. Пробірку з розчином вміщували в герметичну місткість, куди ставили посудину з 0,2 мл (1,48 ммоль)

триетиламіну. Місткість герметизували й залишали в холодильнику на чотири дні. Кристали фільтрували на скляному фільтрі Шотта № 4 (100) (для відділення тонких порошків побічних продуктів і продуктів вивітрювання), промивали декілька разів етанолом і сушили на повітрі не більше кількох годин. Вихід – 0,10 г (28,5 %).

ІЧ-спектри реєстрували в таблетках KBr у діапазоні $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ на спектрометрі Specord M-80, оснащеному IBM-сумісною операційною системою.

Параметри елементарної комірки й інтенсивності відбиттів виміряні на дифрактометрі "Xcalibur-3" ($\text{MoK}\alpha$ -випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування) за 173 К.

Структуру розшифровано прямим методом у комплексі програм SHELXTL [14]. Положення атомів водню виявлено з різницевого синтезу електронної густини й уточнено за моделлю "наїзника" з $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eqv}}$ неводневого атома, який пов'язаний із цим водневим ($n=1,5$ для метильних груп і $n=1,2$ для інших атомів водню). Структуру уточнено за F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів. Кристалографічні дані й параметри експерименту наведено в табл. 1. Координати атомів, а також повні таблиці з довжинами зв'язків і валентними кутами задепоновано в Кембриджському банку структурних даних (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Таблиця 1

Кристалографічні дані й основні параметри уточнення комплексу $[\text{Zn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$	
Параметри	Значення
Емпірична формула	$\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{O}_{14}\text{Zn}_2$
Молекулярна маса	955,75
Сингонія, просторова група	Триклінна, $P-1$
Параметри елементарної комірки	$a = 7,6530(4)$, $b = 12,2412(8)$, $c = 12,9102(9)$ Å; $a = 90,198(5)$, $b = 101,071(5)$, $\gamma = 96,937(5)$ град.
Об'єм елементарної комірки	$1177,81(13)$ Å ³
Z (кількість молекул на елементарну комірку)	1
$d_{\text{обч}}$ (густина розрахована з даних РСА)	$1,347\text{ г/см}^3$
μ (коефіцієнт поглинання рентг. випромінювання)	$1,080\text{ мм}^{-1}$
$F(000)$ (кількість електронів на елементарну комірку)	508
Розміри кристала, мм	$0,6 \cdot 0,4 \cdot 0,3$
Діапазони індексів	$-11 \leq h \leq 11$, $-17 \leq k \leq 17$, $-16 \leq l \leq 18$
Зібрано відбиттів	12386 / 7326 / 6151
загалом / незалежних / спостережених	
T_{max} / T_{min} (максимальне / мінімальне пропускання)	1,0000 / 0,70589
Дані / обмеження / параметри	7326/7/286
Критерій збіжності даних (S)	1,052
Кінцеві R [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0453$, $wR_2 = 0,1054$
Кінцеві R (всі дані)	$R_1 = 0,0543$, $wR_2 = 0,1154$
CCDC	2058278

Результати досліджень і їхнє обговорення. Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують утворення хелатного комплексу Zn(II) . Порівняно зі спектром вихідного циклогексилацетоацетату спостерігається зсув смуг поглинання $\nu(\text{C=O})$ $1740, 1716\text{ см}^{-1}$ і $\nu(\text{C=C})$ $1644, 1624\text{ см}^{-1}$ у бік низьких частот 1612 см^{-1} , що обумовлено зменшенням порядку цих зв'язків унаслідок перерозподілу електронної густини у процесі утворення донорного зв'язку з катионом Zn^{2+} . Для ІЧ-спектру комплексу, як і для спектрів ацетилацетонатів [15] і подібних сполук, одержаних нами раніше [10, 12], притаманні такі характеристичні смуги поглинання: валентні коливання алкільних замісників $\nu(\text{C-H})$ – $2936, 2860\text{ см}^{-1}$; $\nu(\text{C=O})$ і $\nu(\text{C=C})$ – 1612 см^{-1} ; $\nu(\text{C=O}) + \delta(\text{C-H})$ – 1532 см^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ і $\nu(\text{C-CH}_3)$ – 1252 см^{-1} ; $\delta(\text{C-H})$ – 1172 см^{-1} . Про енолізацію кетоестера й утворення хела-

тних циклів свідчить поява смуги поглинання позаплщинного деформаційного коливання зв'язку хелатного циклу (при атомах C3 і C13 структури) $\pi(\text{C-H})$ – 784 см^{-1} і валентних коливань $\nu(\text{M-O})$ – $456, 416\text{ см}^{-1}$.

За даними рентгеноструктурного аналізу молекулярна будова досліджуваного комплексу відповідає формулі $[\text{Zn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$. Це біядерний комплекс, молекули якого розташовані у спеціальному положенні відносно центрів інверсії кристалічної ґратки (рис. 1).

Атом C21 структури розупорядкований за двома позиціями із заселеністю 73 і 27 %, що можна пояснити певною конформаційною свободою етильного фрагменту спирту, який бере участь лише у Ван дер Ваальсових взаємодіях. На рис. 1, для спрощення, наведено лише розупорядковану частину із заселеністю 73 %, атоми водню, окрім задіяних у формуванні водневого зв'язку – опущені. Теплові еліпсоїди наведені з 50 % об'ємом.

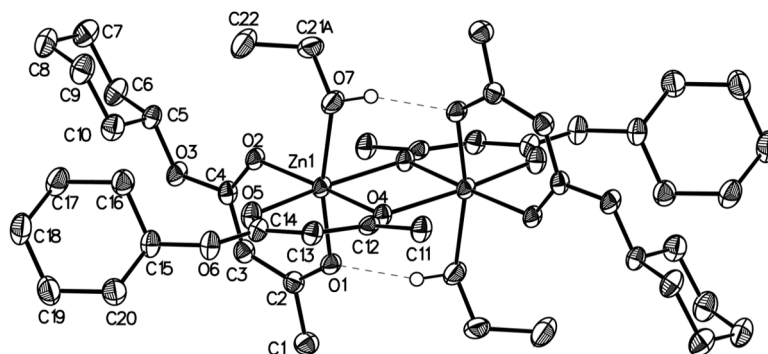


Рис. 1. Молекулярна структура комплексу цинку з циклогексилацетоацетатом (атоми без назв пов'язані з названими операцією симетрії 1-X, 2-Y, 1-Z і позначені в тексті індексом "1")

Координаційний поліедр атому Zn – викривлений октаедр, утворений шістьма атомами кисню. В екваторіальному положенні розташовано 4 атоми кисню, які належать до трьох молекул лігандів: двох бідентатно-хелатно координованих термінального (O2) і місткового (O4, O5) і монодентатно координований (O4') від місткового ліганду, що формує хелатний цикл з іншим атомом цинку. В аксіальному положенні розташовані атоми кисню, один із яких (O1) належить до термінального ліганду, а інший (O7) до координованої молекули етанолу. У координаційному поліедрі довжини зв'язків Zn–O (Zn1–O1 і Zn1–O2) термінальних лігандів складають 2,0345(13), 2,0373(13) і є коротшими порівняно зі зв'язками Zn–O місткових лігандів (Zn1–O4 і Zn1–O5) [2,0543(13), 2,0918(15) Å],

найдовшим зв'язком у комплексі є зв'язок Zn1–O7 із нейтральною молекулою етанолу, який складає 2,1518(14) Å. Валентні кути O–Zn–O в координаційному поліедрі змінюються в межах 80,56(5)–104,92(5)° (табл. 2).

Зв'язок між центральними атомами комплексу, додатково стабілізований двома водневими зв'язками атомів водню гідроксильних груп молекул етанолу (H7) і енольних атомів кисню термінальних лігандів іншого ядра (O1'). Довжина зв'язку (D–A) складає 2,811(2) Å, зв'язку (H–A) – 1,963(11) Å, кут D–H–A становить 160,8(18)°. У молекулярних кристалах комплексу, молекули упаковані стопками паралельно осі *a* (рис. 2). Специфічні міжмолекулярні взаємодії – відсутні. Молекули взаємодіють між собою за рахунок сил Ван дер Ваальса.

Таблиця 2

Вибрані довжини зв'язків (Å) і вибрані валентні кути (град)

Довжини зв'язків, Å				Валентні кути, град			
Зв'язок	Довжина	Зв'язок	Довжина	Кути	Градуси	Кути	Градуси
Zn1–O1	2,0345(13)	C3–C4	1,420(3)	O1–Zn1–O4	91,97(5)	O4–Zn1–O7	83,33(6)
Zn1–O2	2,0373(13)	O2–C4	1,248(2)	O1–Zn1–O4 ¹	85,00(5)	O5–Zn1–O7	94,80(6)
Zn1–O4 ¹	2,1841(13)	O3–C4	1,349(2)	O1–Zn1–O5	97,28(6)	O7–Zn1–O4 ¹	82,28(6)
Zn1–O4	2,0543(13)	O4–C12	1,300(2)	O2–Zn1–O1	90,83(5)	C2–O1–Zn1	124,89(12)
Zn1–O5	2,0918(15)	C12–C13	1,369(3)	O2–Zn1–O4 ¹	104,92(5)	C2–C3–C4	125,08(17)
Zn1–O7	2,1518(14)	C13–C14	1,425(3)	O2–Zn1–O5	84,91(5)	O2–C4–O3	119,83(16)
O1–C2	1,284(2)	O5–C14	1,238(2)	O2–Zn1–O7	95,01(6)	C4–O2–Zn1	123,37(12)
C2–C3	1,383(3)	O6–C14	1,350(2)	O4–Zn1–O4 ¹	80,56(5)	C12–O4–Zn1	124,22(11)
				O4–Zn1–O5	89,53(5)	C12–C13–C14	125,51(19)
				O1–Zn1–O4	91,97(5)	O5–C14–C13	128,01(19)

¹1-X, 2-Y, 1-Z

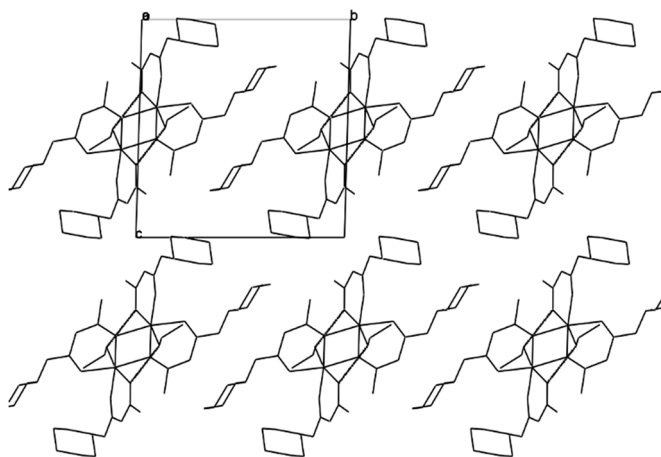


Рис. 2. Фрагмент кристалічної упаковки комплексу вздовж осі *a*

Висновки. Уперше отримано комплекс цинку з циклогексилацетоацетатом, молекулярна будова якого за даними РСА відповідає формулі $[Zn_2(C_{10}H_{15}O_3)_4(C_2H_5OH)_2]$. Координаційний поліедр атома цинку – викривлений окта-

едр, утворений атомами кисню двох хелатних ацидолігандів, молекули етанолу й атомом кисню місткового ліганду, що формує хелатний цикл з іншим атомом цинку біядерної молекули. Структура додатково стабілізована

водневими зв'язками між атомами водню ОН-групи етанолу та енольного оксигену термінального ліганду іншого ядра. Молекулярна будова описаного комплексу повторює будову сполук Co(II) і Ni(II) , одержаних раніше за аналогічною методикою. Отже, означена методика дозволяє отримувати в монокристалічному стані біядерні комплекси Co(II) , Ni(II) , а також Zn(II) на основі естерів ацетооцтової кислоти з однаковою будовою координаційної сфери. Аналіз структурних даних свідчить, що будова цих комплексів, зокрема кількість металоцентрів у структурах, незалежно від природи центрального атому чи будови спиртового фрагменту, визначається наявністю в реакційній суміші компонентів, здатних доповнювати координаційну сферу металу у процесі комплексоутворення.

Список використаної літератури

1. Reduction of carbonyl compounds by a silane in the presence of a zinc catalyst : US Patent US 2001/0034464 A1 : Appl. № 09/836,682 / H. Mimoun. – Pub. Date: 25.10.2001.
2. Synthesis and characterization of zinc AP-MOCVD precursors and their utility in the growth of ZnO / J. S. Matthews, O. O. Onakoya, T. S. Ouattara, R. J. Butcher // Dalton Trans. – 2006. – Vol. 31. – P. 3806–3811.
3. Nicolas P. E. B. Exploration of the medical periodic table: towards new targets / P. E. B. Nicolas, J. S. Peter // Chem. Commun. – 2013. – Vol. 49. – P. 5106–5131.
4. Ингибирование процесса окисления эпоксидных полимеров смесями ионов ацетилацетоната металлов 2 и 8 групп / Т. В. Крюк и др. // Укр. хим. журн. – 2002. – № 5. – С. 58–62.
5. Mahdavian M. Electrochemical behaviour of some transition metal acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel / M. Mahdavian, M. M. Attar // Corros. Sci. – 2009. – Vol. 2. – P. 409–414.
6. Preparation of zinc ethyl acetoacetate chelate : US Patent 3453300 / A. C. Backus, L. L. Wood. – Pub. Date: 01.07.1969.
7. From Ligand to Complexes: Inhibition of Human Immunodeficiency Virus Type 1 Integrase by β -Diketone Acid Metal Complexes / M. Sechi, A. Bacchi, M. Carcelli, C. Compari, E. Duce, E. Fiscaro, D. Rogolino, P. Gates, M. Derudas, L. Q. Al-Mawsawi, N. Neamati // J. Med. Chem. – 2006. – Vol. 14. – P. 4248–4260.
8. Biomimetic Approach to the Design of Anticorrosive Additives To Eco-Friendly Lubricating Compositions / V. I. Dzyuba, L. I. Koval, O. L. Ilitska, V. I. Pechnyo // Physics and chemistry of solid state. – 2011. – Vol. 2. – P. 517–520.
9. Координаційні сполуки металів життя та біолігандів як модельні добавки до екобезпечних мастильних композицій / Л. І. Коваль та ін. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6. – № 1. – С. 147–164.

O. Shtokvish, lead engineer

olej@meta.ua,

L. Koval, PhD,

V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

V. Dyakonenko, PhD,

State Scientific Institution "Institute for Single Crystals", NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

V. Pechnyo, Dr. Sci.,

V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

STRUCTURE OF THE ZINC COMPLEX WITH CYCLOHEXYL ACETOACETATE

Binuclear complex of Zn(II) with cyclohexyl acetoacetate was obtained and structurally characterized for the first time. According to structural data, the crystal system is triclinic, space group $P-1$; $a = 7.6530(4)$, $b = 12.2412(8)$, $c = 12.9102(9)$ Å; $\alpha = 90.198(5)$, $\beta = 101.071(5)$, $\gamma = 96.937(5)$ deg. The molecular structure corresponds to the formula $[\text{Zn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH})_2]$. The complex is located in a special position to the symmetry center of the unit cell. The coordination polyhedrons of the Zn atoms are the same distorted octahedrons formed by six oxygen atoms. Each formed by 4 oxygen atoms in the equatorial position, which belong to three ligand molecules: terminal ligand (2 oxygen atoms) and bridged ligand (1 oxygen atom) which chelate the zinc atom of the named polyhedron and 1 oxygen atom belong to a bridged ligand that chelates the other nucleus and monodentantly coordinated to mentioned one. Two oxygen atoms occupy an axial position, one of which belongs to the terminal ligand, mentioned above and the other to the coordinated ethanol molecule. The bond between the complex nuclei is stabilized by two hydrogen bonds formed by the hydrogen atoms from hydroxyl groups of ethanol molecules and the enol oxygen atoms of the terminal ligands of the other nucleus. The compound was also characterized by IR-spectroscopy, characteristic bands (cm^{-1}) are: $\nu(\text{C-H}) - 2936, 2860$, $\nu(\text{C=O})$ & $\nu(\text{C=C}) - 1612$, $\nu(\text{C=O}) + \delta(\text{C-H}) - 1532$, $\nu(\text{C=O})$ & $\nu(\text{C-CH}_3) - 1252$, $\delta(\text{C-H}) - 1172$, $\pi(\text{C-H}) - 784$, $\nu(\text{M-O}) - 456, 416$. IR spectroscopy data confirm the bidentate coordination of cyclohexyl acetoacetate to zinc atoms in deprotonated form with the formation of chelated metalocycles. The structure of the complex is similar to the structures of cobalt and nickel complexes with cyclohexyl acetoacetate. Analysis of XRD-data (which are supplemented with this work) for Co(II) , Ni(II) and Zn(II) complexes with acetoacetic acid esters shows that their structure, in particular the number of metal centers in the structures, regardless of the nature of the central atom or the alcohol fragment, but determined the presence of components capable of complementing the coordination sphere of the metal in reaction media.

Keywords: zinc, keto ester, cyclohexylacetoacetate, binuclear structure, XRD.

O. Shtokvish, ved. injn.

olej@meta.ua

Л. Коваль, канд. хим. наук,

ИОНХ им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина

В. Дьяконенко, канд. хим. наук,

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков, Украина

В. Пехньо, д-р хим. наук,

ИОНХ им. В. И. Вернадского НАН Украины, г. Киев, Украина

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА ЦИНКА С ЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

Впервые получен и структурно охарактеризован биядерный комплекс Zn(II) с циклогексилацетоацетатом состава $[\text{Zn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH})_2]$: кристаллы триклинной сингонии с пространственной группой $P-1$, $a = 7.6530(4)$, $b = 12.2412(8)$, $c = 12.9102(9)$ Å; $\alpha = 90.198(5)$, $\beta = 101.071(5)$, $\gamma = 96.937(5)$ град. По данным ИК-спектроскопии циклогексилацетоацетат координируется к атому цинка в депротонированной форме бидентатно с образованием металоциклов хелатного типа. Строение комплекса аналогично строению ранее синтезированных координационных соединений кобальта и никеля с циклогексилацетоацетатом.

Ключевые слова: цинк, кетозэфир, циклогексилацетоацетат, биядерная структура, РСА.

10. Штоквиш О. О. Синтез та дослідження комплексів кобальту(II) з естерами ацетооцтової кислоти первинних, вторинних і третинних спиртів / О. О. Штоквиш, Л. І. Коваль, В. І. Пехньо // Укр. хим. журн. – 2015. – Т. 81. – № 12. – С. 92–98.

11. Будова комплексів Ni(II) з циклогексил-, трет бутіл- та трет амінацетоацетатом / О. О. Штоквиш та ін. // Укр. хим. журн. – 2018. – Т. 84. – № 3. – С. 13–19.

12. Структура комплексів кобальту(II) з трет бутіл ацетоацетатом / О. О. Штоквиш та ін. // Укр. хим. журн. – 2017. – Т. 83. – № 5. – С. 34–37.

13. Shtokvish O. O. Crystal structure of hexakis(μ -2-*tert*-butoxy-4-oxobut-2-en-2-olato)triazinc / O. O. Shtokvish, L. I. Koval, V. I. Pechnyo // Acta Crystallogr. E. – 2014. – Vol. 70. – P. 483–485.

14. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // Acta Crystallogr. C – 2015. – Vol. 71. – P. 3–8.

15. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991.

References

1. Mimoun H., U.S. Pat., Appl. No.: 09/836,682., Pub. No.: US 2001/0034464 A1, Pub. Date: Oct. 25, 2001.
2. Matthews J.S., Onakoya O.O., Ouattara T.S., Butcher R.J. Dalton Trans., 2006, 31, 3806–3811.
3. Nicolas P.E.B., Peter J.S. Chem. Commun., 2013, 49, 5106–5131.
4. Krjuk T.V., Mihal'chuk V.M., Volnjanskaja R.I., Nikolaevskij A.N. Ukrainian Chemistry Journal, 2002, 68(5), 58–62. (In Russian)
5. Mahdavian M., Attar M.M. Corros. Sci., 2009, 51(2), 409–414.
6. Backus A.C., Wood L.L., U.S. Pat., Appl. No.: US3453300DA, Pub. Date: July 1, 1969.
7. Sechi M., Bacchi A., Carcelli M., Compari C., Duce E., Fiscaro E., Rogolino D., Gates P., Derudas M., Al-Mawsawi L.Q., Neamati N. J. Med. Chem., 2006, 49(14), 4248–4260.
8. Dzyuba V.I., Koval L.I., Ilitska O.L., Pechnyo V.I. Physics and Chemistry of Solid State, 2011, 12(2), 517–520.
9. Koval L.I., Dzyuba V.I., Ilitska O.L., Pechnyo V.I., Mischuk O.O., Him. Fiz. Tehnol. Poverhni, 2015, 6(1), 147–164. (In Ukrainian)
10. Shtokvish O.O., Koval L.I., Pechnyo V.I. Ukrainian Chemistry Journal, 2015, 81(12), 92–98. (In Ukrainian)
11. Shtokvish O.O., Koval L.I., Dyakonenko V.V., Pechnyo V.I., Ukrainian Chemistry Journal, 2018, 84(3), 13–19. (In Ukrainian)
12. Shtokvish O.O., Koval L.I., Dyakonenko V.V., Pechnyo V.I., Ukrainian Chemistry Journal, 2017, 83(5), 34–37. (In Ukrainian)
13. Shtokvish O.O., Koval L.I., Pechnyo V.I. Acta Crystallogr., 2014, E70, 483–485.
14. Sheldrick G. M., Acta Crystallogr., 2015, C71, 3–8.
15. Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Moscow, Mir, 1991, 536 p. (In Russian).

Надійшла до редколегії 15.11.2020

УДК 543.426.1

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).17](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).17)

Г. Сумарокова, інж. І кат.
gssumarokova@gmail.com,
Р. Линник, канд. хім. наук,
О. Запорожець, д-р хім. наук,
Л. Зінко, канд. хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ВИЗНАЧЕННЯ ОРТОФОСФАТУ У ВОДАХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЇ ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Розробка підходів до визначення низьких концентрацій фосфатів у водних об'єктах не втрачає своєї актуальності. Хемілюмінесцентний метод аналізу забезпечує необхідний рівень чутливості визначення, однак його недолік – не завжди достатня вибірковість. Поєднання хемілюмінесцентного детектування із сорбційним відокремленням аналіту уможливорює аналіз об'єктів з низьким вмістом визначуваного компонента та складною матрицею. В основу цієї методики покладено вилучення фосфату у формі відновленої молібдосибієвофосфатної гетерополікислоти на поверхню силікагелю, модифікованого цетилтриметиламонієм бромідом, із подальшою взаємодією отриманого концентрату з люцигенином. За оптимальних умов визначення градувальна залежність лінійна в межах від 3,7 до 147 мкгР_{О₄}³⁻/л із межею виявлення 0,8 мкгР_{О₄}³⁻/л. Розроблена методика була апробована на зразку бюветної води.

Ключові слова: фосфат, люцигенін, твердофазна хемілюмінесценція, артезіанська вода.

Вступ. Гетерополікислоти (ГПК) – багатоцільові сполуки, що використовуються як каталізатори в тонкому органічному синтезі [1], в аналізі [2], а також для функціоналізації плівок, мембран і кремнеземів [3–7]. Проте, найбільш відомим способом застосування ГПК залишається їхнє використання для визначення ряду неметалів, зокрема фосфору. Основою класичної спектрофотометричної (СФ) методики, що використовується для визначення фосфату на рівні 10 мкгР_{О₄}³⁻/л [8] у природній воді, є перетворення неорганічного фосфату у форму відновленої молібдосибієвофосфатної ГПК (ГПК_{red}). Однак, чутливість методики є недостатньою для визначення фосфору у воді ультраоліготрофних водойм (для яких вміст загального фосфору не перевищує 18–36 мкгР_{О₄}³⁻/л [9]), а також морських вод [10], де вміст фосфату може бути нижчим за 0,9 мкг Р_{О₄}³⁻/л.

Чутливішими, порівняно з СФ методиками, є методи, що ґрунтуються на гасінні флуоресценції індикатора під час утворення іонних асоціатів із молібдофосфатом [11] або його окисненні з утворенням сполуки, що флуоресцює [12]. Взаємодія поліоксометалатів фосфору з люмінолом супроводжується інтенсивною хемілюмінесценцією (ХЛ) [13]. Динамічні варіанти такого аналізу разом із високою чутливістю визначення забезпечують більш широкий лінійний діапазон визначуваних концентрацій, високу продуктивність, що виражається кількістю оброблених зразків на годину, високу точність, а також низьку вирогідність забруднення зразка [14–18]. Проте, під час аналізу багатокомпонентних матриць використання ХЛ детектування є маловибірковим, а процедура аналізу ускладнюється необхідністю застосування багатовступневої пробопідготовки. Підвищення вибірковості у випадку проточних методів досягається шляхом додаткового включення в систему блоку, що містить іонообмінні смоли або адсорбент, які вилучають із проби компоненти, які можуть заважати аналізу [19–21]. Однак, обладнана таким блоком система потребує постійної регенерації, а також періодичної заміни катіонообмінника через короткий термін використання.

Прийнятного ступеня вибірковості без використання складного обладнання (за статичних умов) можна досягти шляхом вилучення й концентрування цільового компоненту на твердий носій із подальшим його детектуванням, зокрема й безпосередньо у твердій фазі [13]. Із цієї метою використовують пінополіуретани [22, 23], силікагелі [5, 7, 24], целюлозні фільтри [13] та інші матриці. Поєднання попереднього концентрування із високочутливим ХЛ детектуванням дає можливість суттєво знизити межу виявлення фосфору [25, 26]. У літературі

відсутні відомості щодо застосуванням модифікованих кремнеземів для твердофазно-хемілюмінесцентного (ТХЛ) визначення фосфату.

Метою цієї роботи є розробка високочутливої та вибіркової методики визначення фосфату у природних водах ТХЛ методом. Як матрицю для вилучення й концентрування обрано силікагель, модифікований високомолекулярною четвертинною амонійною сіллю цетилтриметиламонієм бромідом (ЦТМАБ), як аналітичну форму для визначення ортофосфату – відновлену молібдосибієвофосфатну гетерополікислоту (ГПК_{red}).

Матеріали й методика досліджень. У роботі використовували бідистильовану воду, Н₂SO_{4конц} (х. ч.), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (х. ч.), NH₄Cl (х. ч.), K₂CO₃ (х. ч.), K(SbO)C₄H₄O₆·0,5H₂O (х. ч.), K₂SO₄ (х. ч.), KCl (х. ч.), аскорбінову кислоту (фарм.), KNaC₄H₄O₆·4H₂O (х. ч.), Na₂SiO₃ (х. ч.), NaNO₃ (х. ч.), NaNO₂ (х. ч.), NaOH_{конц} (ос. ч.), NaF (х. ч.), CaCl₂ (х. ч.), MgCl₂·6H₂O (х. ч.) виробництва Реахім (Росія), KH₂PO₄ (Sigma-Aldrich, х. ч.), люцигенін (C₂₈H₂₂N₄O₆·2NO₃⁻, Чехія, х. ч.) (Lc), силікагель SG 60 (Merck, Німеччина), цетилтриметиламоній бромід (ЦТМАБ) (ч. д. а., ≥98 %) (синтезований та очищений на кафедрі органічної хімії КНУ імені Тараса Шевченка), абсолютизовані C₆H₁₄, CHCl₃. Силікагель використовували без попередньої очистки. Точні концентрації розчинів H₂SO₄ та NaOH встановлювали титриметрично [27].

Вихідний розчин фосфату з концентрацією 0,6390 мР_{О₄}³⁻/мл (6,73 ммольР/л) готували з наважки препарату KH₂PO₄ після попереднього її висушування впродовж 2 год за 105 °С [28]. Розчини фосфату меншої концентрації готували розбавленням вихідного розчину.

Для приготування молібденової суміші до мірної колби місткістю 500,0 мл вносили 4,700 г (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, додавали 100 мл H₂SO₄ (1:1), 0,0250 г K(SbO)C₄H₄O₆·0,5H₂O, доводили об'єм до мітки водою, перемішували та зберігали в поліетиленовому посуді [27]. Змішаний реактив, що містить 29 ммоль/л аскорбінової кислоти, 36,2 ммоль/л молібдату амонію, 103 мкмоль/л калію антимонілтартрату готували змішуванням молібденового реактиву й розчину аскорбінової кислоти безпосередньо перед використанням. Реактив не втрачає своїх властивостей упродовж 2 діб. Розчини Lc (5 · 10⁻⁴ моль/л) і KNaC₄H₄O₆ (1,0 моль/л) готували розчиненням наважок відповідних препаратів у бідистильованій воді.

Силікагель модифікували ЦТМАБ із гексан-хлороформного розчину за методикою [29]. Використовували сорбент із місткістю за модифікатором а_{ЦТМАБ}=0,050 ммоль/г (ЦТМАБ-СГ).

© Сумарокова Г., Линник Р., Запорожець О., Зінко Л., 2020

Суспензії перемішували магнітною мішалкою ММ-5, зважування виконували із застосуванням електронних аналітичних терезів Kern ABS 80-4. Для відокремлення твердої фази від рідини використовували центрифугу ОПН-ЗУХЛ 4.2. Хемілюмінесценцію реєстрували за допомогою ХЛ-фотометра з ФЕП-19 [30].

Методика вилучення фосфату у формі ГПК_{red} на поверхню ЦТМАБ-СГ. Аліквотну частину проби із вмістом фосфату не більше 15 мкг або робочого розчину фосфату вносили до мірної колби місткістю 50,0 мл, додавали 10,0 мл змішаного реактиву та 30,0 мл бідистильованої води. Отриману суміш витримували впродовж 5 хв для утворення ГПК_{red} [7]. Додавали до розчину 5,00 мл 1,0 М розчину KNaC₄H₄O₆ й доводили об'єм до мітки бідистильованою водою. До отриманого розчину в хімічному стакані місткістю 100,0 мл, додавали 0,050 г ЦТМАБ-СГ і перемішували суспензію впродовж 5 хв магнітною мішалкою. Сорбент відокремлювали від розчину центрифугуванням ($\tau=1$ хв, 3000 об/хв) і послідовно промивали трьома порціями бідистильованої води об'ємом 5 мл кожна.

Методика вимірювання аналітичного відгуку (АВ). Сорбент із вилученою ГПК_{red} масою 0,030 г переносили до скляної кювети для ХЛ вимірювань, додавали 1,0 мл 1,0 М розчину NaOH та інтенсивно перемішували суміш. Кювету ставили до кюветного відділення ХЛ-фотометра й додавали 100 мкл 0,500 мМ розчину Lc. Реєстрували інтенсивність ХЛ світіння після додавання останнього компонента реакційної суміші або суму світла (інтегральну інтенсивність ХЛ) за 30 с. Фономим вважали інтенсивність ХЛ світіння під час використання ЦТМАБ-СГ, що не містив ГПК_{red}. Для його вимірювання до 0,030 г сорбенту у хімічному стакані місткістю 100 мл додавали 50,0 мл 0,2 М розчину H₂SO₄ та перемішували отриману суспензію магнітною мішалкою впродовж 15 хв. Сорбент відокремлювали, тричі промивали бідистильованою водою порціями по 5 мл і вимірювали інтенсивність ХЛ світіння як вказано вище.

Побудова градувального графіка для визначення фосфату. Вміст фосфату знаходили за градувальним графіком (ГГ), для побудови якого готували серію розчинів об'ємом 50,0 мл, що містять 0,0; 3,7; 8,6; 12,3; 24,5; 43,5; 49,1; 98,1; 122,6; 147,2 мкг PO₄³⁻/л. Додавали до розчинів необхідні реагенти з метою отримання ГПК_{red}, перемішували з наважками ЦТМАБ-СГ і вимірювали АВ, як описано вище. Будували ГГ у координатах $I(I^2) = f(C(PO_4^{3-}))$, мкг/л.

Дослідження впливу концентрації NaOH на інтенсивність ХЛ. Для дослідження впливу концентрації NaOH на інтенсивність ХЛ готували серію розчинів, кожен із яких містив 123 мкг PO₄³⁻/л. Додавали до розчинів необхідні реагенти з метою отримання ГПК_{red}, перемішували з наважками ЦТМАБ-СГ. Отримані сорбенти кількісно переносили до кювети ХЛ-фотометра, додавали бідистильовану воду, NaOH у діапазоні концентрацій 0,2–1,0 М, розчин Lc і реєстрували АВ як описано вище. Фонове світіння модифікованого сорбенту за різних концентрацій NaOH враховували, розраховуючи різницю інтенсивностей ХЛ зразка, що містить ГПК_{red}, і ЦТМАБ-СГ, обробленого розчинами луку та Lc.

Дослідження впливу концентрації Lc на інтенсивність ХЛ. Для дослідження впливу концентрації Lc на інтенсивність ХЛ готували серію розчинів, кожен із яких містив 123 мкг PO₄³⁻/л. Далі всі операції проводили як описано вище. Отримані сорбенти кількісно переносили до кювети ХЛ-фотометра, додавали 20–400 мкл 0,5 мМ розчину Lc, бідистильовану воду та NaOH. Реєстрували сигнал ХЛ як описано вище. Фонове світіння модифікованого сорбенту за різних концентрацій Lc враховували, розраховуючи різницю інтенсивностей ХЛ зразка, що містить ГПК_{red}, і ЦТМАБ-СГ, обробленого розчинами луку та Lc.

Встановлення оптимального співвідношення об'єму розчину фосфату до маси наважки ЦТМАБ-СГ. Готували серію розчинів об'ємом 50,0 мл із концентрацією 190 мкг PO₄³⁻/л. До кожного розчину серії додавали всі компоненти, необхідні для отримання ГПК_{red}, як описано вище. Розчини перемішували в хімічних стаканах об'ємом 100 мл із наважками ЦТМАБ-СГ масою 0,020–0,075 г. Реєстрацію ХЛ світіння здійснювали як описано вище. Концентрацію фосфату встановлювали за ГГ. Для кожної наважки ЦТМАБ-СГ враховували фонове світіння.

Дослідження впливу сторонніх іонів на результати визначення фосфату. У мірні колби місткістю 50,0 мл додавали по 2,00 мл робочого розчину фосфату ($C(PO_4^{3-}) = 4,75$ мкг/л), різні аліквоти розчину стороннього іона та всі необхідні для отримання ГПК_{red} реактиви. Через 5 хв додавали 5,00 мл 1,0 М розчину KNaC₄H₄O₆ й доводили об'єм розчину до мітки бідистильованою водою. Вилучення ГПК_{red} сорбентом і реєстрацію ХЛ світіння здійснювали за методиками, описаними вище. У розчині створювали такі концентрації сторонніх іонів, які близькі до їхнього середнього вмісту у природних водах [8]. Допустимим вважали такий вміст стороннього іона, при якому відхилення величини АВ у його присутності не перевищувало 15 %.

Результати досліджень і їхнє обговорення. Для підвищенні вибірковості методики визначення мікрокількостей фосфату щодо іонів металів нами було використано підхід, що базується на попередньому вилученні за статичних умов фосфату у формі ГПК_{red} із водного розчину ЦТМАБ-СГ в оптимальних умовах її утворення, із подальшою обробкою концентрату (ГПК_{red}-ЦТМАБ-СГ) лужним розчином Lc і реєстрацією ХЛ світіння, що виникає під час його взаємодії із ГПК_{red}.

Вибір індикаторної системи. Вибір саме молібдосистієвофосфатної гетерополікислоти обумовлений зручністю отримання її відновленої форми за кімнатної температури із використанням відновника середньої сили [31]. Для класу гетерополісполук (ГПС) характерна здатність до зворотного окиснення-відновлення. Водночас, відновлена форма проявляє властивості багатоелектронного відновника [32], що може бути використано для ХЛ визначення елементів, що утворюють ГПС, зокрема P(V), Si, Ge(IV) та ін. [13]. Як ХЛ індикатор було обрано Lc, який широко застосовується для ХЛ визначення відновників у розчині [33].

Порядок внесення реагентів до реакційної суміші. Відомо, що для системи "Lc-NaOH" порядок змішування компонентів реакції не суттєво впливає на інтенсивність ХЛ світіння, утім у деяких публікаціях рекомендують останнім додавати луг [34]. Однак, у випадку гетерогенної системи кращі результати досягаються у процесі попередньої обробки лугом сорбенту з вилученою ГПК_{red} (водночас ГПК кількісно переходить у водний розчин) і подальшого додавання до суспензії розчину Lc.

Із рис. 1 бачимо, що максимальна інтенсивність ХЛ світіння досягається вже впродовж 10 с після додавання до реакційної суміші останнього компонента. Водночас, інтенсивність АВ зростає зі збільшенням вмісту фосфату у вихідному розчині. Отже, запропонована система на основі ГПК_{red} і Lc може використовуватися для кількісного визначення фосфату у водних розчинах. Отримані кінетичні криві обробляли як інтегральним, так і диференціальними способами [35].

Вплив концентрації NaOH і Lc на величину ХЛ сигналу. Вплив концентрації NaOH на ХЛ світіння досліджували в діапазоні концентрацій 0,2–1,0 М. Із рис. 2 бачимо, що максимальна інтенсивність ХЛ досягається під час концентрації NaOH $\geq 1,0$ М. З огляду на те, що у процесі концентрації луку понад 1,0 М виникає ризик руйнування модифікованої кремнеземної матриці [20], у подальшій роботі використовували 1,0 М лужне середовище.

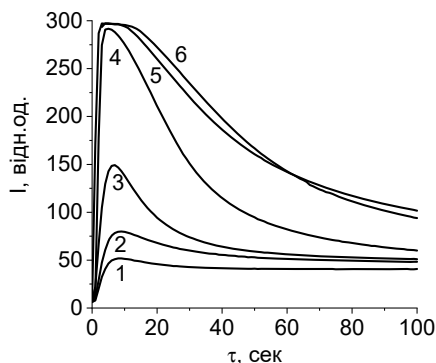


Рис. 1. Кінетичні криві ХЛ реакції взаємодії Lc із ГПК_{ред} у суспензії "ГПК_{ред}-ЦТМАБ-СГ-1,0 М NaOH".

C(Lc)=50 мкмоль/л.

Умови отримання ГПК_{ред}-ЦТМАБ-СГ: C(PO₄³⁻), мкг/л: 1–0; 2–12,3; 3–24,5; 4–49,1; 5–98,1; 6–122,6; [H⁺]/[Mo]=68, C(Sb(III))=2 · 10⁻⁵ моль/л, C(H₂Asc)=0,0059 моль/л, C(KNaC₄H₄O₆)=0,1 моль/л, V/m=1000 мл/г, T= 283±1 K

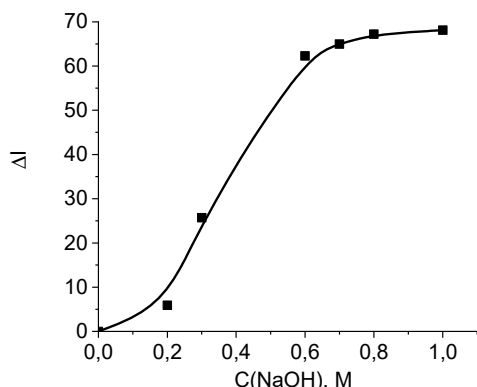


Рис. 2. Залежність інтенсивності сигналу в ХЛ реакції взаємодії Lc із ГПК_{ред} у суспензії "ГПК_{ред}-ЦТМАБ-СГ-розчин NaOH" від концентрації лугу.

C(Lc)=50 мкмоль/л, ΔI=I₁-I₀, де I₁-ХЛ світіння сорбенту, що містить ГПК_{ред}, I₀-інтенсивність фонового світіння. Умови отримання ГПК_{ред}-ЦТМАБ-СГ: C(PO₄³⁻)=122 мкг/л, [H⁺]/[Mo]=68, C(Sb(III))=2 · 10⁻⁵ моль/л, C(H₂Asc)=0,0059 моль/л, C(KNaC₄H₄O₆)=0,1 моль/л, V/m=1000 мл/г, T=292±1 K.

Оптимальним було обрано діапазон концентрацій Lc 45–55 мкМ (рис. 3). Зниження сигналу під час подальшого збільшення концентрації Lc обумовлено зростанням "фоновому світіння", що спостерігається в суспензіях, що містять сорбент без ГПК_{ред}.

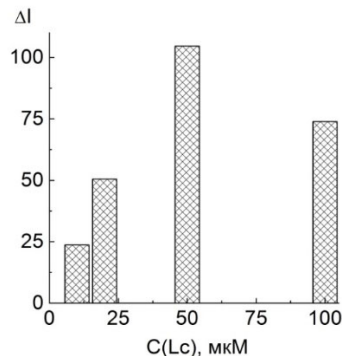


Рис. 3. Вплив концентрації Lc на інтенсивність сигналу в ХЛ реакції взаємодії Lc із ГПК_{ред} у суспензії "ГПК_{ред}-ЦТМАБ-СГ-1,0 М розчин NaOH".

ΔI=I₁-I₀, де I₁ – ХЛ світіння сорбенту, що містить ГПК_{ред}, I₀-інтенсивність фонового світіння. Умови отримання ГПК_{ред}-ЦТМАБ-СГ: C(PO₄³⁻)=190 мкг/л, [H⁺]/[Mo]=68, C(Sb(III))=2 · 10⁻⁵ моль/л, C(H₂Asc)=0,0059 моль/л, C(KNaC₄H₄O₆)=0,1 моль/л, V/m=1000 мл/г, T=292±1K

Оптимізація співвідношення об'єму аналізованого розчину фосфату до маси ЦТМАБ-СГ. Відомо, що коефіцієнт концентрування аналіту в гетерогенній системі залежить від співвідношення об'єму рідкої фази до маси наважки сорбенту [36]. Для встановлення оптимального співвідношення V/m готували серію розчинів об'ємом 50,0 мл із концентрацією 190 мкг PO₄³⁻/л, що відповідає 0,10 мкмоль фосфату, а масу наважки змінювали від 0,020 до 0,075 г. Як АВ реєстрували інтенсивність ХЛ.

Під час збільшення маси наважки від 20 до 50 мг спостерігали пропорційне зростання АВ. Однак, у процесі подальшого збільшення маси до 75 мг фіксували часткове зменшення величини АВ, що може спричинюватися розсіюванням світла, що виділяється внаслідок ХЛ реакції. Хоча максимальний АВ спостерігали за V/m=1000 мл/г (маса сорбенту 50 мг), вилучення ГПК_{ред} можна здійснювати також за співвідношення V/m=1667 мл/г (маса сорбенту 30 мг), оскільки при цьому АВ зменшувався лише на 25 %.

Отримання градувальних залежностей. Градувальні залежності отримували в діапазоні концентрацій 3,7–147,2 мкг PO₄³⁻/л (n=4). Як АВ використовували різницю між сигналом зразка, що містить фосфат і сигналом зразка без фосфату. Градувальні залежності отримували в координатах lg(ΔI^Σ)=f(lgC) і ΔI=f(C), де ΔI^Σ – різниця суми світла, яке накопичилося унаслідок проходження ХЛ реакції у присутності та за відсутності ГПК_{ред}, ΔI – різниця інтенсивності ХЛ світіння сорбенту у присутності та за відсутності ГПК_{ред} за одиницю часу (табл. 1).

Таблиця 1

Параметри ГГ для визначення фосфату за запропонованою ТХЛ методикою.
V/m=1000 мл/г, C(NaOH)=1,0 моль/л, C(Lc)=50 мкмоль/л, (n=4, R=0,95)

№	Координати ГГ	R ²	Лінійний діапазон ГГ, мкг/л	МВ, мкг/л
1	lg(ΔI ^Σ) = (0,3±0,2)+(0,8±0,1)lgC, мкг PO ₄ ³⁻ /мл	0,943	3,7–147	0,8
2	ΔI = (-9±8) + (5,2±0,4) C, мкг PO ₄ ³⁻ /мл	0,983	15–98	6

ΔI^Σ=I^Σ-I^Σ₀, ΔI=I-I₀, де I та I₀ – інтенсивність світіння, отримана у присутності та за відсутності фосфату, а I^Σ і I^Σ₀ – інтегральна інтенсивність світіння (за 30 с), отримана у присутності та за відсутності фосфату.

Як бачимо з табл. 1, при реєстрації АВ за сумою світла, градувальну залежність потрібно обробляти в білогарифмічних координатах. Під час фіксування інтенсивності ХЛ світіння такої необхідності немає, однак робочий діапазон концентрацій є значно вузьким, а чутливість визначення є на порядок меншою, ніж для попереднього способу. Найширший лінійний діапазон визначення і найнижча МВ спостерігаються для білогарифмічних координат у режимі реєстрації інтегральної інтенсивності (суми) світла.

Оцінку збіжності ХЛ методики проводили в режимі реєстрації інтегральної інтенсивності (суми) світла для серії концентратів, отриманих у процесі вилучення ГПК_{ред} із розчинів, що містили 110 мкг PO₄³⁻/л. Експеримент проводили для трьох паралельних вимірювань, відтворюючи його двічі з періодичністю в один тиждень. Похибка не перевищувала 22 %, що є припустимим для комбінованих ХЛ методик.

Вплив сторонніх іонів на результати визначення фосфату. Дослідження заважаючого впливу сторонніх

іонів на визначення фосфату у формі ГПК_{red} проводили, урахувавши показники якості та безпечності підземних вод [37]. Катіони K⁺, Na⁺, Fe(III), Mo(VI), NH₄⁺ та аніони Cl⁻, F⁻, HCO₃⁻, C₄H₄O₆²⁻, Asc⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, а також ЕДТА, не заважають визначенню (табл. 2). Зазвичай присутні в питних водах силікати (SiO₃²⁻) не заважають визначенню фосфату навіть у 100-кратному надлишку. Вміст V(V) у підземних водах бажаної та прийнятної якості (1, 2 клас

згідно з класифікацією [38]) не перевищує 0,050 мг/л. За такої концентрації V(V) не впливає на результати визначення фосфату запропонованим методом. Нітрати за концентрацій нижчих за середній вміст у питних водах не заважають визначенню. Сторонній вплив нітрату за вищих концентрацій можна усунути додаванням сульфамінової кислоти [39].

Таблиця 2

Концентрації сторонніх іонів, присутніх у бюветних водах, що не заважають визначенню 190 мкг/л фосфату

Іон	Допустиме співвідношення X:P(V)	Санітарно-хімічні показники безпечності та якості питної води (фасована з пунктів розливу й бюветів) [37], мг/л
NH ₄ ⁺	2 · 10 ⁴	≤0,1
Na ⁺ , K ⁺	4 · 10 ⁵	2–20*
Ca ²⁺	4 · 10 ²	25–75*
Mg ²⁺	2 · 10 ²	10–50*
Mo(VI)	4 · 10 ⁴	≤0,07
Fe(III)	4 · 10 ²	≤0,2
Cl ⁻	1 · 10 ⁵	≤250
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	4 · 10 ⁵	–
Аскорбат (Asc ⁻)	2 · 10 ⁵	–
ЕДТА	3 · 10 ²	–
F ⁻	10	≤1,5
HCO ₃ ⁻	4 · 10 ⁴	≤500**
NO ₃ ⁻	3	≤10
NO ₂ ⁻	2	≤0,5
SiO ₃ ²⁻	130	≤29
SO ₄ ²⁻	4 · 10 ⁴	≤250
V(V)	0,3	0,05***
Поліфосфати (за PO ₄ ³⁻)	–	≤0,6

*показники фізіологічної повноцінності мінерального складу питної води [37]

**середній вміст HCO₃⁻ у підземних джерелах м. Києва [40]

***згідно з класифікацією [38] для вод 1,2 класу якості

Визначення вмісту фосфату в бюветній воді ХЛ методом. Пробу води для аналізу відбирали в чисту поліетиленову пляшку місткістю 0,5 л. Аналіз відібраної проби виконували безпосередньо в день відбору проби. Воду використовували без фільтрування й консервування. Аліквоту проби об'ємом 20,0–35,0 мл переносили до мірної колби місткістю 50,0 мл, додавали всі необхідні реактиви для утворення ГПК_{red}. Вилучали ГПК_{red} сорбентом ЦТМАБ-СГ, як вказано вище й реєстрували суму ХЛ світла відповідно до методики, наведеної вище.

Об'єктом аналізу було обрано артезіанську воду з бювету м. Києва, оскільки ці води надійно захищені від забруднень завдяки багат шаровій товщі ґрунтів і є джерелом чистої питної води для жителів міста. Воду для аналізу відбирали в бюветах за адресою вул. Прирічна 19Б у Оболонському районі м. Києва (Б1) і вул. Васильківська, 47 (Б2) у Голосіївському районі. Правильність ХЛ методики перевіряли за методом "введено-знайдено". За результатами аналізу вміст фосфату у пробі води Б1 становив 63±7 мкг PO₄³⁻/л, а у присутності добавки 21 мкг PO₄³⁻/л – 88±7 мкг PO₄³⁻/л. У пробі води Б2 знайдено 36±4 мкг PO₄³⁻/л без добавки та 73±6 мкг PO₄³⁻/л у при-

сутності добавки 31 мкг PO₄³⁻/л. Знайдений вміст розчинних фосфатів не перевищує встановлених державних норм (3,5 мкг PO₄³⁻/л) [37].

Отримані результати свідчать про те, що методика ТХЛ визначення фосфату характеризується задовільними правильністю та відтворюваністю.

Серед методів, запропонованих для визначення фосфату у водних об'єктах, найбільш чутливими залишаються флюориметричні [11] і ТХЛ методики [25]. Запропонована методика не поступається за чутливістю проточним методам, що використовують флюоресцентне [41] або хемілюмінесцентне [42] детектування. За тривалістю аналізу вона є швидшою в 1,5 рази, порівняно із ТХЛ методикою, описаною в роботі [25], однак недостатньо експресною, порівняно з роботами [11, 18]. Методика характеризується високою чутливістю та широким діапазоном визначуваних концентрацій. Водночас вона є вибірковою за описану в роботі [25], що досягається за рахунок поєднання концентрування аналіту у формі відновленої МоSbP ГПК на поверхні ЦТМАБ-СГ із відокремленням від компонентів матриці. У такому випадку реакція концентрату з ХЛ індикатором відбувається вже за відсутності сторонніх компонентів.

Таблиця 4

Співставлення запропонованої ТХЛ методики визначення фосфату у воді із кращими аналогами з літератури

Метод (носії)	Індикаторна система (індикаторна речовина)	МВ, мкг PO ₄ ³⁻ /л	Лінійний діапазон, мкг/л	Тривалість аналізу, хв	Література
Флуориметрія (мембранний фільтр)	МоР (Родамін 6Ж)	0,3	0,45–9,1	2	[11]
ХЛ (целюлозний фільтр)	МоPV (люмінол)	0,3	0,6–3,9	25	[25]
ХЛ (силікагель)	МоSbP (люцигенін)	0,8	3,7–147	15	Ця методика
ПІА-флуориметрія	МоР (Родамін 6Ж)	4,7	5–475	0,22	[41]
ПІА (іонообмінні смоли)	МоPV (люмінол)	6,1	15–150	5	[42]
СФ	МоSbP	2	15–2400		[43]

МоР-молібдофосфатна гетерополікислота; МоPV – молібдованадієвофосфатна гетерополікислота; МоSbP – молібдостибієвофосфатна гетерополікислота; ПІА-проточно-інжекційний аналіз.

Висновки. Розроблено твердофазно-хемілюмінесцентну методику визначення ортофосфату у водах. Більшість іонів металів і неметалів, які є основою мінерального складу підземних вод, не заважають визначенню за рахунок етапу концентрування цільової сполуки фосфату ГПК_{red} на поверхні органо-мінерального аніонообмінника. Поєднання процесу відокремлення аналіту від компонентів матриці у формі гідрофобного ГПК_{red} із подальшим вилученням його з поверхні в лужному розчині й детектуванням АВ у фазі суспензії з люцигенином дозволило нам розробити чутливу та вибірккову методику визначення фосфату, придатну для аналізу вод із низьким вмістом останнього. Апробація розробленої методики на зразках бюветної води м. Києва свідчить про її придатність для аналізу вод із низьким вмістом фосфату. Чутливість розробленої методики порівняно із СФ збільшилась в лише 2,5 рази, що лімітується, імовірно, збільшенням кількості операцій у процедурі аналізу та дещо меншою точністю ХЛ методу порівняно з СФ. Однак, розроблена методика є більш вибірковою. Порівняно із кращими ТХЛ методиками з використанням МоР ГПК і Родаміну 6Ж [11], а також МоРВ ГПК та люмінолу [25], розроблена методика за чутливості на рівні має значно ширший робочий діапазон концентрацій, аніж обидва аналоги, і є менш затратною за часом, аніж остання.

Список використаної літератури

- Kozhevnikov I. V. Fine organic synthesis with the aid of heteropolycompounds / I. V. Kozhevnikov // Russ. Chem. Rev. – 1993. Vol. 62. – P. 473–491.
- Панасюк Н. Застосування гетерополикіслот структури Кеггіна для іометричного визначення рибонуклеїну / Н. Панасюк, Я. Ткаченко, В. Ткач // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хімія. – 2012. – Вип. 53. – С. 208–215.
- Характеристики сенсору на основі поліаніліну в стехіометрії (1 $\leftrightarrow$ 4) / О. К. Видибада та ін. // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2006. – Т. 4. – С. 67–75.
- Зубко О. М. Фізико-хімічне дослідження реакції взаємодії органічного катіону тіаміну з 12-молібдодифосфатною гетерополикіслотою та розробка іон селективного електрода оборотного до катіону тіаміну / О. М. Зубко, В. І. Ткач // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 1. – С. 75–79.
- Твердофазно-спектрофотометрическое определение восстановителей в растворе по реакции образования "синей" гетерополикислоты / И. А. Качан и др. // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т. 1. – № 2. – С. 127–132.
- Zaporozhets O. A. Interaction of molybdo-phosphoric and molybdo-antimono-phosphoric heteropoly acids with silica gels modified with aliphatic and heterocyclic quaternary ammonium salts / O. A. Zaporozhets, I. A. Kachan, L. S. Zinko // Adsorpt. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 29. – № 3. – P. 319–330.
- Zaporozhets O. A. Solid-phase-spectrophotometric and test determination of simultaneously present phosphorus forms (phosphorus speciation) in water / O. A. Zaporozhets, L. S. Zinko, I. A. Kachan // J. Anal. Chem. – 2007. – Vol. 62. – № 12. – P. 1146–1150.
- Аналітична хімія поверхневих вод / Б. Й. Набиванець та ін. – К. : Наук. думка, 2007.
- Smith V. H. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem / V. H. Smith // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2003. – Vol. 10. – № 2. – P. 126–139.
- Пархоменко А. В. Потребление и время оборота неорганического фосфора в водах черного моря в осенний период / А. В. Пархоменко, М. В. Кирикова // Морський екологічний журнал. – 2004. – Т. 3. – № 2. – С. 54–71.
- Masahiko K. Fluorophotometric Determination on a Membrane Filter as Ion Pair with Rhodamine 6G / K. Masahiko, N. Toshiko, T. Mitsuhiro // Anal. Sci. – 1991. – Vol. 7. – P. 87–91.
- Perez-Ruiz T. Flow-injection spectrofluorimetric determination of dissolved inorganic and organic phosphorus in waters using on-line photo-oxidation / T. Perez-Ruiz, C. Martinez-Lozano, V. Tomas // Anal. Chim. Acta. – 2001. – Vol. 442. – № 1. – P. 147–153.
- Зуй О. В. Гетерогенно-хемілюмінесцентний аналіз / О. В. Зуй // За-водская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – С. 5–12.
- Flow injection analysis of ultratrace orthophosphate in seawater with solid-phase enrichment and luminol chemiluminescence detection / Liang Y., D. Yuan, Q. Li, Q. Lin // Anal. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 571. – № 2. – P. 184–190.
- Estela J. M. Flow analysis techniques for phosphorus: an overview / J. M. Estela, V. Cerda // Talanta. – 2005. – Vol. 66. – № 2. – P. 307–331.
- Flow Analysis Techniques for Spatial and Temporal Measurement of Nutrients in Aquatic Systems / S. Gray, G. Hanrahan, I. McKelvie, A. Tappin, F. Tse, P. Worsfold // Environ. Chem. – 2006. – Vol. 3. – P. 3–18.
- Motomizu S. Trace and ultratrace analysis methods for the determination of phosphorus by flow-injection techniques / S. Motomizu, Z.H. Li // Talanta. – 2005. – Vol. 66. – № 2. – P. 332–340.
- Miro M. Application of flowing stream techniques to water analysis. Part I. Ionic species: dissolved inorganic carbon, nutrients and related compounds / M. Miro, J. M. Estela, V. Cerda // Talanta. – 2003. – Vol. 60. – № 5. – P. 867–886.
- On-line preconcentration of phosphate onto molybdate form anion exchange column / T. Taniai, M. Sukegawa, A. Sakuragawa, A. Uzawa // Talanta. – 2003. – Vol. 61. – № 6. – P. 905–912.
- Determination of phosphate in freshwater samples by flow-injection with lucigenin chemiluminescence / Attiq-ur-Rehman, M. Yaqoob, A. Waseem, A. Nabi, M. Khan // Intern. J. Environ. Anal. Chem. – 2010. – Vol. 90. – № 14–15. – P. 1119–1129.
- Yaqoob M. Determination of nanomolar concentrations of phosphate in freshwaters using flow injection with luminol chemiluminescence detection / M. Yaqoob, A. Nabi, P.J. Worsfold // Anal. Chim. Acta. – 2004. – Vol. 510. – № 2. – P. 213–218.
- Старова Т. В. Сорбционно-спектрофотометрическое и визуальное тестовое определение фосфатов в виде ионного ассоциата 11-молібдо-висмутафосфата с кристаллическим фиолетовым / Т. В. Старова, А. Б. Вишникин, Л. П. Циганок // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – Т. 2. – № 2. – С. 162–168.
- Сухан В. Кількісні вимірювання в сорбційно-твердофазно-спектро-скопичному аналізі із застосуванням пінополіуретанів і гетерополикомплексів / В. Сухан, О. Трохименко, З. Клокова // Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2006. – Вип. 43. – С. 16–18.
- Твердофазні аналітичні реагенти на основі іммобілізованих на кремнеземах гетерополикіслот та їх іонних асоціатів / О. А. Запорожець та ін. // Вісн. Харків. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Вип. 15(38). – № 770. – С. 155–162.
- Zui O.V. Trace analysis of phosphorus in water by sorption preconcentration and luminol chemiluminescence / O. V. Zui, J. W. Birks // Anal. Chem. – 2000. – Vol. 72. – № 7. – P. 1699–1703.
- Zui O.V. Sorption-chemiluminescent determination of arsenic traces in water / O.V. Zui // J. Water Chem. Technol. – 2007. – Vol. 29. – P. 90–95.
- Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М.: Издательство АН СССР, 1962.
- Qian P. Li. Intercomparison and coupling of magnesium-induced co-precipitation and long-path liquid-waveguide capillary cell techniques for trace analysis of phosphate in seawater / P. Li Qian, A. Hansell Dennis // Anal. Chim. Acta. – 2008. – Vol. 611. – P. 68–72.
- Адсорбційно закріплена на силікагелі індикаторна система "La(III)-Алізаринкомплекс" для визначення флуориду в слині / А. С. Паустовська та ін. // Методы та об'єкти хімічного аналізу. – 2015. – Т. 10. – № 2. – С. 53–60.
- Калиниченко І. Е. Прибор для хемілюмінесцентного аналізу / І. Е. Калиниченко, В. Е. Игольников // Укр. хим. журн. – 1973. – Т. 39. – № 6. – С. 614–616.
- Sjosten A. Influence of phosphate concentration and reaction temperature when using the molybdenum blue method for determination of phosphate in water / A. Sjosten, S. Blomqvist // Water Res. – 1997. – Vol. 31. – № 7. – P. 1818–1823.
- Models for Heteropoly Blues. Degree of Valence Trapping in Vanadium(V) and Molybdenum(V)-substituted Keggin Anions / J. J. Altenau, M. T. Pope, R. A. Prados, S. So // Inorg. Chem. – 1975. – Vol. 14. – № 2. – P. 417–421.
- Владимиров Ю. А. Свободные радикалы и клеточная хемілюмінесценция / Ю. А. Владимиров, Е. В. Прокурнина // Успехи биологической химии. – 2009. – Т. 49. – С. 341–388.
- Totter J. R. Light production in alkaline mixtures of reducing agents and dimethylbiacridylium nitrate / J. R. Totter // Photochem. Photobiol. – 1975. – Vol. 22. – P. 203–211.
- Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа / К. Б. Яцимирский. – М.: Химия, 1967.
- Es'haghi Z. Determination of widely used non-steroidal anti-inflammatory drugs in water samples by in situ derivatization, continuous hollow fiber liquid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detector / Z. Es'haghi // Anal. Chim. Acta. – 2009. – Vol. 641. – № 1–2. – P. 83–88.
- Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною": ДСанПіН 2.2.4-171-10. – Чинний від 2010-07-01. – К.: МОЗ України, 2010.
- Джерела централізованого водного постачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води та правила вибирання: ДСТУ 4808:2007. – Чинний від 2012-01-01. – К.: Держспоживстандарт України, 2007.
- Мікрохвильова мінералізація в аналізі харчових продуктів на вміст йоду за реакцією Сендела-Кольтофа / Н. Є. Писарева та ін. // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75. – № 1. – С. 58–62.
- Гідрогеохімічний аналіз вод природних підземних джерел на території м. Києва / С. О. Доленко та ін. // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2014. – Т. 4. – № 35. – С. 98–106.
- Using sequential injection analysis for fast determination of phosphate in coastal waters / C. Frank, F. Schroeder, R. Ebinghaus, W. Ruck // Talanta. – 2006. – Vol. 70. – № 3. – P. 513–517.
- Morais I.P.A. A Flow-through Solid-phase based Optical Sensor for the Multisyringe Flow Injection Ultratrace Determination of Orthophosphate in Waters using Chemiluminescence Detection / I.P.A. Morais, M. Miro, M. Manera // Anal. Chim. Acta. – 2004. – Vol. 506. – № 1. – P. 17–24.
- Якість води. Визначення фосфору. Спектрофотометричний метод із застосуванням амонію молібдату: ДСТУ ISO 6878:2008. – Чинний від 2008-08-04. – К.: Держспоживстандарт України, 2011.

References

- Kozhevnikov I.V. Russ. Chem. Rev., 1993, 62 (5), 473–491.
- Panasjuk N., Tkachenko Y., Tkach V. Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2012. Issue 53. P. 208–215 (in Ukrainian).
- Vidybida A.K., Usenko A.S., Kukla A.L., Pavluchenko A.S., Posudievsky O.Yu., Pokhodenko V.D. Sensor Electronics and Microsystem Technologies, 2006, 4, 67–75 (in Ukrainian).
- Zubko O.M., Tkach V.I. Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii, 2014, 1, 75–79. (in Russian).
- Kachan I.A., Zaporozhets O.A., Zinko L.S., Koval A.A. Methods and Objects of Chemical Analysis, 2006, 1(2), 127–132 (in Russian).
- Zaporozhets O.A., Kachan I.A., Zinko L.S. Adsorpt. Sci. Technol., 2011, 29, 319–330.
- Zaporozhets O.A., Zinko L.S., Kachan I.A. J. Anal. Chem., 2007, 62, 1146–1150.
- Nabyvanets B.I., Osadchyi V.I., Osadcha N.M., Nabyvanets Yu.B. Analytical chemistry of surface waters. Kyiv, Naukova dumka, 2007. (in Ukrainian)
- Smith V.H. Environ. Sci. Pollut. Res., 2003, 10(2), 126–139.
- Parkhomenko A.V., Kirikova M.V. Marine ecological journal, 2004, 3(2), 54–71. (in Russian).
- Masahiko K., Toshiko N., Mitsuhiro T. Anal. Sci., 1991, 7, 87–91.
- Perez-Ruiz T., Martinez-Lozano C., Tomas V. Anal. Chim. Acta, 2001, 442(1), 147–153.
- Zui O.V. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2009, 75(6), 5–12. (in Russian).
- Liang Y., Yuan D., Li Q., Lin Q. Anal. Chim. Acta., 2006, 571 (2), 184–190.
- Estela J.M., Cerda V. Talanta, 2005, 66(2), 307–331.
- Gray S., Hanrahan G., McKelvie I., Tappin A., Tse F., Worsfold P. Environ. Chem., 2006, 3, 3–18.
- Motomizu S., Li Z.H. Talanta, 2005, 66(2), 332–340.
- Miro M., Estela J.M., Cerda V. Talanta, 2003, 60(5), 867–886.
- Taniai T., Sukegawa M., Sakuragawa A., Uzawa A. Talanta, 2003, 61(6), 905–912.
- Attiq-ur-Rehman, Yaqoob M., Waseem A., Nabi A., Khan M. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 2010, 90(14–15), 1119–1129.
- Yaqoob M., Nabi A., Worsfold P.J. Anal. Chim. Acta, 2004, 510(2), 213–218.
- Starova T.V., Vishnikin A.B., Tsiganok L.P. Methods and Objects of Chemical Analysis, 2007, 2(2), 162–168 (in Russian)
- Sukhan V., Trokhimenko O., Klokova Z. Visnyk Kyivs'koho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia, 2006, 43, 16–18. (in Ukrainian).
- Zaporozhets O.A., Kachan I.A., Zinko L.S., Yevlash Yu.P., Levchenko S.I. Kharkov University Bulletin. Chemical Series, 2007, 770, 15(38), 155–162. (in Ukrainian).
- Zui O.V., Birks J.W. Anal. Chem., 2000, 72(7), 1699–1703.
- Zui O.V. J. Water Chem. Technol., 2007, 29, 90–95.
- Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical and analytical work, Moscow, Izdatel'stvo akademii nauk SSSR, 1962, 311 (in Russian)
- Qian P.Li., Hansell Dennis A. Anal. Chim. Acta, 2008, 611, 68–72.
- Paustovska A. S., Zinko L. S., Zaporozhets O. A., Nakonechna V. V., Pogrebnyak O. S. Methods and Objects of Chemical Analysis, 2015, 10(2), 53–60. (in Ukrainian).
- Kalinichenko I.E. Igol'nikov V.E. Ukr. khim. zhurn., 1973, 39(6), 614–616. (in Russian).
- Sjosten A., Blomqvist S. Water Res., 1997, 31(7), 1818–1823.
- Altenau J.J., Pope M.T., Prados R.A., So S. Inorg. Chem., 1975, 14(2), 417–421.
- Vladimirov Yu. A., Proskurnina E. V. Uspekhi biologicheskoy khimii, 2009, 49, 341–388 (in Russian).
- Totter J.R. Photochem. Photobiol., 1975, 22, 203–211.
- Yatsimirskii K.B. Kinetic methods of analysis. Moscow, Khimiya, 1967. (in Russian).
- Es'haghi Z. Anal. Chim. Acta, 2009, 641(1–2), 83–88.
- State sanitary norms and rules 2.2.4-171-10 "Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption". [from 2010-07-01], Kyiv, 2010, 25 p. (in Ukrainian).
- State Standard of Ukraine DSTU 4808:2007. Sources of centralized drinking water supply. Hygienic and environmental requirements for water quality and selection rules. Derzhspozhyvstandart Ukrainy, Kyiv, 2007, 40 p. (in Ukrainian).
- Pysareva N.Ie., Zui M.F., Pysarev Ye.O., Zaitsev V.M. Ukr. khim. zhurn., 2009, 75(1), 58–62. (in Ukrainian).
- Dolenko S.O., Balamut V.I., Demchenko V.Ya., Bychkov'ska O.M. Hidrolohiia, hidrokhimiia i hidroekologhiia, 2014, 4(35), 98–106. (in Ukrainian).
- Frank C., Schroeder F., Ebinghaus R., Ruck W. Talanta, 2006, 70(3), 513–517.
- Morais I.P.A., Miro M., Manera M. Anal. Chim. Acta, 2004, 506(1), 17–24.
- State Standard of Ukraine DSTU ISO 6878:2008. Water quality. Determination of phosphorus. Spectrometric method using ammonium molybdate (ISO 6878: 2004, IDT). Derzhspozhyvstandart Ukrainy, Kyiv, 2011.

Надійшла до редколегії 15.10.2020

G. Sumarokova, 1st category engineer

gssumarokova@gmail.com,

R. Linnik, Ph.D.,

O. Zaporozhets, Dr. Sci.,

L. Zinko, Ph.D.,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

DETERMINATION OF ORTHOPHOSPHATE IN WATER BY SOLID-PHASE CHEMILUMINESCENT METHOD

Phosphorus is one of the most important nutrients. Excessive content of its compounds in water objects leads to eutrophication, as well as reduces water quality. Methods based on the formation of molybdophosphate heteropolyacid (HPA) in an acidic medium with its subsequent reduction and spectrophotometric detection of the formed reduced "blue" HPA are most often used to determine phosphorus compounds. These methods are unsuitable for the analysis of waters with a phosphorus content $<40 \mu\text{g/L}$. The use of the chemiluminescent method (CL) makes it possible to increase the sensitivity of the determination, but CL detection in an acidic medium under the conditions of formation of HPA is limited by the existing indicator systems. To increase the selectivity of the method for determining the microquantities of phosphate relative to metal ions, we used an approach based on the adsorption removal of analyte with next determination using the CL method. Previous removal of phosphate from an aqueous solution in the form of reduced molybdostibiumphosphate HPA was released using batch technique in optimal conditions of its formation in the solution. Silica modified with cetyltrimethylammonium bromide was used as anion exchange adsorbent. Then the concentrate was processed with alkaline lucigenin solution and registration of the CL glow resulting from the reaction. Under optimal conditions of phosphate determination, the calibration curve is linear in the range from 3.7 to $147 \mu\text{g PO}_4^{3-}/\text{L}$ with a detection limit of $0.8 \mu\text{g PO}_4^{3-}/\text{L}$. Cations K^+ , Na^+ , Fe(III) , Mo(VI) , NH_4^+ and anions Cl^- , F^- , HCO_3^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, Asc^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , as well as EDTA, do not interfere. Silicates (SiO_3^{2-}) do not interfere with the determination of phosphate, even in 100-fold excess. Nitrates at concentrations below the average content in drinking water do not interfere with the determination. The developed technique was tested on a sample of pump room water. The technique is characterized by high sensitivity and a wide range of detectable concentrations. It is not inferior in sensitivity to flow methods using fluorescent or chemiluminescent detection.

Keywords: phosphate, lucigenin, solid-phase chemiluminescence, artesian water.

Г. Сумарокова, інженер I категорії

gssumarokova@gmail.com,

Р. Линник, канд. хим. наук,

О. Запорожец, д-р хим. наук,

Л. Зинько, канд. хим. наук,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРТОФОСФАТА В ВОДАХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Разработка подходов для определения низких концентраций фосфатов в водных объектах не теряет своей актуальности. Хемилюминесцентный метод анализа обеспечивает необходимый уровень чувствительности определения, но имеет недостаток – не всегда достаточная избирательность. Сочетание хемилюминесцентного детектирования с сорбционным отделением аналита делает возможным анализ объектов с низким содержанием определяемого компонента и сложной матрицей. В основе данной методики лежит извлечение фосфата в форме восстановленной молибдосурьмянофосфатной гетерополиоксиды на поверхность силикагеля, модифицированного бромидом цетилтриметиламмония, с дальнейшим взаимодействием полученного концентрата с люцигенином. В оптимальных условиях определения градуировочная зависимость линейна в пределах от 3,7 до $147 \text{ мкг PO}_4^{3-}/\text{л}$ с пределом обнаружения $0,8 \text{ мкг PO}_4^{3-}/\text{л}$. Предложенная методика апробирована на примере бюветной воды.

Ключевые слова: фосфат, люцигенин, твердофазная хемилюминесценция, артезианская вода.