

УДК 54(051)

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\)](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60))

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

Для викладачів, наукових співробітників, аспірантів і студентів.

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ	Кокозей Володимир, д-р хім. наук, проф. (Україна) Амірханов Володимир, д-р хім. наук, проф. (Україна); Аріон Володимир, канд. хім. наук (Австрія); Бонь Володимир, канд. хім. наук (Німеччина); Воловенко Юліан, д-р хім. наук, проф. (Україна); Горешнік Євген, канд. хім. наук, проф. (Словенія); Григоренко Олександр, д-р хім. наук, доц. (Україна); Давиденко Юлія, канд. хім. наук, (відп. секр.) (Україна); Домасевич Костянтин, д-р хім. наук, ст. наук. співроб. (Україна); Зайцев Володимир, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України (Бразилія); Кальченко Віталій, д-р хім. наук, проф., акад. НАН України (Україна); Корендович Іван, канд. хім. наук (США); Лампека Ростислав, д-р хім. наук, проф. (Україна); Лісняк Владислав, д-р хім. наук, ст. дослідник (Україна); Михаловський Сергій, канд. хім. наук, проф. (Велика Британія); Неділько Сергій, д-р хім. наук, проф. (Україна); Нестеров Дмитро, канд. хім. наук (Португалія); Олексенко Людмила, д-р хім. наук, проф. (Україна); Пивоваренко Василь, д-р хім. наук, проф. (Україна); Савченко Ірина, д-р хім. наук, проф. (Україна); Слободяник Микола, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України (Україна); Струтинська Наталія, д-р хім. наук, ст. дослідник (Україна); Тананайко Оксана, д-р хім. наук, доц. (Україна); Тереміленко Катерина, д-р хім. наук, доц. (Україна); Тітов Юрій, д-р хім. наук, ст. наук. співроб. (Україна); Фрицький Ігор, д-р хім. наук, проф., акад. НАН України (Україна)
Адреса редколегії	хімічний факультет вул. Гетьмана Павла Скоропадського, 12, м. Київ, 01030 ☎ (38044) 239 34 11 e-mail: chemistry.bulletin@knu.ua web: https://chemistry.bulletin.knu.ua/
Затверджено	вченою радою хімічного факультету 22.10.25 (протокол № 4)
Зареєстровано	Національною радою України з питань телебачення і радіомовлення Рішення № 1089 від 28.03.24 Ідентифікатор друкованого медіа: R30-03802
Атестовано	Міністерством освіти і науки України (категорія Б) Наказ № 130 від 17.03.20
Засновник та видавець	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Свідоцтво про внесення до Державного реєстру ДК № 1103 від 31.10.02
Адреса видавця	ВПЦ "Київський університет" 6-р Тараса Шевченка, 14, м. Київ, 01601 ☎ (38044) 239 32 22, 239 31 58, 239 31 28 e-mail: vpс@knu.ua

BULLETIN

TARAS SHEVCHENKO NATIONAL UNIVERSITY OF KYIV

ISSN 1728-2209 (Print)

CHEMISTRY

1(60)/2025

Established in 1958

UDK 54(051)

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\)](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60))

Data is presented on the peculiarities of synthesis, structure, properties, and application of new inorganic, organic, polymer, and complex compounds, as well as the regularities of sorption interactions in analytical chemistry.

For lectures, scientists, aspirants and students.

CHIEF EDITOR	Kokozay Volodymyr, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine)
EDITORIAL BOARD	Amirkhanov Volodymyr, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Arion Volodymyr, PhD (Chem.) (Austria); Bon Volodymyr, PhD (Chem.) (Germany); Davydenko Yuliia, PhD (Chem.) (Executive Secretary) (Ukraine); Domasevitch Kostiantyn, DSc (Chem.), Senior Researcher (Ukraine); Fritsky Igor, DSc (Chem.), Prof., Active Member of the NAS of Ukraine (Ukraine); Goreshnik Yevhen, PhD, Prof. (Chem.) (Slovenia); Grygorenko Oleksandr, DSc (Chem.), Assoc. Prof. (Ukraine); Kalchenko Vitalii, DSc (Chem.), Prof., Active Member of the NAS of Ukraine (Ukraine); Korendovych Ivan, PhD (Chem.) (United States); Lampeka Rostyslav, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Lisnyak Vladyslav, DSc (Chem.), Senior Researcher (Ukraine); Mikhalovsky Serhii, PhD (Chem.), Prof. (Great Britain); Nedilko Serhii, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Nesterov Dmytro, PhD (Chem.) (Portugal); Oleksenko Liudmyla, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Pivovarenko Vasyl, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Savchenko Iryna, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Slobodyanik Mykola, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of the NAS of Ukraine (Ukraine); Strutynska Nataliia, DSc (Chem.), Senior Researcher (Ukraine); Tananaiko Oksana, DSc (Chem.), Assoc. Prof. (Ukraine); Terebilenko Kateryna, DSc (Chem.), Assoc. Prof. (Ukraine); Titov Yuriy, DSc (Chem.), Senior Researcher (Ukraine); Volovenko Yulian, DSc (Chem.), Prof. (Ukraine); Zaitsev Volodymyr, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of the NAS of Ukraine (Brazil)
Address	Faculty of Chemistry 12, Hetman Pavlo Skoropadskyi Street, Kyiv, 01030 ☎ (38044) 239 34 11 e-mail: chemistry.bulletin@knu.ua web: https://chemistry.bulletin.knu.ua/
Approved by	the Academic Council of the Faculty of Chemistry 22.10.25 (protocol № 4)
Registered by	the National Council of Television and Radio Broadcasting of Ukraine Decision № 1089 of 28.03.24 Identifier of printed media: R30-03802
Certified by	the Ministry of Education and Science of Ukraine (category B) Order № 130 dated 17.03.20
Founded and published	Taras Shevchenko National University of Kyiv Publishing and Polygraphic Center "Kyiv University" Certificate of entry into the State Register ДК № 1103 dated 31.10.02
Address	PPC "Kyiv University" 14, Taras Shevchenka blvd., Kyiv, 01601 ☎ (38044) 239 32 22, 239 31 58, 239 31 28 e-mail: vpc@knu.ua

ЗМІСТ

ЯНОВСЬКА Еліна, САВЧЕНКО Ірина, АНТОНЕЦЬ Марія Новий полімер-неорганічний матеріал на основі силікагелю з адсорбованим кополімером 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти та метилметакрилату: синтез і сорбційні властивості щодо іонів Cu(II), Cd(II) та Pb(II)	5
ГОРДІЄНКО Валерій, ШАРКІНА Наталія Вплив вискодисперсних карбідів (Si, Ti, Mo) на молекулярну, надмолекулярну структуру та властивості поліетилену	14
МАРТИНЕС-ГАРСІЯ Антон, ІСАЄВ Даниїл, ЮХИМЕНКО Наталія, КОЛЕНДО Олексій, ГОЛЕЦ Кшиштоф Вплив модифікаторів на основі азолвмісних фенілметакрилатів на термостабільність полістиролу	18
ГОРБУЛЕНКО Наталія, ПОХИЛА Богдан, ШОКОЛ Тетяна, ЦАПКО Магдаліна, ХИЛЯ Володимир Синтез і властивості 3-(4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл)хромонів.....	25
СТРУТИНСЬКА Наталія, ПОЛУПАН Дар'я, ВАСИЛЬЄВА Ольга, СЛОБОДЯНИК Микола Синтез і дослідження фосфато-ванадатів апатитового типу	34
БОРИСЕНКО Євгеній, ГОРНІЙЧУК Олександр, ТРУШ Віктор, КАРЯКА Наталія, АМІРХАНОВ Володимир Синтез і спектральні дослідження аніонних NaLnL_4 і нейтральних різнолігандних (LnL_3phen , LnL_3bipy) комплексів лантанодів (III) на основі О,О'-диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфату	39
СМОКАЛ Віталій, СТУДЗИНСЬКИЙ Сергій, СОЛОДУХА Ганна Синтез і характеристика нових хіноліновмісних поліметакрилатів з азометиновими фрагментами	46
КОРШЕНКО Любова, ЛИННИК Ростислав Хіміко-аналітичні властивості флуоресцентного зонда на основі комплексу алюмінію(III) із 4'-карбоксиметоксифлавонолом.....	52
ШАБЕЛЬКО Андрій, ТОКАРЕВА Катерина, ТАНАНАЙКО Оксана Індополікарбоціанінові барвники як аналітичні реагенти для спектрофотометричного визначення бромат-іонів	60
ДАВИДЕНКО Юлія Синтез і характеристика координаційних сполук перехідних металів на основі 5-метил-3-(трифторметил)-1Н-піразолу.....	67
ЯКОВЕНКО Олексій, РОЇК Олександр, КАШИРІНА Ярославна Локальне атомне впорядкування розплавів Al – Fe 20 ат. % – Sn	76
МІЛОХОВ Демид, ХИЛЯ Ольга С-нуклеофільна модифікація 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів	81
КОВТУНОВ Дмитро, ЧЕРНИХ Сергій, КНИШ Валентина, ШМИЧКОВА Олеся, ЛУК'ЯНЕНКО Тетяна, ВЕЛІЧЕНКО Олександр Синтез і функціональні властивості $\text{TiO}_2\text{-Pt/Pd}$ -систем для електрокаталізу	88
ОШТУК Ірина, СТРУТИНСЬКА Наталія, СЛОБОДЯНИК Микола Натрієвмісні борато-фосфатні стекла: синтез і характеристика	96

CONTENTS

YANOVSKA Elina, SAVCHENKO Irina, ANTONETS Mariya A new polymer-inorganic material based on silica gel with adsorbed copolymer of 8-methacryloxyquinoline-5-sulfonic acid and methyl methacrylate: synthesis and sorption properties of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions	5
GORDIENKO Valery, SHARKINA Nataliia Influence of highly dispersed carbides (Si, Ti, Mo) on the molecular, supramolecular structure and properties of polyethylene	14
MARTYNES-HARSIIA Anton, ISAEV Danyil, IUKHYMENKO Nataliia, KOLENDO Aleksey, GOLEC Krzysztof Effect of modifiers based on azole-containing phenyl methacrylates on the thermal stability of polystyrene	18
GORBULENKO Nataliia, POKHILA Bohdan, SHOKOL Tetiana, TSAPKO Magdalena, KHILYA Volodymyr Synthesis and properties of 3-(4-aryl-5-(arylcaboxamido)thiazole-2-yl)chromones	25
STRUTYNSKA Nataliia, POLUPAN Daria, VASSILYEVA Olga, SLOBODYANIK Mykola Synthesis and investigation of apatite-related phosphato-vanadates	34
BORYSENKO Yevhenii, HORNIICHUK Oleksandr, TRUSH Viktor, KARIAKA Nataliia, AMIRKHANOV Volodymyr Synthesis and spectral investigations of anionic NaLnL_4 and neutral mixed-ligand (LnL_3phen , LnL_3bipy) lanthanide (III) complexes based on O,O'-dimethyl-N-(3-nitrobenzoyl)amidophosphate	39
SMOKAL Vitalii, STUDZINSKY Sergey, SOLODUKHA Hanna Synthesis and characterization of new quinoline-containing polymethacrylates with azomethine fragments	46
KORSHENKO Liubov, LINNIK Rostyslav Chemical-analytical properties of a fluorescent probe based on aluminium(III) complex with 4'-carboxymethoxyflavonol	52
SHABELKO Andriy, TOKAREVA Kateryna, Oksana TANANAİKO Indopolycarbocyanine dyes as analytical reagents for the spectrophotometric determination of bromate ions	60
DAVYDENKO Yuliia Synthesis and characterization of coordination compounds of transition metals based on 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole	67
YAKOVENKO Olexiy, ROİK Olexandr, KASHIRINA Yaroslavna Local atomic arrangement of Al — Fe 20 at. % — Sn melts	76
MILOKHOV Demyd, KHILYA Olga C-nucleophilic modification of 2-(4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazolinyl)-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetorinthriles	81
KOVTUNOV Dmytro, CHERNYKH Serhii, KNYSH Valentina, SHMYCHKOVA Olesia, LUK'YANENKO Tatiana, VELICHENKO Alexander Synthesis and functional properties of $\text{TIO}_2\text{-Pt/Pd}$ electrocatalysts	88
OSHTUK Iryna, STRUTYNSKA Nataliia, SLOBODYANIK Mykola Sodium-containing boron-phosphate glasses: syntheses and characterization	96

Еліна ЯНОВСЬКА, канд. хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0001-8674-7874

e-mail: e.yanovska@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Ірина САВЧЕНКО, д-р хім. наук, проф.

ORCID ID: 0000-0002-2269-4280

e-mail: irassavchenko@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Марія АНТОНЕЦЬ, студ.

e-mail: masha.antonets@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

НОВИЙ ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ З АДСОРБОВАНИМ КОПОЛІМЕРОМ 8-МЕТАКРИЛОКСИХІНОЛІН-5-СУЛЬФОКИСЛОТИ ТА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ: СИНТЕЗ І СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ІОНІВ Cu(II), Cd(II) ТА Pb(II)

Вступ. Унаслідок активних бойових дій у ході російсько-української війни територія України забруднюється величезною кількістю токсичних металів. Тому проблема очищення від них, зокрема водних об'єктів, ще довго матиме критичне значення для збереження екосистем і національної безпеки нашої країни. Адсорбція є одним з найбільш економічно привабливих та екологічно сприятливих способів видалення різноманітних забруднень зі стічних вод, а полімер-неорганічні адсорбенти широко застосовуються у процесах очищення стічних вод від барвників та іонів токсичних металів. З метою підвищення їхньої ефективності щодо надлишкової кількості іонів токсичних металів на поверхні поруватих неорганічних матриць доцільно закріплювати полімери, які мають у своєму складі групи, активні до участі у процесах комплексоутворення як ліганди. Присвячена синтезу полімер-неорганічного композитного матеріалу на основі силікагелю з адсорбованим кополімером 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти та метилметакрилату, дослідженню його фізико-хімічних і сорбційних властивостей щодо іонів Cu(II), Cd(II) та Pb(II).

Методи. Факт іммобілізації кополімеру на поверхні силікагелю підтверджували шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів і термограм синтезованого композиту та вихідного силікагелю. За результатами термогравіметричного аналізу встановлювали стадії термодеструкції закріпленого кополімеру та розраховували масову частку іммобілізованого кополімеру у складі синтезованого композиту. З використанням термогравіметричного аналізу, об'єднаного ІЧ-спектроскопією, були зроблені припущення про склад продуктів термодеструкції адсорбованого кополімеру. Зміни параметрів поверхні силікагелю після модифікації обраним кополімером встановлювали з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Геометричну форму розташування кополімеру на поверхні силікагелю дослідили за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. Дослідження сорбційної активності синтезованого композиту щодо іонів Cu(II), Pb(II), та Cd(II) проводили у статичному режимі сорбції з розчинів нітратів без додавання буферних розчинів.

Результати. За результатами термогравіметричного аналізу розрахована масова частка іммобілізованого кополімеру у складі синтезованого композиту, яка становить $20,0 \pm 0,5$ мас.%. На основі аналізу фотографій сканувальної електронної мікроскопії поверхні синтезованого композиту можна стверджувати, що іммобілізований кополімер вкриває переважну частину поверхні силікагелю тонкою плівкою. Встановлено, що сорбційна ємність синтезованого композиту підвищується у порівнянні з вихідним силікагелем щодо іонів Cu(II) 3,8 разів, щодо іонів Cd(II) – у понад три рази, щодо іонів Pb(II) – у майже у 10 разів.

Висновки. Унаслідок адсорбції попередньо синтезованого кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти з метилметакрилатом на поверхні мезопоруватого силікагелю отримано новий полімер-неорганічний композитний матеріал. Зміни значень питомої площі поверхні, середнього діаметру й об'єму пор, отримані шляхом комп'ютерної обробки даних ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту різними методами, свідчать про те, що модифікація поверхні силікагелю цим кополімером не впливає на структуру його поверхні, а лише знижує її поруватість. Виявлено, що заміна нітро- та азогруп у складі адсорбованого кополімеру на сульфогрупи приводить до поліпшення сорбційних властивостей стосовно іонів Cd(II), але до погіршення щодо іонів Cu(II).

Ключові слова: адсорбція, кополімер, композит, сорбційна ємність.

Вступ

Сучасний світ має справу з деградацією навколишнього природного середовища внаслідок суттєвого антропогенного впливу. Забруднення води є однією з найбільших загроз як для існування біосфери, так і для здоров'я людей. Швидка індустріалізація і глобалізація є причинами того, що стічні води містять токсичні іони Феруму, Хрому, Мангану, Плюмбуму, Алюмінію, Титану тощо, а також залишки нітратів, сульфатів, фосфатів, пестицидів, пластику, барвників і багатьох різноманітних органічних сполук. (Junaid et al., 2022; Katare et al., 2022; Sathya et al., 2022).

Для видалення іонів важких металів та інших антропогенних забруднювачів використовуються різні методи очищення стічних вод: іонний обмін (Dabrowski et al., 2004), мембранне фільтрування та розділення (Zinadini et al., 2014), електрохімічні методи (Du et al., 2014), хімічне осадження й окиснення (Zhuang et al., 2014; Wang et al., 2003), фотокаталітична деградація та відновлення (Kumar, & Rao 2017; Sun et al., 2013; Bhangui, & Ray, 2022), адсорбція. Проте остання залишається одним з найбільш економічно привабливих та екологічно сприятливих способів видалення різноманітних забруднень зі стічних вод, зокрема завдяки можливості регенерації та

повторного використання речовин після процесу їхньої десорбції (Ye et al., 2019).

Полімеровмісні адсорбенти широко застосовуються у процесах очищення й регенерації стічних вод, у забезпеченні виробничих замкнених циклів водопостачання. Розрізняють адсорбенти з іммобілізованими полімерами на неорганічних носіях і ті, у яких неорганічні речовини нанесені на полімерні матриці. Як неорганічні матриці полімеровмісних композитів усе більше використовують екологічно чисті матеріали: поруваті природні мінерали різної хімічної природи, зокрема глини, целюлозні відходи виробництв і побічні продукти сільського господарства, наприклад, клітковину порожніх плодів олійної пальми, рисове лушпиння, кукурудзяні качани та шкаралупу плодів багатьох рослин тощо (Joseph et al., 2019; Grishkewich et al., 2017; Kanmani et al., 2017; Wang et al., 2016).

Іммобілізація на поверхні поруватих неорганічних матриць поліфункціональних полімерів, які можуть одночасно виявляти як іонообмінні властивості, так і здатність до участі у комплексоутвірних процесах, підвищує ефективність застосування останніх як сорбентів для токсичних іонів перехідних металів. До таких поліфункціональних полімерів можна віднести поліелектроліти з четвертинним атомом Нітрогену в боковому (полікатиони) або в головному ланцюзі (полііонени), зокрема такі, як полігексаметиленгуанідін, його похідні, поліанілін, поліакрилова кислота тощо (Яновська та ін., 2023). Проте в цих полімерів іонообмінні властивості значно переважають над комплексоутвірними, тому сорбенти на їхній основі можуть вилучати зі стічних вод переважно аніонні форми багатовалентних металів (молібдати, вольфрамати, хромати та дихромати тощо) або кислотні залишки мінеральних кислот (зокрема нітрати, фосфати, арсенати) і характеризуються низькою сорбційною здатністю щодо катіонів перехідних металів. Тому актуальним залишається пошук композитних матеріалів, до складу яких входять полімери із суто комплексоутвірними властивостями, які здатні вилучати катіонні форми токсичних металів шляхом їхнього комплексоутворення з активними (аміно-, азо-, оксохіноліновими, піридиновими, меркапто-, сульфо- тощо) групами у складі іммобілізованих на твердій поверхні полімерів (Яновська, Савченко, & Кичкирук, 2022; Yaponvska et al., 2023).

Для прояснення питання щодо ефективності використання полімер-неорганічних матеріалів як сорбентів щодо токсичних катіонів перехідних металів попередньо необхідно встановити кореляції між хімічною природою іммобілізованого полімеру (хімічною активністю структурних ланок полімеру щодо участі у процесах комплексоутворення), способом закріплення полімеру, геометричною формою його розміщення на твердій поверхні, що суттєво впливає на доступність активних до комплексоутворення центрів іммобілізованого полімеру, і його адсорбційною здатністю щодо певних катіонних форм металів. З цієї метою доцільно спочатку закріплювати полімери, що здатні до комплексоутворення, на поруватих неорганічних матеріалах з добре вивченими (відомими) параметрами поверхні та мінімальною сорбційною здатністю щодо обраних катіонів перехідних металів. До таких матриць можна віднести зокрема мезопоруваті силікагелі (Savchenko et al., 2023).

У роботах (Savchenko et al., 2024a; Savchenko et al., 2024b) нами показано, що адсорбція та *in situ* іммобілізація полі-5-(4-нітро)фенілазо-8-метакрилоксихіноліну на поверхні силікагелю (SiO_2)-AzoQN) приводить до

зростання сорбційної ємності синтезованого композиту щодо іонів Cu(II) та Fe(III) порівняно з вихідним силікагелем. Ця стаття присвячена синтезу, дослідженню будови поверхні та сорбційних властивостей щодо іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} полімер-неорганічного композиту на основі силікагелю з адсорбованим кополімером 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти та метилметакрилату з вихідним молярним співвідношенням 1:3.

Методи

Синтез полімер-неорганічного композиту (скорочено – SiO_2 -PQS-MMA) здійснили шляхом адсорбції заздалегідь синтезованого кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти з метилметакрилатом на поверхні силікагелю. Для цього у три стадії синтезували 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоту: спочатку шляхом сульфонування олеумом 8-гідроксихіноліну за температури 0–5 °C було отримано 8-гідроксихінолін-5-сульфоїкислоту, яка на другій стадії, після розчинення у ТГФ у присутності триетиламіну, нагрівалась з метакриловим ангідридом за температури 60 °C протягом 8 годин до утворення триетиламонієвої солі. Далі кислотність охолодженого до 0 °C водного розчину цієї солі підвищували сульфатною кислотою до pH 3-4, унаслідок чого випав білий осад 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти.

Кополімеризацію 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти з метилметакрилатом у вихідному молярному співвідношенні 1:3 і бензоїл пероксидом як ініціатора проводили в диметилформаміді (ДМФА) за температури 80 °C згідно з такою методикою:

9.4 г (0.0325 моль) 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти та 9.6 г метилметакрилату (0.0961 моль) помістили у круглодонну тригорлу колбу, крізь яку був пропущений аргон, додали 180 мл ДМФА і 190 мг бензоїл пероксиду (10 % від маси мономерів). Далі реакційну суміш інтенсивно перемішували за температури 80 °C протягом трьох днів, контролюючи зміни методом ЯМР, а саме – зникнення сигналів протонів 6.42 (s, 1H), 6.00 (s, 1H) подвійного метакрилатного зв'язку. Після відсутності змін у спектрі ЯМР реакційну суміш без охолодження вилили у 1 л 2-пропанолу. Отриманий осад відфільтрували та промили 2-пропанолом.

Маса кополімеру склала 12 г (вихід продукту при цьому становив 63 %).

Адсорбцію синтезованого кополімеру на поверхні силікагелю здійснили так:

3 г (8-метакрилокси)хінолін-5-сульфоїкислота)-ко-(метилметакрилат)-1:3 розчинили у метанолі за температури кипіння розчинника й додали 9,3 г силікагелю. Суміш нагрівали на масляній бані до 60 °C і залишали на ніч з перемішуванням на магнітній мішалці. Після чого випарили суміш на роторному випарювачі за температури 60 °C.

Як порувата неорганічна основа композиту використовувався силікагель фірми Merck з діаметром часточок 0,2–0,5 мм, характеристики поверхні якого наведені в табл. 1.

ІЧ-спектри вихідного та модифікованого кополімером силікагелю реєстрували на ІЧ-спектрометрі "Spectrum BX" (Perkin Elmer, Німеччина) у ділянці 500–4000 cm^{-1} у таблетках KBr.

Термічну стійкість та особливості термічного розкладу адсорбованого на поверхні силікагелю кополімеру досліджували шляхом термогравіметричного аналізу. Дослідження проводили з використанням аналізатора "STA 449 Jupiter F1" (Netzsch, Німеччина) за таких робочих умов: швидкість нагрівання 10 K/хв, динамічна атмосфера синтетичного повітря 50 мл/хв, діапазон

температур 30–1000 °C, маса зразка ~14 мг, сенсорна термопара типу S. Як еталон використовувався порожній тигель з Al_2O_3 .

Газоподібні продукти, що виділяються під час термічного розкладання адсорбованого кополімеру, аналізували за допомогою ІЧ-спектрометра "Tensor 27" (Brucker, Німеччина), підключеного до "STA 449 Jupiter F1". ІЧ-спектри записували у спектральному діапазоні 600–4000 cm^{-1} із 16 скануваннями на спектр з роздільною здатністю 4 cm^{-1} .

Морфологію поверхні вихідного силікагелю та синтезованого композиту досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопу "SEM LEO 1430 VP" (Carl Zeiss, Німеччина). Значення питомої площі та середній діаметр пор поверхні силікагелю до й після адсорбції кополімеру розраховували за даними ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту з використанням програмного забезпечення сорбтометра "ASAP 2420 V1.01" (Micromeritics, США). Перед вимірюванням проводили дегазацію зразків за 100 °C протягом 24 год.

Сорбційні властивості SiO_2 –PQS-MMA щодо іонів Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) та Fe(III) досліджували у статичному режимі. Водночас 0,1 г композиту протягом доби контак-

тував із 25 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів різних концентрацій за постійного механічного струшування. Рівноважні концентрації іонів металів фіксували атомно-абсорбційним методом. Робочі розчини нітратів обраних металів для проведення досліджень сорбційних властивостей модифікованого силікагелю готували з наборів "Стандартних зразків розчинів" цих солей (виробництва ФХІ імені А. В. Богатського НАН України, м. Одеса) на фоні 1 М HNO_3 з концентраціями 1 і 10 мг/мл.

Рівноважну концентрацію іонів металів визначали атомно-абсорбційним методом. Атомно-абсорбційні вимірювання проводили з використанням полум'яного атомно-абсорбційного спектрофотометра "Сатурн" (Україна) у полум'ї суміші "повітря – пропан – бутан". Довжини хвиль вимірів становили: для Купруму – 324.7 нм, Кадмію – 228.8 нм, Плюмбуму – 283.3 нм, а ширина щілини дорівнювала 0.5 см. Розрахунки рівноважних концентрацій у розчині проводили методом порівняння інтенсивностей їхніх ліній у спектрі з інтенсивністю ліній стандартних розчинів. Для цього готували стандартні розчини з концентраціями металів 0,1–1,5 мг/мл.

Результати

Схема адсорбції кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти з метилметакрилатом на поверхні силікагелю показана на рис. 1.

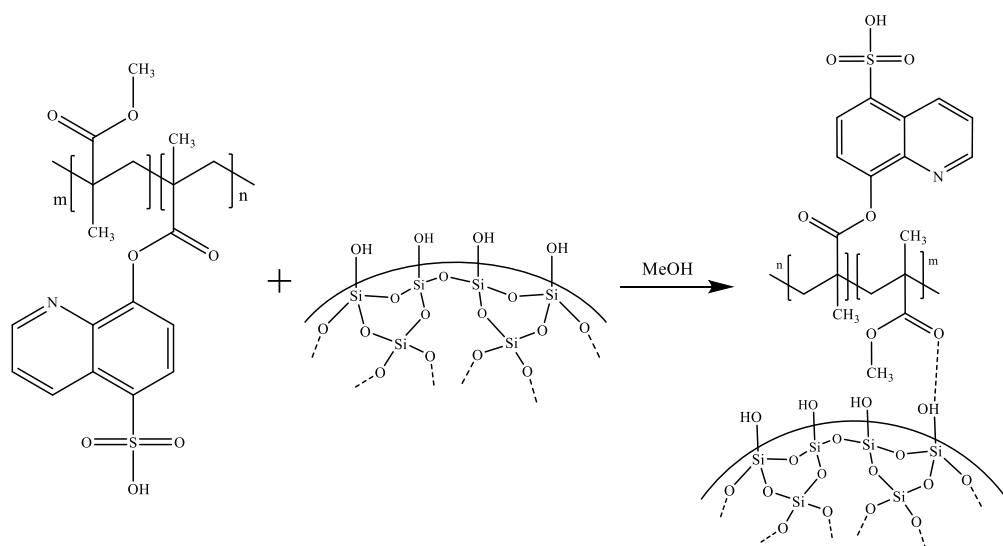


Рис. 1. Схема адсорбції кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти з метилметакрилатом на поверхні силікагелю

Факт закріплення обраного кополімеру на поверхні силікагелю підтверджували шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів синтезованого кополімеру, вихідного силікагелю та синтезованого композиту (див. рис. 2). З рис. 2 бачимо, що найбільш інформативними щодо підтвердження присутності у поверхневому шарі силікагелю кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти з метилметакрилатом є ділянка спектра (крива 2) від 1300 до 2900 cm^{-1} , наявні у якій смуги поглинання можна інтерпретувати так:

- смуги поглинання при 2852, 2921 cm^{-1} найвірогідніше відповідають валентним коливанням C-H у CH_2 -групі;
- смугу поглинання при 1729 cm^{-1} можна віднести до валентного коливання зв'язку C=O;
- смуга поглинання при 1387 cm^{-1} , яка найвірогідніше відповідає деформаційному коливанню C-H у CH_3 -групі.

Ці смуги поглинання в ІЧ-спектрі композиту SiO_2 –PQS-MMA присутні і у спектрі кополімеру, тому можуть

бути доказом його присутності в поверхневому шарі силікагелю.

З метою встановлення закономірностей термічної деструкції адсорбованого кополімеру та визначення його масової частки у складі композиту був проведений термогравіметричний аналіз синтезованого композиту та вихідного силікагелю. Одержані термограми зображені на рис. 3 і 4. Як бачимо з рис. 4, максимальна термодеструкція іммобілізованого кополімеру відбувається в температурному проміжку 225–600 °C. Загальна втрата маси композиту при цьому становить $24,5 \pm 0,5$ мас. %, тоді як загальну втрату маси вихідного силікагелю в цьому температурному інтервалі можна оцінити в $4,5 \pm 0,5$ мас. % (див. рис. 3). Отже, масова частка кополімеру у складі композиту SiO_2 –PQS-MMA становить $20 \pm 0,5$ мас. %.

Для з'ясування того, на які сполуки відбувається термічний розпад адсорбованого на поверхні силікагелю

кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти з метилметакрилатом, був проведений термогравіметричний аналіз композиту SiO_2 –PQS-MMA, об'єднаний з ІЧ-спектроскопією газоподібних продуктів його термодеструкції. Термограма композиту SiO_2 –PQS-MMA, об'єднана з

ІЧ-спектром, у 3D-форматі наведена на рис. 5, а. Також був отриманий набір ІЧ-спектрів продуктів термодеструкції композиту за різних температур у проміжку 225–600 °С, один із яких (при 400 °С) наведений на рис. 5, б.

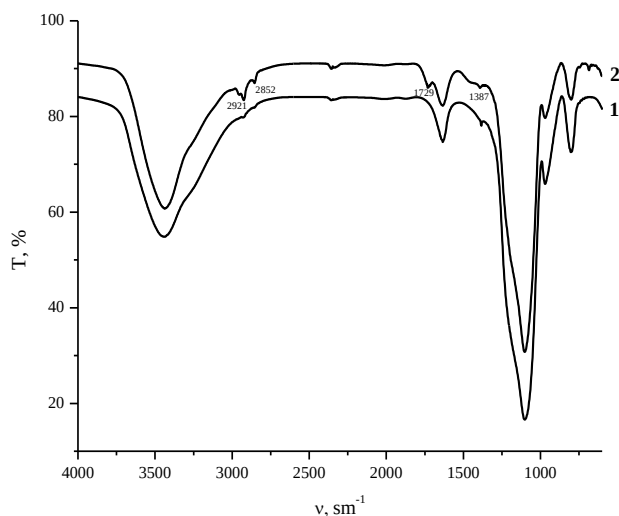


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідного силікагелю (крива 1) і синтезованого на його основі композиту SiO_2 –PQS-MMA (крива 2)

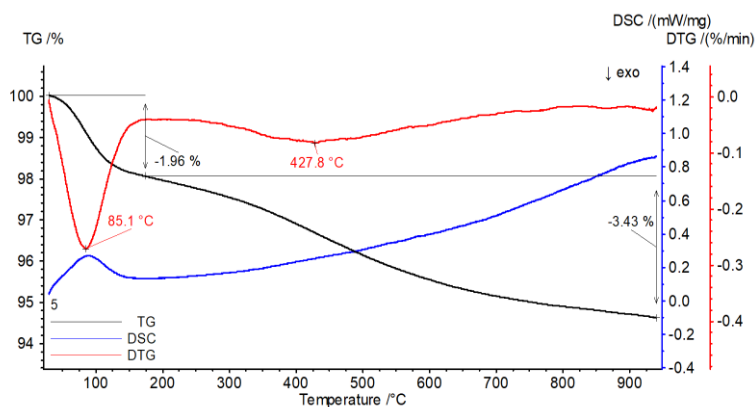


Рис. 3. Термограма вихідного силікагелю

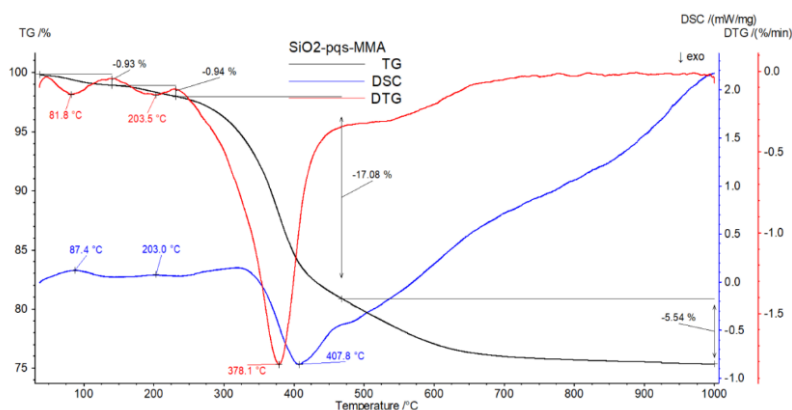


Рис. 4. Термограма композиту SiO_2 –PQS-MMA

Як бачимо з рис. 5, б, у ІЧ-спектрі присутні смуги поглинання в ділянці 3700–3500 cm^{-1} , які можна віднести до валентних коливань зв'язків О-Н у складі води; смуга великої інтенсивності за 2360 cm^{-1} , яка може належати до асиметричних коливань зв'язків С-О у молекулі вуглекислого газу; коливання за 2175 cm^{-1} і в ділянці 2100 cm^{-1}

можуть бути віднесені до валентних коливань зв'язків О-Н коливань у молекулах N_2O та NO .

Для дослідження параметрів поверхні силікагелю після адсорбції кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти та метилметакрилату застосовувався метод низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту.

Отримані ізотерми адсорбції-десорбції азоту для вихідного силікагелю і синтезованого композиту зображені на рис. 6. Подібність одержаних ізотерм адсорбції-десорбції азоту дозволяють стверджувати, що адсорбція обраного кополімеру загалом не вплинула на структуру поверхні силікагелю.

Шляхом комп'ютерної обробки одержаних ізотерм адсорбції-десорбції азоту різними методами були отримані та порівняні значення питомої площі поверхні силікагелю та синтезованого композиту. Значення середнього діаметру й об'єму пор розраховувались із діаграм

розподілу розмірів пор поверхні вихідного силікагелю та синтезованого композиту SiO_2 –PQS-MMA з використанням методу BJH. Отримані значення параметрів поверхні вихідного силікагелю та синтезованого композиту наведені в табл. 1. Згідно з даними табл. 1, питома площа поверхні силікагелю та середній об'єм пор після адсорбції кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти та метилметакрилату зменшилися приблизно в 1,5 раза, а середній діаметр пор зріс незначним чином, що є логічним наслідком модифікації поруватої поверхні силікагелю непоруватим кополімером.

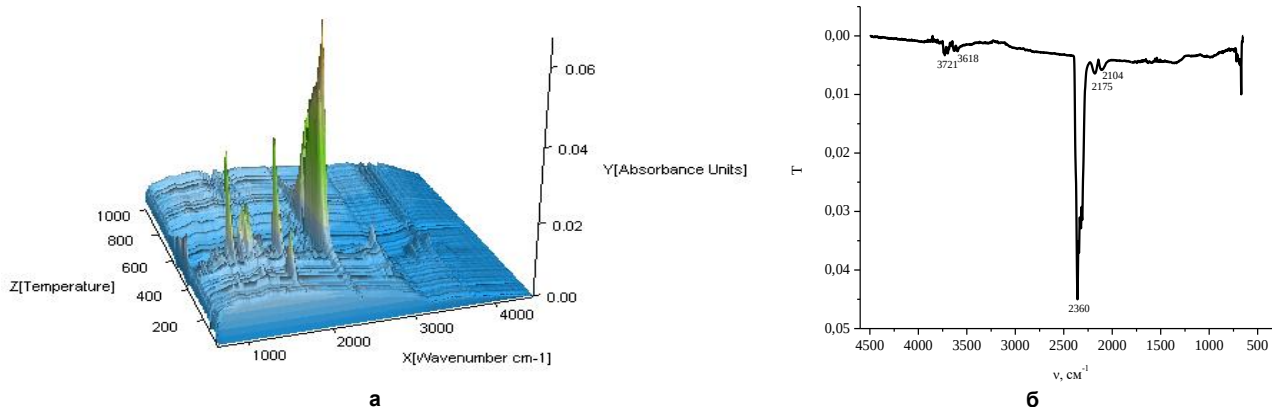


Рис. 5. Термограма композиту SiO_2 –PQS-MMA, об'єднана з ІЧ-спектром, у 3D-форматі (а) та ІЧ-спектр газоподібних продуктів термодеструкції композиту за 400 °С (б)

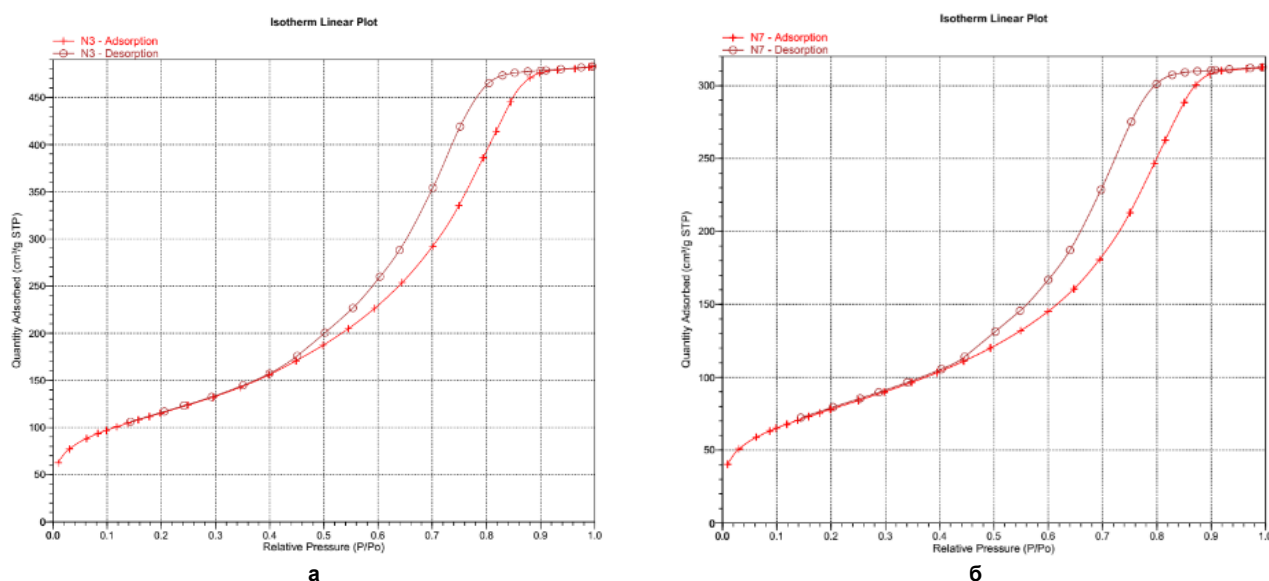


Рис. 6. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту вихідного силікагелю (а) і синтезованого композиту SiO_2 –PQS-MMA (б)

Таблиця 1

Порівняння параметрів поверхні силікагелю та композиту SiO_2 –PQS-MMA

Зразок	Питома площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$			Середній об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Середній діаметр пор, нм
	За ізотермою	БЕТ	Langmuir		
Вихідний силікагель	447	463	687	0,686	5,92
Композит SiO_2 –PQS-MMA	274	285	426	0,483	6,77

Морфологію поверхні силікагелю після модифікації кополімером 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти з метилметакрилатом дослідили методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ). СЕМ-фотографії поверхні вихідного силікагелю та синтезованого композиту наведено на рис. 7, а–г. Унаслідок порівняння СЕМ-фото

вихідного силікагелю та SiO_2 –PQS-MMA за однакового збільшення можна стверджувати, що кополімер вкриває переважну частину поверхні силікагелю тонкою плівкою.

Дослідження сорбційної здатності SiO_2 –PQS-MMA щодо іонів Cu(II) , Cd(II) і Pb(II) проводили у статичному режимі аналогічно (Savchenko et al., 2023; Savchenko et al.,

2024а) Вибір іонів Cd(II) і Pb(II) для дослідження сорбційної здатності синтезованого композиту враховував їхню токсичність і високу спорідненість щодо сульфуро- та оксигеновмісних лігандів. Сорбційні властивості SiO_2 –PQS-MMA щодо іонів Cu(II) досліджували з метою прояснення питання про те, як уведення додаткової сульфогрупи вплине на комплексотвірну активність оксигіноліну у складі кополімеру.

Унаслідок проведених досліджень для кожного з іонів була отримана ізотерма сорбції з водних розчинів нітратів (без додаткового додавання будь-яких буферів). Приклади ізотерм для іонів Pb(II) і Cd(II) наведені на рис. 8 та 9 відповідно. Як слідує з рис. 8 і 9, обидві ізотерми мають подібну форму, близьку до першого типу (хемосорбції), що може свідчити про однотиповий механізм сорбції іонів Pb(II) і Cd(II), і дозволяють оцінити значення сорбційної ємності синтезованого композиту щодо цих токсичних іонів.

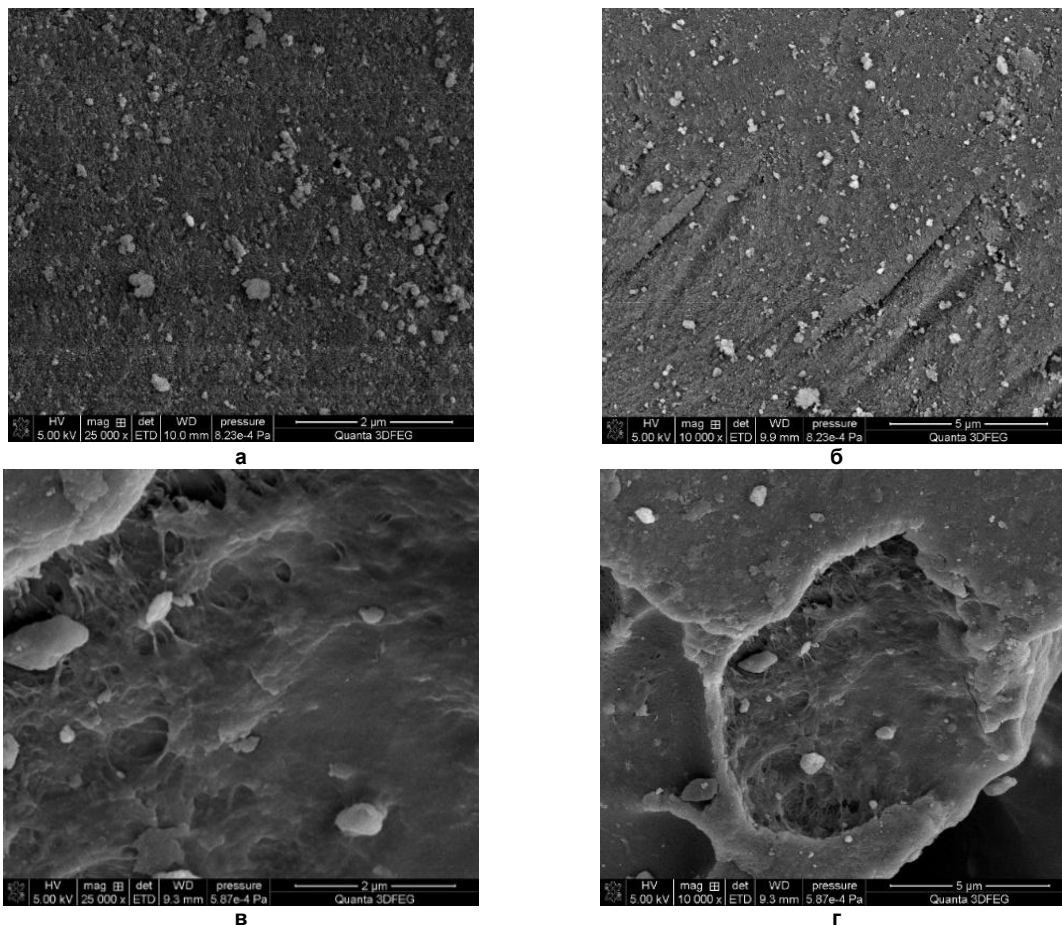


Рис. 7. СЕМ-фото поверхні вихідного силікагелю (а, б) і композиту SiO_2 –PQS-MMA (в, г)

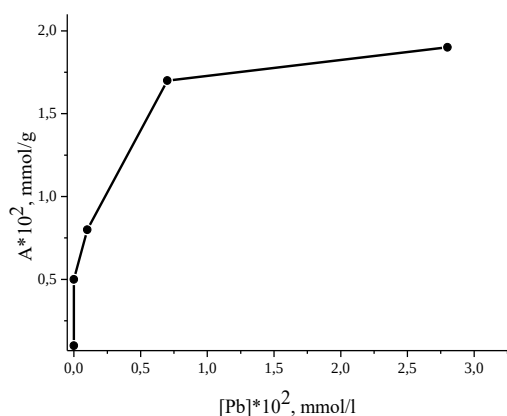


Рис. 8. Ізотерма сорбції іонів Pb(II) на поверхні композиту SiO_2 –PQS-MMA з водних розчинів нітратів (без додавання буферних розчинів) у статичному режимі, час сорбції – 1 доба

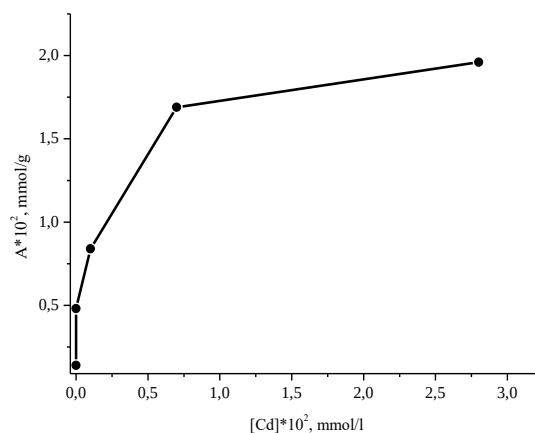


Рис. 9. Ізотерма сорбції іонів Cd(II) на поверхні SiO_2 –PQS-MMA з водних розчинів нітратів (без додавання буферних розчинів) у статичному режимі, час сорбції – 1 доба

Значення сорбційної ємності щодо іонів Cu(II), Cd(II) і Pb(II) вихідного силікагелю та синтезованого на його основі композиту SiO₂–PQS-MMA наведені в табл. 2. Відповідно до даних цієї таблиці, сорбційна ємність синтезованого композиту підвищується порівняно з вихідним силікагелем щодо іонів Cu(II) у 3,8 раза, щодо іонів

Cd(II) – у понад три рази, щодо іонів Pb(II) – майже в 10 разів. Практично однакові значення сорбційної ємності SiO₂–PQS-MMA щодо іонів Pb(II) і Cd(II) наводять на думку про те, що вони визначаються концентрацією активних до участі в комплексоутворенні сульфогруп у складі адсорбованого на поверхні силікагелю кополімеру.

Таблиця 2

Порівняння сорбційної ємності щодо іонів Cu(II), Cd(II) і Pb(II) вихідного силікагелю та композиту SiO₂–PQS-MMA

Іон	Сорбційна ємність, ммоль/г	
	Вихідний силікагель	композит SiO ₂ –PQS-MMA
Cu(II)	0,006	0,023
Cd(II)	0,006	0,020
Pb(II)	0,002	0,019

Проте, введення у склад адсорбованого на поверхні силікагелю кополімеру сульфогруп замість нітро- та азогруп призводить до погіршення сорбційних властивостей щодо іонів Cu(II), а саме: до дуже малої сорбційної здатності у SiO₂–PQS-MMA щодо мікроконцентрацій цих іонів у вихідних розчинах, відсутності кількісної сорбції в усьому вивченому концентраційному проміжку іонів Cu(II) і до зменшення сорбційної ємності з 0,029 ммоль/г у силікагелю з адсорбованим полімером з азо-, нітро- та оксихіноліновими групами (SiO₂–AzoQN-MMA) до 0,023 ммоль/г для SiO₂–PQS-MMA (Savchenko et al., 2024b).

Дискусія і висновки

Метод фізичної фіксації полімеру на поверхні неорганічного носія полягає в осадженні (адсорбції) заздалегідь синтезованих макромолекул полімеру з розчину та є найбільш простим у синтезі полімер-неорганічних композитів. Водночас відбувається закріплення полімеру на твердій поверхні носія за рахунок утворення водневих чи π-π зв'язків, дії електростатичних і ван дер Ваальсових сил тощо. Цим методом доцільно на позитивно зарядженій поверхні неорганічної матриці фіксувати негативно заряджені полімери. Тоді полімер тримається на твердій поверхні переважно за рахунок електростатичних сил.

Унаслідок адсорбції попередньо синтезованого кополімеру 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти з метилметакрилатом на поверхні мезопоруватого силікагелю отримано новий полімер-неорганічний композитний матеріал. Адсорбований кополімер найвірогідніше тримається на поверхні силікагелю не лише за рахунок фізичних взаємодій, а й за рахунок водневих зв'язків між гідроксигрупами поверхні силікагелю та електронегативними атомами молекули кополімеру (оксигену, нітрогену, сульфору).

Присутність ряду смуг поглинання в ділянці 1300–2900 см⁻¹ у ІЧ-спектрі композиту SiO₂–PQS-MMA, що характерні для синтезованого кополімеру, можуть бути доказом його присутності в поверхневому шарі силікагелю.

Аналіз ІЧ-спектрів газоподібних продуктів термодеструкції композиту SiO₂–PQS-MMA засвідчує остаточний терморозпад адсорбованого кополімеру на воду та вуглекислий газ із домішками N₂O та NO. Сульфогрупи при цьому найімовірніше розпадаються з утворенням SO₂.

Зміни значень питомої площі поверхні, середнього діаметру й об'єму пор, отримані шляхом комп'ютерної обробки даних ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту різними методами, свідчать про те, що модифікація поверхні силікагелю даним кополімером не впливає на структуру його поверхні, а лише знижує її поруватість. Аналіз СЕМ-фото поверхні синтезованого композиту дозволяє стверджувати, що іммобілізований кополімер вкриває переважну частину поверхні силікагелю тонкою плівкою. Водночас очевидно зменшується поруватість його поверхні, але залишається незмінною структура. Отже, методи СЕМ

і низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту демонструють узгоджені результати.

Отримані експериментальні дані дозволяють зробити попередній висновок про те, що підвищення сорбційної ємності синтезованого композиту щодо іонів Cu(II), Pb(II) і Cd(II) порівняно з вихідним силікагелем відбувається внаслідок проходження процесів комплексоутворення цих металоіонів з іммобілізованими молекулами кополімеру.

Внесок авторів: Єліна Яновська – концептуалізація, методологія, написання (оригінальна чернетка); Ірина Савченко – концептуалізація, написання (перегляд і редагування); Марія Антоненко – формальний аналіз.

Подяка. Автори висловлюють щирі подяки Даріушу Стерніку, викладачу кафедри хімії Люблінського університету імені Марії Склодовської-Кюрі, Республіки Польща, за термогравіметричні дослідження та СЕМ-фото поверхні композиту.

Джерела фінансування. Це дослідження не отримало гранту від установ у публічному, комерційному або некомерційному секторах.

Список використаних джерел

- Яновська, Е., Савченко, І., Вретік, Л., & Кичирук, О. (2023). Полімер-неорганічні наноконкомпозити на основі кремнеземів і природних мінералів України для очищення стічних вод від іонів токсичних металів. ВПЦ "Київський університет".
- Яновська, Е., Савченко, І., & Кичирук, О. (2022). Порівняння сорбційних властивостей щодо іонів токсичних металів органомінеральних композитів на основі вермикулиту з *in situ* іммобілізованих та адсорбованих полі[8-оксихінолінметакрилатом]. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 13, 289–300. <https://doi.org/10.15407/hftp.13.03.289>
- Bhargi, B. K., & Ray, S. K. (2022). Synthesis of Cu Nanoparticles in a Chitosan Entrapped Copolymer Matrix for Photocatalytic Reduction of Textile Dye and Column Adsorption of Heavy Metal Ions from Water. *Polym. Eng. Sci.*, 62(5), 1399–1415. <https://doi.org/10.1002/pen.25930>
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E. (2004). Selective Removal of the Heavy Metal Ions from Waters and Industrial Wastewaters by Ion-Exchange Method. *Chemosphere* 2004, 56(2), 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.03.006>
- Du, X., Zhang, H., Hao, X., Guan, G., & Abudula, A. (2014). Facile Preparation of Ion-Imprinted Composite Film for Selective Electrochemical Removal of Nickel(II) Ions. *A.C.S. Appl. Mater. Interfaces*, 6(12), 9543–9549. <https://doi.org/10.1021/am501926u>
- Grishkewich, N., Mohammed, N., Tang, J., & Tam, K. C. (2017). Recent Advances in the Application of Cellulose Nanocrystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 29, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.01.005>
- Joseph, L., Jun, B. M., Flora, J. R. V., Park, C. M., & Yoon, Y. (2019). Removal of Heavy Metals from Water Sources in the Developing World Using Low-Cost Materials. A Review. *Chemosphere*, 229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
- Junaid, M.; Liu, S.; Liao, H.; Liu, X.; Wu, Y., & Wang, J. (2022). Wastewater Plastics Enhance Antibiotic Resistant Elements, Bacterial Pathogens, and Toxicological Impacts in the Environment. *Sci. Total Environ.*, 841, 156805. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156805>
- Kanmani, P., Aravind, J., Kamaraj, M., Sureshbabu, P., & Karthikeyan, S. (2017). Environmental Applications of Chitosan and Cellulosic Biopolymers: A Comprehensive Outlook. *Bioresour. Technol.*, 242, 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.119>
- Katire, Y., Singh, P., Sankhla, M. S., Singhal, M., Jadhav, E. B., Parihar, K., Nikalje, B. T., Trpathi, A., & Bhardwaj, L. (2022). Microplastics in Aquatic

- Environments: Sources, Ecotoxicity, Detection & Remediation. *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 12(3), 3407–3428. <https://doi.org/10.33263/BRIAC.123.34073428>
- Kumar, S. G.; & Rao, K. S. R. K. (2017). Comparison of Modification Strategies toward Enhanced Charge Carrier Separation and Photocatalytic Degradation Activity of Metal Oxide Semiconductors (TiO₂, WO₃, and ZnO). *Appl. Surf. Sci.*, 391, 124–148. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.081>
- Sathya, K., Nagarajan, K., Carlin Geor Malar, G., Rajalakshmi, S., & Raja Lakshmi, P. (2022). A Comprehensive Review on Comparison Among Effluent Treatment Methods and Modern Methods of Treatment of Industrial Wastewater Effluent from Different Sources. *Appl. Water Sci.*, 12(4), 70. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01594-7>
- Savchenko, I., Yanovska, E., Vretik, L., Sternik, D., Kychkyruk, O., & Antonets M. (2024a). Silica based on inorganic–polymer hybrid materials for removing toxic ions from wastewater. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768(9), 199–209. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2348199>
- Savchenko, I., Yanovska, E., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2023). Synthesis, Sorption Properties and Evaluation of Silica Gel with Adsorbed Poly[8-Oxyquinoline Methacrylate] as a Sorbent for Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) ions. *Chemistry & Chemical Technology*, 17, 45–51. <https://doi.org/10.23939/chcht17.01.045>
- Savchenko, I., Yanovska, E., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2024b). New organo-mineral materials based on silica gels modified in situ with nitrogen-containing polymers: synthesis and adsorption properties for Pb(II), Cu(II), Cd(II), and Fe(III) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768, 67–82. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2241305>
- Sun, J., Yan, X., Lv, K., Sun, S., Deng, K., & Du, D. (2013). Photocatalytic Degradation Pathway for Azo Dye in TiO₂/UV/O₃ System: Hydroxyl Radical Versus Hole. *J. Mol. Cat. A: Chem*, 367, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.10.020>
- Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z., & Kettrup, A. (2003). Ozonation of an Azo Dye C.I. Remazol Black 5 and Toxicological Assessment of Its Oxidation Products. *Chemosphere*, 52(7), 1225–1232. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00331-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00331-X)
- Wang, S., Lu, A., & Zhang, L. (2016). Recent Advances in Regenerated Cellulose Materials. *Prog. Polym. Sci.*, 53, 169–206. <https://doi.org/10.1016/j.proppolymsci.2015.07.003>
- Yanovska, E., Savchenko, I., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2023). Adsorption properties of natural Ukrainian saponite clay with adsorbed poly [8-hydroxyquinoline methacrylate] to Pb(II), Cu(II) and Fe(III) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 750, 69–79. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073038>
- Ye, Z., Yin, X., Chen, L., He, X., Lin, Z., Liu, C., Ning, S., Wang, X., & Wei, Y. (2019). An Integrated Process for Removal and Recovery of Cr(VI) from Electroplating Wastewater by Ion Exchange and Reduction-Precipitation Based on a Silica-Supported Pyridine Resin. *J. Cleaner Prod.*, 236, 117631. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117631>
- Zhuang, L., Li, Q., Chen, J., Ma, B., & Chen, S. (2014). Carbothermal Preparation of Porous Carbon-Encapsulated Iron Composite for the Removal of Trace Hexavalent Chromium. *Chem. Eng. J.*, 253, 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.038>
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, M., Vatanpour, V., Zangeneh, H., & Beygzadeh, M. (2014). Novel High Flux Antifouling Nanofiltration Membranes for Dye Removal Containing Carboxymethyl Chitosan Coated Fe₃O₄ Nanoparticles. *Desalination*, 349, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.07.007>
- References**
- Bhangi, B. K., & Ray, S. K. (2022). Synthesis of Cu Nanoparticles in a Chitosan Entrapped Copolymer Matrix for Photocatalytic Reduction of Textile Dye and Column Adsorption of Heavy Metal Ions from Water. *Polym. Eng. Sci.*, 62(5), 1399–1415. <https://doi.org/10.1002/pen.25930>
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E. (2004). Selective Removal of the Heavy Metal Ions from Waters and Industrial Wastewaters by Ion-Exchange Method. *Chemosphere*, 56(2), 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.03.006>
- Du, X., Zhang, H., Hao, X., Guan, G., & Abudula, A. (2014). Facile Preparation of Ion-Imprinted Composite Film for Selective Electrochemical Removal of Nickel(II) Ions. *A.C.S. Appl. Mater. Interfaces*, 6(12), 9543–9549. <https://doi.org/10.1021/am501926u>
- Grishkewich, N., Mohammed, N., Tang, J., & Tam, K. C. (2017). Recent Advances in the Application of Cellulose Nanocrystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 29, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.01.005>
- Joseph, L., Jun, B. M., Flora, J. R. V., Park, C. M., & Yoon, Y. (2019). Removal of Heavy Metals from Water Sources in the Developing World Using Low-Cost Materials: A Review. *Chemosphere*, 229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
- Junaid, M., Liu, S., Liao, H., Liu, X., Wu, Y., & Wang, J. (2022). Wastewater Plastics Enhance Antibiotic Resistant Elements, Bacterial Pathogens, and Toxicological Impacts in the Environment. *Sci. Total Environ.*, 841, 156805. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156805>
- Kanmani, P., Aravind, J., Kamaraj, M., Sureshbabu, P., & Karthikeyan, S. (2017). Environmental Applications of Chitosan and Cellulosic Biopolymers: A Comprehensive Outlook. *Bioresour. Technol.*, 242, 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.119>
- Katara, Y., Singh, P., Sankhla, M. S., Singhal, M., Jadhav, E. B., Parihar, K., Nikalje, B. T., Trpathi, A., & Bhardwaj, L. (2022). Microplastics in Aquatic Environments: Sources, Ecotoxicity, Detection & Remediation. *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 12(3), 3407–3428. <https://doi.org/10.33263/BRIAC.123.34073428>
- Kumar, S. G., & Rao, K. S. R. K. (2017). Comparison of Modification Strategies toward Enhanced Charge Carrier Separation and Photocatalytic Degradation Activity of Metal Oxide Semiconductors (TiO₂, WO₃, and ZnO). *Appl. Surf. Sci.*, 391, 124–148. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.081>
- Sathya, K., Nagarajan, K., Carlin Geor Malar, G., Rajalakshmi, S., & Raja Lakshmi, P. (2022). A Comprehensive Review on Comparison Among Effluent Treatment Methods and Modern Methods of Treatment of Industrial Wastewater Effluent from Different Sources. *Appl. Water Sci.*, 12(4), 70. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01594-7>
- Savchenko, I., Yanovska, E., Vretik, L., Sternik, D., Kychkyruk, O., & Antonets M. (2024a). Silica based on inorganic–polymer hybrid materials for removing toxic ions from wastewater. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2348199>
- Savchenko, I., Yanovska, E., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2023). Synthesis, Sorption Properties and Evaluation of Silica Gel with Adsorbed Poly[8-Oxyquinoline Methacrylate] as a Sorbent for Cu(II), Cd(II), Pb(II) and Fe(III) ions. *Chemistry & Chemical Technology*, 17, 45–51. <https://doi.org/10.23939/chcht17.01.045>
- Savchenko, I., Yanovska, E., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2024b). New organo-mineral materials based on silica gels modified in situ with nitrogen-containing polymers: synthesis and adsorption properties for Pb(II), Cu(II), Cd(II), and Fe(III) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768, 67–82. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2241305>
- Sun, J., Yan, X., Lv, K., Sun, S., Deng, K., & Du, D. (2013). Photocatalytic Degradation Pathway for Azo Dye in TiO₂/UV/O₃ System: Hydroxyl Radical Versus Hole. *J. Mol. Cat. A: Chem*, 367, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.10.020>
- Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z., & Kettrup, A. (2003). Ozonation of an Azo Dye C.I. Remazol Black 5 and Toxicological Assessment of Its Oxidation Products. *Chemosphere*, 52(7), 1225–1232. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00331-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00331-X)
- Wang, S., Lu, A., & Zhang, L. (2016). Recent Advances in Regenerated Cellulose Materials. *Prog. Polym. Sci.*, 53, 169–206. <https://doi.org/10.1016/j.proppolymsci.2015.07.003>
- Yanovska, E., Savchenko, I., Vretik, L., & Kychkyruk, O. (2023). Polymer-inorganic nanocomposites based on silicas and natural minerals of Ukraine for the purification of wastewater from toxic metal ions. Publishing and Polygraphic center "Kyiv University" [in Ukrainian].
- Yanovska, E., Savchenko, I., & Kychkyruk, O. (2022). Comparison of sorption properties towards toxic metal ions of organomineral composites based on vermiculite with *in situ* immobilized and adsorbed poly [8-oxyquinoline methacrylate]. *Chemistry, physics and surface technology*, 13, 289–300 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/http13.03.289>
- Yanovska, E., Savchenko, I., Sternik, D., & Kychkyruk, O. (2023). Adsorption properties of natural Ukrainian saponite clay with adsorbed poly [8-hydroxyquinoline methacrylate] to Pb(II), Cu(II) and Fe(III) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 750, 69–79. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073038>
- Ye, Z., Yin, X., Chen, L., He, X., Lin, Z., Liu, C., Ning, S., Wang, X., & Wei, Y. (2019). An Integrated Process for Removal and Recovery of Cr(VI) from Electroplating Wastewater by Ion Exchange and Reduction-Precipitation Based on a Silica-Supported Pyridine Resin. *J. Cleaner Prod.* 2019, 236, 117631. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117631>
- Zhuang, L., Li, Q., Chen, J., Ma, B., & Chen, S. (2014). Carbothermal Preparation of Porous Carbon-Encapsulated Iron Composite for the Removal of Trace Hexavalent Chromium. *Chem. Eng. J.*, 253, 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.038>
- Zinadini, S., Zinatizadeh, A. A., Rahimi, M., Vatanpour, V., Zangeneh, H., & Beygzadeh, M. (2014). Novel High Flux Antifouling Nanofiltration Membranes for Dye Removal Containing Carboxymethyl Chitosan Coated Fe₃O₄ Nanoparticles. *Desalination*, 349, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.07.007>

Отримано редакцією журналу / Received: 06.01.25
Прорецензовано / Revised: 03.02.25
Схвалено до друку / Accepted: 17.02.25

Elina YANOVSKA, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0001-8674-7874
e-mail: e.yanovska@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Irina SAVCHENKO, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0002-2269-4280
e-mail: irassavchenko@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Mariya ANTONETS, Student
e-mail: masha.antonets@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

A NEW POLYMER-INORGANIC MATERIAL BASED ON SILICA GEL WITH ADSORBED COPOLYMER OF 8-METHACRYLOXYQUINOLINE-5-SULFONIC ACID AND METHYL METHACRYLATE: SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES OF Cu(II), Cd(II) AND Pb(II) IONS

Background. As a result of active hostilities during the Russian-Ukrainian war, the territory of Ukraine is polluted with a huge amount of toxic metals. Therefore, the problem of cleaning them, in particular water bodies, will be of critical importance for the preservation of ecosystems and the national security of our country for a long time to come. Adsorption is one of the most economically attractive and environmentally friendly ways to remove various pollutants from wastewater, and polymer-inorganic adsorbents are widely used in the processes of wastewater purification from dyes and toxic metal ions. In order to increase their effectiveness in relation to the excess amount of toxic metal ions on the surface of porous inorganic matrices, it is advisable to fix polymers that have in their composition groups that are active in complex formation processes as ligands. This work is devoted to the synthesis of a polymer-inorganic composite material based on silica gel with an adsorbed copolymer of 8-methacryloxyquinoline-5-sulfonic acid with methyl methacrylate, to the study of its physicochemical and sorption properties with respect to Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions.

Methods. The fact of copolymer immobilization on the saponite surface was confirmed by comparative analysis of IR spectra and thermograms of the synthesized composite and the original silica gel. Based on the results of thermogravimetric analysis, the stages of thermal destruction of the fixed copolymer were established and the mass fraction of the immobilized copolymer in the synthesized composite was calculated. Using thermogravimetric analysis combined with IR spectroscopy, assumptions were made about the composition of the thermal degradation products of the adsorbed copolymer. Changes in the parameters of the silica gel surface after modification with the selected copolymer were determined using the low-temperature nitrogen adsorption-desorption method. The geometric shape of the location of the copolymer on the surface of silica gel was investigated using scanning electron microscopy. The study of the sorption activity of the synthesized composite with respect to Cu(II), Pb(II), and Cd(II) ions was carried out in the static mode of sorption from nitrate solutions without the addition of buffer solutions.

Results. According to the results of thermogravimetric analysis, there was the mass fraction of the immobilized copolymer in the synthesized composite was calculated, which is 20.0 ± 0.5 wt.%. Based on the analysis of scanning electron microscopy photographs of the surface of the synthesized composite, it can be stated that the immobilized copolymer covers most of the silica gel surface with a thin film. It was established that the sorption capacity of the synthesized composite increases by 3.8 times for Cu(II) ions, more than 3 times for Cd(II) ions, and almost ten times for Pb(II) ions compared to the original silica gel.

Conclusions. As a result of adsorption of the previously synthesized copolymer of 8-methacryloxyquinoline-5-sulfonic acid with methyl methacrylate on the surface of mesoporous silica gel, a new polymer-inorganic composite material was obtained. Changes in the values of specific surface area, average diameter and pore volume, obtained by computer processing of low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherm data by various methods, indicate that the modification of the silica gel surface with this copolymer does not affect its surface structure, but only reduces its porosity. It was found that the replacement of nitro and azo groups in the composition of the adsorbed copolymer with sulfo groups leads to an improvement in the sorption properties for Cd(II) ions, but to a deterioration in relation to Cu(II) ions.

Keywords: adsorption, copolymer, composite, sorption capacity.

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

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

УДК 678.742.046:541.14

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).2](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).2)Валерій ГОРДІЄНКО, д-р хім. наук, проф.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, УкраїнаНаталія ШАРКІНА, канд. хім. наук
e-mail: nosha@email.ua
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ВПЛИВ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ КАРБІДІВ (Si, Ti, Mo) НА МОЛЕКУЛЯРНУ, НАДМОЛЕКУЛЯРНУ СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНУ

Вступ. Дослідження молекулярної, надмолекулярної структури та фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів, отриманих сумісним диспергуванням лінійного поліетилену і дисперсних карбідів силіцію, титану та молібдену на ексцентрикному вібротолі. Встановлення кореляції між структурою, твердістю і теплостійкістю композиційних матеріалів.

Методи. Сумісне диспергування ПЕ та карбідів силіцію, титану й молібдену дозволяє змінити молекулярну і кристалічну структури типового термопластичного полімеру в напрямі, необхідному для збільшення фізико-механічних характеристик композиційних матеріалів. Максимальне збільшення твердості на 33 МПа і теплостійкості на 31 К спостерігається з уведенням у полімер 7 об. % SiC-д.

Результати. Первинним фактором, що визначає збільшення твердості і теплостійкості термопластичних композитів, є утворення хімічних зв'язків між компонентами системи: макромолекули полімера – високодисперсні карбіди. Такі зв'язки виникають під впливом механохімічного впливу при вібропомолі добавок карбідів з ПЕ та введенні їх у розплав полімера. У зв'язку з цим кристалізація хімічно прищеплених макромолекул ініціюється за більш високої температури, ніж у вихідному ПЕ й закінчується утворенням більш досконалої кристалічної структури полімеру. Водночас утворюються також міжмолекулярні зшивки і просторова сітка в ПЕ.

Висновки. Перетворення у структурі термопласта, що кристалізується, супроводжуються збільшенням твердості і теплостійкості композиційних матеріалів.

Ключові слова: концентрація добавок, кількість прищепленого полімеру, вміст гель-фракції, ступінь кристалічності, фізико-механічні властивості.

Вступ

Одним з найбільш перспективних аспектів механохімічного впливу на термопластичні матеріали, що містять добавки неорганічної природи варто вважати модифікування структури та властивостей отриманих композиційних матеріалів (Gholami et al, 2018; Mohamed et al, 2019; Kashyap et al, 2021; Wang et al, 2023). Найбільш ефективно таке модифікування відбувається під час вальцювання та вібропомолу термопластичних систем (Chavarria et al, 2020; Li et al, 2007; Tjong et al, 2004).

Раніше було встановлено, що під час вібраційного подрібнення деяких неорганічних речовин у присутності ряду мономерів відбувається їхня полімеризація. Водночас здійснюється хімічне щеплення макромолекул на поверхні дисперсійних часточок неорганічних субстратів. Така взаємодія можлива внаслідок утворення макрорадикалів під час механічної деструкції компонентів системи: полімер-неорганічна добавка. Показано, що за сумісного диспергування поліетилену із сажею методом вібропомолу можлива кополімеризація цих компонентів з утворенням більш еластичних продуктів порівняно з механічною сумішшю поліетилену і сажі (Гордієнко, & Ковалева, 2017; Gordienko et al, 2017).

У цій роботі досліджений вплив сумісного диспергування лінійного поліетилену і високодисперсних карбідів на структуру (на різних рівнях її організації) і фізико-механічні властивості отриманих термопластичних матеріалів.

Методи

Об'єктом дослідження є порошкоподібний поліетилен (ПЕ) високої щільності (середньов'язкісна молекулярна маса $9,5 \times 10^4$, ступінь кристалічності 54 %). Як добавки використовували дисперсні карбіди силіцію, титану та молібдену (розмір часточок 3–10 мкм, питома поверхня < 20 м²/г). Для порівняння також використовувався нанорозмірний карбід силіцію, який найбільш ефективно впливає на структуру та властивості лінійного поліетилену.

Сумісне диспергування ПЕ й усіх вказаних карбідів робили в лабораторному ексцентричному вібротолі за

кімнатної температури. Добавки карбідів у ПЕ складали 0,2–7,0 об. %.

З композицій, одержаних сумісним диспергуванням і гомогенізацією розплаву полімера з добавками карбідів у платографі Брабендера (40 хв за 453 К), методом гарячого пресування (тиск 35 МПа за температури 443 К протягом 20 хв) виготовляли зразки товщиною $1 \pm 0,05$ мм і $3 \pm 0,1$ мм. Так само обробляли полімер, що не має добавок карбідів. Визначення вмісту гель-фракції (зшитих макромолекул) і кількості прищепленого полімеру на часточках карбідів проводили шляхом екстракції незв'язаних макромолекул ПЕ та вільних часточок карбідів киплячим толуолом до сталої ваги залишку. Рентгенографічне дослідження кристалічної структури зразків ПЕ (ступінь кристалічності та висота складок кристалітів) здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3.

Як фізико-механічні властивості композицій ПЕ з карбідами визначали твердість за Брінеллем і теплостійкість за Віка з навантаженням 1 кг на індентор площиною 1 мм² і швидкістю нагрівання 2 К/хв. Для розрахунку фізико-механічних характеристик композицій ПЕ використовували значення сім паралельних зразків.

Результати

Вплив добавок дисперсних карбідів на молекулярну структуру ПЕ можна встановити за кількістю прищепленого полімеру на часточках добавок і вмісту гель-фракції в композиціях, що не піддавалися і піддавалися сумісному диспергуванню компонентів. Для композицій ПЕ, що містять вихідні дисперсні карбіди (SiC-д, TiC-д, MoC-д) і не піддавалися сумісному диспергуванню з полімером, кількість прищеплених макромолекул ПЕ і вміст гель-фракції доволі незначний – 2–5 %. Водночас, після сумісного диспергування ПЕ і вихідних дисперсних карбідів Si, Ti, Mo спостерігається ефективне щеплення макромолекул полімеру до поверхні часточок карбідів за рахунок заміни іона водню у ПЕ на іон відповідного металу карбиду й утворення просторової сітки, що обумовлює гель-фракцію в композиційних матеріалах (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив концентрації добавок (φ) карбідів Si, Ti, Mo на кількість прищепленого полімера (P) і вміст гель-фракції (G) у композиціях після сумісного диспергування компонентів

φ, %	P, %				G, %			
	SiC-н	SiC-д	TiC-д	MoC-д	SiC-н	SiC-д	TiC-д	MoC-д
0,2	7	5	3	3	5	4	2	2
0,5	12	14	13	12	10	12	11	10
1,0	18	20	19	18	14	16	14	12
3,0	22	25	23	21	18	21	18	17
5,0	28	30	28	26	23	25	23	21
7,0	35	36	34	33	28	31	30	28

Відхилення від стандартних значень P і G становить ±1 %

Після спалювання гель-фракції за температури 873 K встановлено, що кількість прищепленого полімеру збільшується зі збільшенням концентрації нанорозмірних карбідів, досягаючи 33–36 % залежно від їхньої природи, при 7 % вмісті добавок. Подібна тенденція спостерігається із вмістом гель-фракції ПЕ в цих композиціях. Причому, вміст гель-фракції ПЕ в усіх випадках нижче, ніж кількість прищепленого полімеру на часточках карбідів, а ефективність цих процесів має тенденцію до зниження у ряду: SiC-д > TiC-д > MoC-д.

Максимальні значення прищепленого полімеру й гель-фракції (P = 36 %, G = 31 %) спостерігається для ПЕ, що містить 7 об.% дисперсного SiC-д. Такі значення прищепленого полімеру та вміст гель-фракції не досягають навіть під час додавання в ПЕ такої самої кількості нанорозмірного карбиду силіцію. Окрім того, сумісне диспергування ПЕ з нанорозмірним карбідом силіцію (SiC-н) також показує більш низькі значення P і G в інтервалі концентрацій добавки 0,5–7,0 % порівняно з цими параметрами композицій після сумісного диспергування систем:

ПЕ – дисперсний SiC-д. такі зміни в молекулярній структурі композицій ПЕ, що містять карбіди, у процесі сумісного диспергування компонентів може обумовлюватись утворенням більш маленьких, впритул до нанорозмірних, часточок карбідів, які мають свіжоутворену поверхню. Вочевидь, під час сумісного вібропомолу ПЕ з карбідами вище температури склоутворення та нижче температури плавлення полімеру, відбувається хімічне щеплення макромолекул на свіжій поверхні часточок карбідів. Цей ефект може посилюватися у процесі подальшого термомеханічного впливу в розплаві ПЕ з утворенням просторової сітки полімеру, що містить хімічно прищеплені часточки карбідів.

Було зроблено припущення, що кристалізація лінійного ПЕ може початися з макромолекул, хімічно зв'язаних з поверхнею твердих дисперсних часточок. Це припущення доведено при кристалізації лінійного ПЕ з нанорозмірними часточками карбідів силіцію. У цій роботі вплив сумісного диспергування полімера і карбідів на параметри кристалічної структури ПЕ наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Вплив концентрації добавок (φ) карбідів на параметри кристалічної структури ПЕ: чисельник – без сумісного диспергування компонентів, знаменник – після сумісного диспергування компонентів

Параметри структури	Добавка	φ, %						
		0	0,2	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0
K, %	SiC-н	54	58	65	64	63	62	61
		54	58	66	66	65	63	62
	SiC-д	54	56	56	56	54	54	52
		54	60	66	68	66	64	64
	TiC-д	54	55	55	56	54	53	52
		54	58	65	67	65	63	63
	MoC-д	54	54	54	54	53	52	52
		54	56	63	65	63	61	60
L ₀₀₂ , нм	SiC-н	20,0	23,5	24,0	23,0	23,0	22,5	22,0
		20,0	23,0	24,0	24,0	24,0	23,0	23,0
	SiC-д	20,0	20,0	20,5	21,0	20,5	20,5	20,0
		20,0	21,0	22,0	24,5	23,0	23,0	22,0
	TiC-д	20,0	20,0	20,0	20,5	20,0	20,0	19,5
		20,0	21,0	22,0	23,0	22,5	22,0	21,5
	MoC-д	20,0	20,0	20,0	20,5	20,0	19,5	19,0
		20,0	21,0	22,0	22,5	22,0	21,5	21,0

Примітки: φ – концентрація добавок, K – ступінь кристалічності, L₀₀₂ – висота складки кристалітів

Довірчий інтервал для K і L₀₀₂ становить ±1 %

Як можна побачити, сумісне диспергування ПЕ, що містить SiC-н, мало впливає на параметри кристалічної структури полімера. В обох випадках для систем ПЕ – SiC-н ступінь кристалічності і висота складки кристалітів полімера збільшують свої значення в ділянці концентрацій добавки карбіда 0,5–1,0 об.% найбільш ефективно, а зі збільшенням вмісту SiC-н до 7 об.% зазначені параметри трохи знижуються, не доходячи до значення вихідного полімеру. Практично SiC-н у диспергованому й недиспергованому з ПЕ вигляді виступає структурно-активним наповнювачем. Вихідні дисперсні карбіди Si, Ti, Mo не є такими наповнювачами.

Водночас, під час кристалізації полімеру у присутності добавок карбідів силіцію, титану та молібдену, диспергованих з ПЕ, відбувається одночасне збільшення ступеня кристалічності полімера та висоти складки його кристалітів. Найбільш ефективне збільшення параметрів кристалічної структури ПЕ спостерігається при вмісті 1,0 об.% добавок карбідів у полімері. Збільшення вмісту карбідів знижує ефективність впливу цих часточок на кристалічну структуру ПЕ. За ефективністю впливу на кристалічну структуру поліетилену, дисперговані з полімером карбіди розподіляються в такій послідовності: SiC-д > TiC-д > MoC-д, що корелює зі ступенем щеплення макромолекул ПЕ на поверхні часточок добавок і

вмістом гель-фракції полімеру (порівняйте табл. 1 і 2). Так, максимальне збільшення ступеня кристалічності (на 14 %) і висоти складки кристалітів (на 4,5 нм) має місце у зразках ПЕ, що містять 1,0 об.% диспергованого SiC-д. Вочевидь, дія часточок карбідів, як ініціаторів кристалізації ПЕ, реалізується лише у випадку хімічного щеплення макромолекул на поверхні часточок добавок. Ініціатори кристалізації сприяють утворенню більш термодинамічно рівноважної й довшої кристалічної структури полімеру. Варто також врахувати, що дисперговані часточки карбідів можуть бути співмірні з висотою складки кристалітів ПЕ. Це значною мірою повинно впливати на кінетику і термодинаміку кристалізації полімеру та його надмолекулярну структуру. Збільшення в полімері вмісту гель-фракції (зшитих макромолекул), що локалізуються в аморфних ділянках ПЕ, повинно ускладнювати кристалізацію термопластичного матеріалу, що і спостерігається зі збільшенням концентрації карбідів у полімері

(табл. 1, 2). Порівнюючи дані табл. 2 і результати інших робіт, можна побачити, що дисперговані з ПЕ карбіди Si, Ti, Mo не поступаються за ефективністю модифікації кристалічної структури полімеру порівняно з нанорозмірними часточками тих самих карбідів.

Зміна молекулярної та кристалічної структури ПЕ, які відбулися під час сумісного диспергування полімеру з карбідами, знайшли своє відображення у зміні твердості та теплостійкості термопластичних матеріалів (рис. 1). Твердість термопластичних матеріалів із вмістом карбідів до 1,0 об.% різко збільшується, в особливості для SiC – на 26–28 МПа, що обумовлено більш високими параметрами кристалічної структури ПЕ (табл. 2). Подальше збільшення вмісту карбідів у полімері до 7 об.% збільшує значення твердості термопластичних матеріалів менш значне – на 7–8 МПа, незважаючи на деяке зниження параметрів кристалічної структури ПЕ (табл. 2).

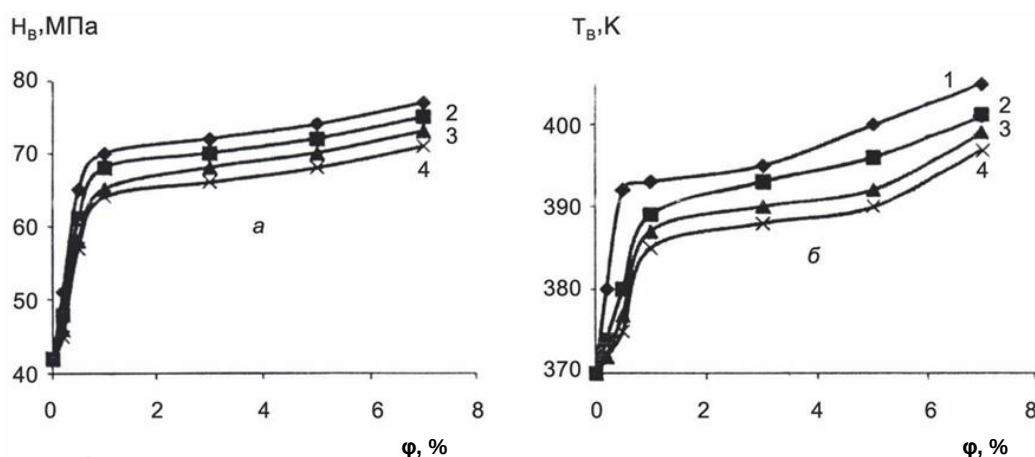


Рис. 1. Залежність твердості за Брінеллем H_B (а) і теплостійкості за Віка T_B (б) матеріалів від вмісту (ϕ) карбідів: SiC-н (1), SiC-д (2), TiC-д (3), MoC-д (4)

Такий ефект найвірогідніше пов'язаний з тим, що зі збільшенням вмісту карбідів у полімері, у збільшенні твердості композиційних матеріалів дається взнаки наявність зшитих макромолекул, хімічно прищеплених на поверхні високодисперсних часточок, які концентруються, у більшості випадків, в аморфних ділянках термопласта, що кристалізується. Цей внесок у збільшення твердості термопластичних матеріалів виявляється більш значущим, ніж деяке зниження параметрів кристалічної структури ПЕ, так як пов'язаний з армуючим впливом аморфних ділянок полімерів, що кристалізуються.

Зміна теплостійкості термопластичних матеріалів залежно від вмісту карбідів має характер схожий на зміну твердості цих матеріалів (рис. 1). Найбільш ефективно на збільшення температури розм'якшення ПЕ впливає карбід силіцію: додавання 1,0 об.% SiC збільшує теплостійкість на 19–23 К, а в діапазоні 1,0–7,0 об.% лише на 12 К. Збільшення теплостійкості лінійного поліетилену з додаванням досліджуваних високодисперсних карбідів, в основному, корелює зі зміною молекулярної і кристалічної структури полімера.

Дискусія і висновки

З наведених вище даних бачимо, що сумісне диспергування ПЕ та карбідів силіцію, титану й молібдену дозволяє змінити молекулярну та кристалічну структури типового термопластичного полімеру в напрямі, необхідному для збільшення фізико-механічних характеристик композиційних матеріалів. Максимальне збільшення твердості на 33 МПа і теплостійкості на 31 К спостерігається із введенням у полімер 7 об.% SiC-д. Первинним

фактором, що визначає збільшення твердості і теплостійкості термопластичних композитів, є утворення хімічних зв'язків між компонентами системи: макромолекули полімеру – високодисперсні карбіди. Такі зв'язки виникають під впливом механохімічного впливу під час вібропомолу добавок карбідів з ПЕ та введенні їх у розплав полімеру. У зв'язку з цим кристалізація хімічно прищеплених макромолекул ініціюється за більш високої температури, ніж у вихідному ПЕ й закінчується утворенням більш досконалої кристалічної структури полімеру. Водночас утворюються також міжмолекулярні зшивки та просторова сітка в ПЕ. Такі перетворення у структурі термопласта, що кристалізується, супроводжуються збільшенням твердості й теплостійкості композиційних матеріалів. Детальний порівняльний аналіз цієї роботи й тих, що опубліковані раніше, свідчить про те, що одержання композиційних матеріалів на основі термопластів методом сумісного диспергування компонентів переважно, ніж шляхом безпосереднього введення в розплав полімерів нанорозмірних добавок неорганічної природи.

Результати цієї роботи варто використовувати під час одержання полімерних композитів на основі термопластів, що кристалізуються, для підвищення їхніх фізико-механічних характеристик. Можна передбачити, що найбільш ефективною зміною структури термопластичних матеріалів під час сумісного диспергування компонентів буде утворення "монолітних композитів", що базуються на утворенні своєрідних "мінерально-органічних кополімерів". Такі матеріали повинні мати унікальні властивості внаслідок структурної, термодинамічної та

кінетичної активностей високодисперсних добавок неорганічної природи в полімерах, що кристалізуються (Гордієнко, & Ковалева, 2017; Gordienko et al, 2017).

Досліджена молекулярна, надмолекулярна структура та фізико-механічні властивості композиційних матеріалів, що одержані сумісним диспергуванням лінійного ПЕ й дисперсних карбідів силіцію, титану та молібдену на ексцентриковому вібротолі. Встановлена кореляція між структурою, твердістю та теплостійкістю композиційних матеріалів.

Внесок авторів: Гордієнко Валерій – методологія, формальний аналіз, написання (оригінальна чернетка), валідація даних; Шаркіна Наталія – концептуалізація, формальний аналіз, написання (перегляд і редагування).

Подяки. Автори висловлюють подяку акад. Ліпатову Ю.С. та проф. Соломку В.П., робота яких надихнула авторів на проведення цих досліджень.

Джерела фінансування. Це дослідження не отримало гранту від установ у публічному, комерційному або некомерційному секторах.

Список використаних джерел

- Гордієнко, В. П., & Ковалева, Г. Н. (2017). *Пластичні маси*, 1–2, 40–43.
- Chavarria, F. J., Rangel-Mendez, J. R., Aguilar-Vega, M. J., & Monroy-Gómez, J. M. (2020). *Mechanical and thermal properties of high-density polyethylene/titanium carbide (HDPE/TiC) nanocomposites*. *Composites Part B: Engineering*, 185, 107739. <http://doi:10.1016/j.compositesb.2020.107739>
- Gholami, H., & Garmabi, H. (2018). Structure and thermo-mechanical properties of polyethylene/silicon carbide nanocomposites prepared by melt blending. *Polymer Engineering & Science*, 58(3), 405–412. <http://doi:10.1002/pen.24584>
- Gordienko, V., & Kasperskyi, A. (2017). The structure and thermomechanical analysis of thermoplastic systems: polyethylene – nanosized carbides, *Taylor and Francis, Engineering Studies*, 9, 3(2), 457–461.
- Kashyap, S., & Gadhamshetty, V. (2021). Effect of molybdenum disulfide and carbide on the physical and mechanical properties of polyethylene composites. *Journal of Materials Science*, 56(18), 11130–11142. <http://doi:10.1007/s10853-021-06041-3>
- Li, C., & Zhang, D. (2007). Effect of nano-SiC particles on the crystallization and melting behaviors of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Materials Letters*, 61(2), 522–525. <http://doi:10.1016/j.matlet.2006.05.021>

Valery GORDIENKO, DSc (Chem.), Prof.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Nataliia SHARKINA, PhD (Chem.), Senior Researcher
e-mail: nosha@email.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

INFLUENCE OF HIGHLY DISPERSED CARBIDES (Si, Ti, Mo) ON THE MOLECULAR, SUPRAMOLECULAR STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYETHYLENE

Background. The molecular, supramolecular structure and physical-mechanical properties of composite materials obtained by dispersing the combined linear polyethylene and particulate silicon carbide, titanium and molybdenum exscentric vibrating mill. The correlation between the structure, hardness and heat resistance of composite materials.

Methods. Co-dispersion of polyethylene and silicon, titanium, and molybdenum carbides allows changing the molecular and crystal structures of a typical thermoplastic polymer in the direction necessary to increase the physical and mechanical characteristics of composite materials. The maximum increase in hardness by 33 MPa and heat resistance by 31 K is observed when 7 vol.% SiC-d is introduced into the polymer.

Results. The primary factor determining the increase in hardness and heat resistance of thermoplastic composites is the formation of chemical bonds between the components of the system: polymer macromolecules — highly dispersed carbides. Such bonds arise under the influence of mechanochemical effects during vibration grinding of carbide additives from PE and their introduction into the polymer melt. In connection with that, the crystallization of chemically grafted macromolecules is initiated at a higher temperature than in the original PE and ends with the formation of a more perfect crystalline structure of the polymer. At the same time, intermolecular crosslinks and a spatial network in PE are also formed.

Conclusions. Such transformations in the structure of the crystallized thermoplastic are accompanied by an increase in the hardness and heat resistance of the composite materials.

Keywords: Concentration of additives, amount of grafted polymer, gel fraction content, degree of crystallinity, physical and mechanical properties.

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

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

Mohamed, N. F., El-Nemr, F. A., & Tawfik, M. E. (2019). Impact of nano-titanium carbide (TiC) on the structural, thermal, and mechanical behavior of low-density polyethylene (LDPE). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 25(2), E359–E367. <http://doi:10.1002/vnl.21666>

Tjong, S. C., & Ma, Z. Y. (2004). Microstructural and mechanical characteristics of materials based on titanium carbide reinforced polymer composites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 45(1–2), 1–35. <http://doi:10.1016/j.mser.2004.03.001>

Wang, X., & Zeng, S. (2023). Enhanced wear resistance and mechanical properties of high-density polyethylene composites reinforced by molybdenum carbide (Mo₂C) nanoparticles. *Wear*, 520, 204683. <http://doi:10.1016/j.wear.2023.204683>

References

- Chavarria, F. J., Rangel-Mendez, J. R., Aguilar-Vega, M. J., & Monroy-Gómez, J. M. (2020). *Mechanical and thermal properties of high-density polyethylene/titanium carbide (HDPE/TiC) nanocomposites*. *Composites Part B: Engineering*, 185, 107739. <http://doi:10.1016/j.compositesb.2020.107739>
- Gholami, H., & Garmabi, H. (2018). Structure and thermo-mechanical properties of polyethylene/silicon carbide nanocomposites prepared by melt blending. *Polymer Engineering & Science*, 58(3), 405–412. <http://doi:10.1002/pen.24584>
- Gordienko V., & Kovaleva G. (2017). *Plastics*, 1–2, 40–43.
- Gordienko V., & Kasperskyi A. (2017). The structure and thermomechanical analysis of thermoplastic systems: polyethylene – nanosized carbides. *Taylor and Francis, Engineering Studies*, 9, 3(2), 457–461.
- Kashyap, S., & Gadhamshetty, V. (2021). Effect of molybdenum disulfide and carbide on the physical and mechanical properties of polyethylene composites. *Journal of Materials Science*, 56(18), 11130–11142. <http://doi:10.1007/s10853-021-06041-3>
- Li, C., & Zhang, D. (2007). Effect of nano-SiC particles on the crystallization and melting behaviors of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Materials Letters*, 61(2), 522–525. <http://doi:10.1016/j.matlet.2006.05.021>
- Mohamed, N. F., El-Nemr, F. A., & Tawfik, M. E. (2019). Impact of nano-titanium carbide (TiC) on the structural, thermal, and mechanical behavior of low-density polyethylene (LDPE). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 25(2), E359–E367. <http://doi:10.1002/vnl.21666>
- Tjong, S. C., & Ma, Z. Y. (2004). Microstructural and mechanical characteristics of materials based on titanium carbide reinforced polymer composites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 45(1–2), 1–35. <http://doi:10.1016/j.mser.2004.03.001>
- Wang, X., & Zeng, S. (2023). Enhanced wear resistance and mechanical properties of high-density polyethylene composites reinforced by molybdenum carbide (Mo₂C) nanoparticles. *Wear*, 520, 204683. <http://doi:10.1016/j.wear.2023.204683>

Отримано редакцією журналу / Received: 14.01.25

Прорецензовано / Revised: 06.02.25

Схвалено до друку / Accepted: 19.02.25

УДК 678+541.64+544.4+66.095

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).3](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).3)

Антон МАРТИНЕС-ГАРСІЯ¹, асп.
ORCID ID: 0000-0002-6098-5046
e-mail: martynes1997@gmail.com

Даниїл ІСАЄВ¹, студ.
ORCID ID: 0009-0009-5436-0099
e-mail: danilisaev523@gmail.com

Наталія ЮХИМЕНКО¹, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0002-6736-9860
e-mail: yukhimenko_natali@knu.ua

Олексій КОЛЕНДО¹, д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0002-8137-317X
e-mail: akolendo@ukr.net

Кшиштоф ГОЛЕЦ², канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0002-7816-2785
e-mail: k.golec@urad.edu.pl

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
²Радомський університет імені Казимира Пуласького, Радом, Польща

ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ НА ОСНОВІ АЗОЛВІСНИХ ФЕНІЛМЕТАКРИЛАТІВ НА ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ПОЛІСТИРОЛУ

Вступ. У цьому дослідженні вивчено вплив 4-(1H-піразол-1-ілметил)фенілметакрилату (m1) і 4-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)фенілметакрилату (m2) на кінетику та параметри процесу термоокиснювальної деградації модифікованого ними полістиролу за допомогою динамічного термогравіметричного аналізу (ТГА).

Методи. Синтез полістиролу та модифікованих зразків проводили методом внутрішньоланцюгового легування додаванням 3 мол.% мономерних добавок до базового мономеру під час його радикальної термоініційованої полімеризації.

Результати. Поведінку термоокиснювальної деградації зразків модифікованого полістиролу було проаналізовано та порівняно з немодифікованим полістиролом, синтезованим за ідентичних умов. Порівняння мало на меті оцінити, як введення азолвісних фенілметакрилатів впливає на термічну стабільність полістиролу. Використовуючи кінетичну модель Коутса – Редферна, оброблено дані термогравіметричного аналізу та розраховано енергію активації (E_a), передекспоненціальний фактор (Z) і константу швидкості (k) деградації.

Висновки. Показано, що мономер m2 під час ковалентного введення в полімер може рекомендуватись для практичного застосування у процесі виготовлення термостабілізованого полістиролу.

Ключові слова: полістирол, азоли, фенілметакрилати, термоокиснювальна деструкція, термогравіметрія, кінетичні характеристики, енергія активації, термостабілізація.

Вступ

Стабілізація полімерів є високоефективною стратегією збереження трудових витрат, природних ресурсів та енергії (Jenkins, 1978). Серед різноманітних методів термостабілізації особливо виділяється внутрішньоланцюгове легування, яке передбачає введення невеликої кількості мономерної добавки до основного мономеру під час його полімеризації. Як результат основний полімер зберігає свої початкові фізико-механічні властивості, а добавки діють як високоефективні термо-, фото- та біостабілізатори або забезпечують синергійний ефект (Syromiatnikov et al., 1998). Такий підхід є ефективним, оскільки такі стабілізуючі добавки легко кополімеризуються зі стиरोлом і не "випотівають" під час переробки та використання, подовжуючи тим самим термін служби полімеру.

Ефективність мономерних стабілізаторів зумовлена ефектом "чужорідної ланки", який гальмує процес термоокиснювальної деструкції (Tilloev et al., 2022). Цей ефект особливо виражений у мономерах, що містять у своїх гетероциклічних структурах активні атоми нітрогену. Ці атоми відіграють вирішальну роль у розкладі гідропероксиду та пероксидних груп, що утворюються під час деградації, тим самим запобігаючи процесу ланцюгової деполімеризації (Tilloev et al., 2022). Оскільки точних експериментальних даних про ефективність стабілізатора в кожному конкретному випадку немає, емпіричний вибір

стабілізаторів залишається вирішальним. Серед потенційних кандидатів у термостабілізатори – мономери, що містять 1,3,4-триазольне або піразольне кільце, оскільки такі сполуки вже використовуються для захисту полімерів від дії світла та тепла. Так, заміщені N-фенілбензотриазоли широко використовуються у промисловості як термо- та фотостабілізатори. Показано, що модифікуючі ланки піразолу, пов'язані з ланцюгами ПВХ, підвищують фотостабільність останнього (Manal et al., 2024). Фрагмент 1,2,3-триазолу все більше визнається потужним негалогенованим антипіреном, що демонструє значні перспективи для промислового впровадження в найближчому майбутньому (Sykam et al., 2022). Розроблено нову групу ефективних антиоксидантів на основі піразолу, імідазолу та індолу (Schulz et al., 1976). Синтезовано азометинові комплекси на основі 4-аміноантипірину, які за даними ТГА, характеризуються високою стабільністю до 400 °C, тому автори пропонують ці сполуки як добавки для стабілізації та підвищення стійкості продуктів до термічного розкладання (Bushra et al., 2023). Синтезовано нові гетероциклічні сполуки, які поєднують 1,2,3-триазольний і 1,3,4-тіадіазольний цикли в одній молекулі, демонструючи помітну термічну стабільність (Nahi et al., 2019). Створено кополімери з 1,2,3-триазоловими кільцями, які демонструють підвищену термічну стабільність порівняно з багатьма комерційними кополімерними матеріалами (Najem, 2022). Встановлено, що введення

до ПЕВТ (поліетилен високого тиску) піразолвмісних добавок у кількості 0,05–0,10 мас. % збільшує термостабільність полімеру ефективніше, ніж промисловий термостабілізатор Тіоалкофен МБП (4,4'-тіобіс(3-метил-6-трет-бутилфенол)).

Тому, метою роботи було вивчити вплив добавок азолвмісних фенілметакрилатів на кінетику та на параметри процесу термоокиснювальної деструкції полістиролу.

Методи

4-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)фенол, >95% та 4-(1H-піразол-1-ілметил)фенол, >95 % були використані від Aldrich Chemical. Стандартні процедури дистиляції проводили для стирулу, етилацетату, триетиламіну та ДМФА безпосередньо перед використанням. 2,2-азобіс(ізобутиронітрил) (АІБН) перекристалізували з метанолу, а метакрилоїл хлорид перед використанням перегнали у вакуумі. Усі інші реагенти й розчинники були комерційно доступними та використовувалися в тому вигляді, у якому вони були отримані. Спектри ^1H -ЯМР записували для всіх сполук за допомогою спектрометра Mercury (Varian) 400 МГц, у розчинах DMSO-d_6 . Хімічні зсуви (δ) наведено у м.ч.; як внутрішній стандарт використовували тетраметилсилан (ТМС). Термогравіметричний аналіз (ТГА) і диференціальний термогравіметричний аналіз (ДТГА) проводили в атмосфері повітря за допо-

могою термоаналізатора Shimadzu DTG-60H. Зразки вагою 4–5 мг нагрівали від кімнатної температури до 600 °C зі швидкістю нагрівання 10°C/хв. Як стандарт для порівняння використовували $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Динамічний термогравіметричний аналіз використовувався для вивчення термоокиснювальної деструкції зразків полімерів в неізотермічному режимі. Для кожного зразка одночасно реєстрували втрату маси (криві ТГ) і швидкість втрати маси (криві ДТГ). Кількісні характеристики деградації, включаючи температури початку (T_i) і завершення (T_f) термоокиснювальної деградації, визначали шляхом проєктування на вісь температури точок перетину дотичних, проведених до гілок кривої ДТГ, розташованих до та після точки перегину.

Методика синтезу 4-(1H-піразол-1-ілметил)фенілметакрилату m1 (див. рис. 1). До 0,05 моль розчину 4-(1H-піразол-1-ілметил)фенолу, розчиненого в 10 % розчині лугу, додають по краплях 0,13 моль метакрилоїлхлориду у присутності феноліазину як інгібітора радикальної полімеризації. Розчин інтенсивно перемішують протягом 4 год за 0–10 °C. Осад, що утворився, фільтрують, промивають водою до нейтральної реакції та сушать на повітрі. Отриманий продукт перекристалізовують з водно-спиртової суміші. Отримують безбарвний мономер. Вихід 65 %.

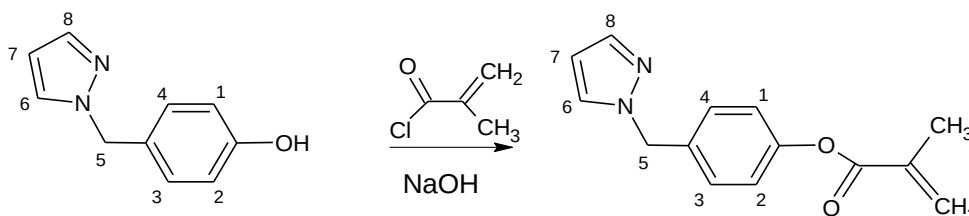


Рис. 1. Схема синтезу 4-(1H-піразол-1-ілметил)фенілметакрилату m1

Методика синтезу 4-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)фенілметилакрилату m2 (див. рис. 2). За інтенсивного перемішування охолоджений (0–5 °C) розчин 0,05 моль параамінофенілтриазолу у 60 мл тетрагідрофурану змішують з 0,1 моль триетиламіну. Потім по краплях додають 0,15 моль метакрилоїлхлориду і суміш перемішують

протягом 4 год. Утворений осад гідрохлориду триетиламіну відфільтровують, а розчинник видаляють під вакуумом. Осад очищують перекристалізацією з метилтрет-бутилового етеру. Безбарвний мономер сушать на повітрі. Вихід 75 %.

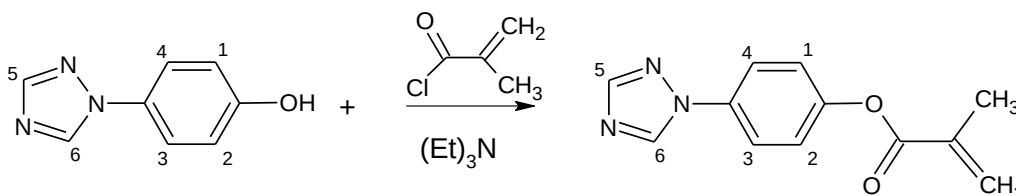


Рис. 2. Схема синтезу 4-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)фенілметилакрилату m2

Загальна методика синтезу полістиролу ПС і його модифікованих зразків ПС-m1 і ПС-m2 (див. рис. 3). Полістирол і його модифіковані зразки синтезують методом радикальної термоініційованої полімеризації. Свіжодистильований стирол (0,035 моль) додають до 60 мл етилацетату. Для модифікованих зразків також додають 3 мол. % метакрилату m1 або m2. Потім як ініціатор вводять 1 мас. %

від загальної маси мономерів АІБН і розчин нагрівають зі зворотним холодильником протягом 15 год. Далі реакційну суміш упарюють до 20 мл, охолоджують і осаджують у 100 мл етанолу. Полімер фільтрують, двічі переосаджують з етилацетату в етанол і сушать до постійної маси у вакуумі за 50 °C. Вихід становить 12–14 %.

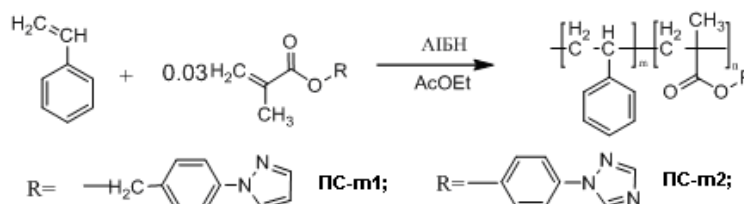


Рис. 3. Схема синтезу полістиролу та його модифікованих зразків ПС-m1 і ПС-m2

Результати

Із використанням наведених у попередньому розділі методик було синтезовано фенілметакрилати, характеристики яких наведено нижче.

4-(1H-піразол-1-ілметил)фенілметакрилат (m1). Вихід 65 %. Безбарвний мономер. ¹H-ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆), δ, ppm: 7.71(1H, d, H8), 7.41(1H, d, H6), 7.08 (d, J = 8 Hz, 2H, H3, H4), 6.72 (d, J = 8 Hz, 2H, H1, H2), 6.21 (1H, m, H7), 5.83 (1H, s, trans = CH₂), 5.49 (1H, s, cis = CH₂), 5.16 (2H, s, CH₂), 2.03 (3H, s, CH₃).

4-(1H-1,2,4-тріазол-1-іл)фенілметилакрилат (m2). Вихід 75 %. Безбарвний мономер. ¹H-ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆), δ, ppm: 9.27 (s, 1H, H6), 8.23 (s, 1H, H5), 7.88 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H3, H4), 7.36 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H1, H2), 6.30 (1H, s, trans = CH₂), 5.92 (1H, s, cis = CH₂), 2.01 (3H, s, CH₃).

Для більш поглибленого аналізу результатів ТГ/ДТГ розраховано формальні кінетичні параметри для різних стадій процесу деградації: передекспоненціальний фактор (Z) і константу швидкості (K).

Для визначення порядку реакції й розрахунку ефективних кінетичних параметрів отримані дані оброблено за допомогою рівняння Коутса – Редферна (Coats, & Redfern, 1964):

$$\ln \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \ln \frac{ZR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT}, \quad (1)$$

де α – масова частка зразка, що розклався за час t, β – швидкість нагрівання (°C*с⁻¹), n – кінетичний порядок процесу, E – енергія активації (Дж*моль⁻¹), Z – передекспоненціальний фактор у рівнянні Арреніуса (с⁻¹), R – універсальна газова стала (Дж*моль⁻¹*К⁻¹), T – абсолютна температура (K).

Залежність $\ln[1-(1-\alpha)^{1-n}]/T^2(1-n)$ від 1/T за правильного вибору n має виглядати як пряма лінія, кут нахилу якої визначається як -E/R. Правильність вибору кінетичного порядку підтверджується максимальним значенням коефіцієнта детермінації R² для лінійної кореляції.

У графічному зображенні рівняння (1) для реакції першого порядку має такий вигляд:

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{ZR}{\beta E} - \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

де $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ лінійно залежить від 1/T.

Енергію активації визначають за нахилом отриманих прямих. Перетинання осі Y, задане лініями, дорівнює

$\ln(ZR/\beta E)$, звідки потім знаходять третій кінетичний параметр – передекспоненціальний фактор Z. Застосовність обраної моделі оцінюється за допомогою коефіцієнта детермінації R².

Четвертий кінетичний параметр – константу швидкості k процесу протягом термоокиснювальної деградації та за T = T_{max} – визначали за значеннями E та Z за рівнянням Арреніуса:

$$k = Z \cdot e^{-E/RT}. \quad (3)$$

Метою цієї роботи було дослідити термостабілізуючі ефекти азольмісних мономерів m1 і m2 під час їхнього ковалентного включення в полістирол шляхом радикальної термоініційованої кополімеризації зі стирилом. Синтез проводили кип'ятінням 3 % молярної кількості модифікаторів m1 або m2 відносно стиrolу разом з 1 % мас. АІБН як ініціатора в етилацетаті протягом 15 год (див. рис. 3). Вихід полімерів становив 12–14 %. Термоокиснювальну деструкцію модифікованих зразків полістиролу порівнювали з немодифікованим полістиролом, отриманим за ідентичних умов. Порівняння мало на меті оцінити, як введення модифікаторів вплинуло на термостійкість полістиролу. Попередні дослідження молекулярної маси зразків полістиролу, модифікованих імідофенілметакрилатами, показали, що ковалентне введення до 5 % добавок істотно не впливає на молекулярну масу, молекулярно-масовий розподіл і полідисперсність полістиролу (Nestorak et al., 2008).

Термоокиснювальну деструкцію зразків полістиролу вивчали дериватографічним методом. На рис. 1 наведено фрагменти кривих деградації ТГ (а) і ДТГ (б) полістиролу (ПС) та його модифікованих зразків – ПС-m1, ПС-m2, у атмосфері повітря. Термогравіметричні (ТГ) криві ілюструють втрату маси як функцію температури, дозволяючи спостерігати загальний процес термічної деградації зразків. Диференційні термогравіметричні (ДТГ) криві відображають швидкість втрати маси як функцію температури, виділяючи ключові точки розкладання для кожного зразка під впливом добавки. Відмінності, що спостерігаються на кривих ТГ і ДТГ для полістиролу і його модифікованих зразків, вказують на відмінності у їхній термічній стабільності через введення добавок. Ці варіації кількісно представлені характеристичними температурами термоокиснювальної деградації, які узагальнено в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристичні температури деградації зразків полістиролу (°C).
Δt – різниця між значеннями відповідних характеристичних температур для зразків, що містять добавку і немодифікований ПС. K – константа швидкості деградації за температури T_{10 %}

Зразок	T _i / T _f , °C	ΔT, °C	T _{10 %}	ΔT _{10 %}	T _{20 %}	ΔT _{20 %}	T _{50 %}	ΔT _{50 %}	T _{max}	ΔT _{max}	K*10 ⁴ , s ⁻¹
ПС	220–385	165	290	0	306	0	329	0	334	0	10,84
ПС-m2	220–405	185	294	4	306	0	330	1	325	–9	10,70
ПС-m1	220–424	204	304	14	325	19	359	30	367	33	7,64

Автори (Bourbigot et al., 2004) вказують, що немодифікований полістирол піддається двостадійному процесу деградації під впливом термоокиснювальних умов. На першій стадії термоокиснювальної деструкції між 220 °C і 445 °C, відбувається окиснення та деполімеризація полімеру (Karabets et al., 2016) та утворюється тимчасовий залишок, який згодом розкладається за більш високих температур (370 °C–580 °C), на другій стадії деградації. Авторі приписують утворення цього залишку ініціюванню деполімеризації киснем (Rose et al., 1996), що призводить до утворення пероксидів, які сприяють

розвитку залишку (Flynn, 2002). На кількість цього залишку може впливати використання термостабілізуючих добавок (Bourbigot et al., 2004). Двостадійна картина деградації спостерігається в усіх зразках полістиролу, що підтверджує вплив термоокиснювальних умов на процес деградації. Наші висновки узгоджуються зі спостереженнями, наведеними в (Bourbigot et al., 2004).

Для немодифікованого ПС, а також для ПС, модифікованого m2, кількість тимчасового залишку становить близько 4 %, а температура максимальної швидкості роз-

кладання 487 °C і 450 °C відповідно. Для ПС, модифікованого m1, кількість тимчасового залишку становить 5.5 % ($T_{\max} = 498$ °C).

Хоча добавки m1 і m2 не змінюють характер термоокиснювальної деструкції полістиролу, але по-різному впливають на характерні температури процесу (табл. 1). Початок деградації немодифікованого стирулу відбувається за 220 °C. Температура закінчення першої стадії деградації становить 385 °C, а максимальна швидкість

розкладання спостерігається за 334 °C. Для оцінювання термічної стійкості полістиролу зручним параметром є температура, що відповідає 10 % втрати маси ($T_{10\%}$), оскільки це критична характеристика для промислової переробки полістиролу і виробництва деяких виробів з нього. Знання $T_{10\%}$ допомагає виробникам визначати відповідні температури обробки, забезпечуючи цілісність матеріалу під час виготовлення продукту.

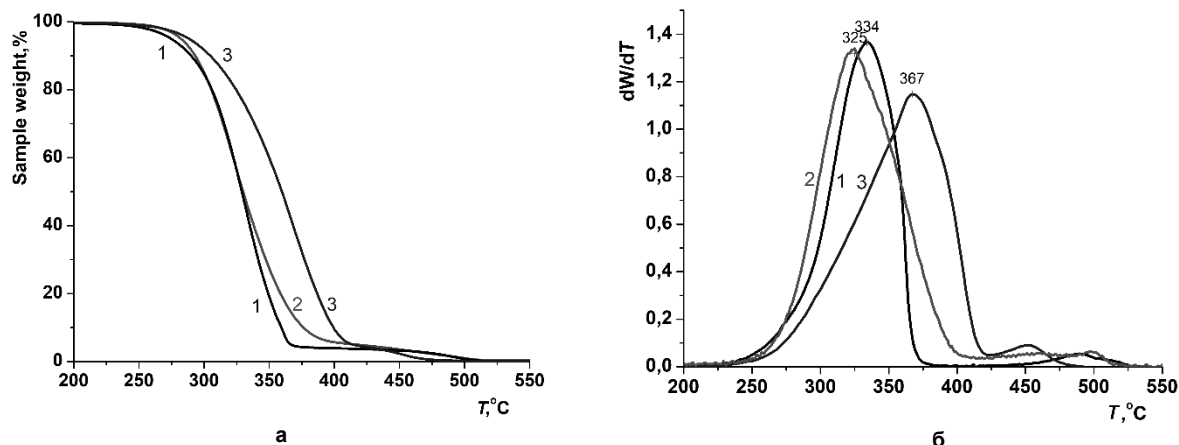


Рис. 4. Фрагменти термогравіметричної (а) та диференційної термогравіметричної (б) кривих деградації в атмосфері повітря для: 1 – ПС, 2 – ПС-m1 і 3 – ПС-m2

Як показано на рис. 4 і в табл. 1, усі зразки починають розкладатися за 220 °C. Серед модифікованих зразків ПС-m2 демонструє повільнішу початкову деградацію, що призводить до ширшого діапазону температур (204 °C) під час першої стадії деградації.

Температура, за якої модифікований зразок ПС-m1 втрачає 10 % своєї маси, перевищує $T_{10\%}$ немодифікованого зразка ПС на 4 °C (див. табл. 1). Температури втрати маси 20 % і 50 % зразку ПС-m1 та ПС збігаються та складають 306 °C та 330 °C відповідно. Якщо немодифікований ПС (рис. 1, б) досягає максимальної швидкості деградації ($T_{\max}$) за 334 °C, то зразок ПС-m1 досягає $T_{\max}$, за температури на 9 °C нижчої.

На відміну від ПС-m1, зразок ПС-m2 втрачає 10 % своєї маси за температури на 14 °C вищій, ніж зразок ПС, а температури втрати маси 20 % і 50 % перевищують такі для ПС на 19 °C та 30 °C і складають 325 °C та 359 °C, відповідно. Значення $T_{\max}$ для ПС-m2, становлять 367 °C, що перевищує значення для немодифікованого ПС на 33 °C.

Якщо до 15 % втрати маси температура деградації модифікованого зразку ПС-m1 трохи перевищує таку для немодифікованого зразка ПС, залишається однаковою до температури втрати 55 % маси, а далі, стає знов вищою, ніж для ПС до кінця першого етапу деградації, то втрата однакової маси зразком ПС-m1, порівняно з ПС, більша протягом усього процесу деградації. Така поведінка свідчить про те, що модифікатор m2 є інгібітором термоокиснювальної деградації полістиролу.

Більш детальне уявлення про вплив добавок m1 і m2 на термічну стабільність полістиролу забезпечується формальними кінетичними параметрами: енергією активації (E_a), передекспоненціальним фактором (Z) і константою швидкості (k) термоокиснювальної деградації (табл. 2 і рис. 6 і рис. 7). Ці параметри пропонують кількісну оцінку ефективності ковалентно введених стабілізуючих добавок і прогноз термостабільності та довговічності полімеру.

Порядок реакції визначався за допомогою рівняння Коутса – Редферна (рівняння 1), яке обчислює кінетичні параметри з термогравіметричних даних за однієї швидкості нагрівання шляхом підгонки порядку реакції. На рис. 2 представлено поведінку деградації зразка ПС для різних порядків реакції ($n = 0, 0.8, 1, 1.5$ і 2), нанесену на графік як $\ln\{[1-(1-\alpha)^{1-n}]/[T^2(1-n)]\}$ від $1000/T$. Найвищий лінійний коефіцієнт кореляції R^2 спостерігався для $n = 1$, підтверджуючи, що термоокиснювальна деградація полімерів відбувається за реакцією першого порядку.

Далі було визначено енергію активації (E_a), передекспоненціальний фактор (Z) і константу швидкості (k) за допомогою рівняння Коутса – Редферна для випадку, коли $n = 1$ (див. рівняння 2). Розраховані кінетичні параметри зведені в табл. 2.

На рис. 3 наведено ТГ-криві зразків полістиролу, побудовані за координатами з рівняння Коутса – Редферна. Бачимо, що перша стадія деградації немодифікованого полістиролу ПС ($E_a = 124$ кДж/моль) проходить без будь-яких змін в енергії активації. Знайдене значення E_a для ПС збігається з отриманим у (Peterson et al., 2001). Постійність значення E_a свідчить про те, що вся кінетика розпаду контролюється однією реакцією. Значення приблизно 120 кДж/моль узгоджується зі значеннями, що спостерігаються для розкладання пероксидів. Автори припускають, що ця реакція є лімітуючою стадією процесу деградації (Reich, & Stivala, 1969).

Перша стадія деградації для модифікованих зразків відбувається, як і для немодифікованого ПС, без зміни енергії активації (рис. 6). Проте E_a для модифікованого зразка ПС-m1 на 30 кДж/моль більша, а для ПС-m2 на 14 кДж/моль менша, ніж для зразка ПС (табл. 2). Проте передекспоненціальний фактор Z значно більший для ПС-m1, ніж для ПС. Таке збільшення Z за одночасного підвищення E_a може свідчити про стабілізуючий ефект, який робить розкладання зразка більш "ускладненим" (потрібно більше енергії). Для зразка ПС-m2 передекспоненціальний фактор Z значно менший, ніж для ПС. Останнє

вказує на те, що молекули модифікатора m2 блокують або зменшують кількість активних центрів, які утворюються під час розкладання полімеру або перешкоджають

утворенню радикалів, що знижує швидкості молекулярних взаємодій та уповільнює ланцюгові реакції деструкції.

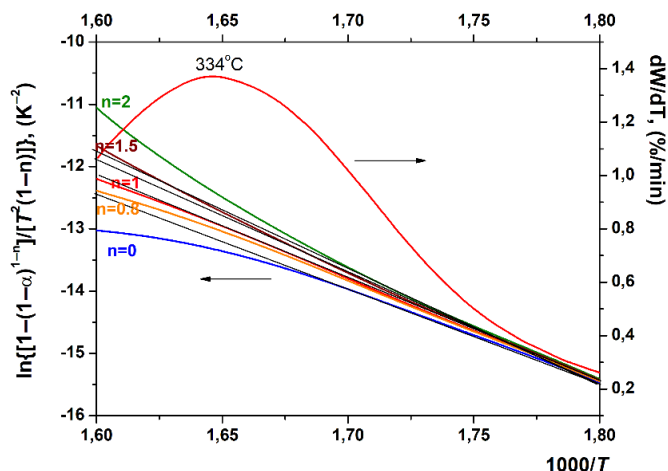


Рис. 5. Діаграма Коутса – Редферна для термоокиснювальної деградації ПС; 0–2 позначають порядок реакції n. Для наочності показано сегмент ДТГ кривої

Таблиця 2

Формальні кінетичні параметри деградації, визначені за допомогою рівняння Коутса – Редферна						
Зразок	$T_i / T_f, 1000/K$	$E_{akt}, kJ/mol$	R^2	A	$Z \cdot 10^7, s^{-1}$	$\ln Z, s^{-1}$
ПС	2,00–1,61	124,04	0,9995	11,617	27,63	19,437
ПС-m1	1,87–1,65	153,92	0,9986	17,4837	12089,5	25,52
ПС-m2	1,79–1,44	110,64	0,9998	7,9697	0,641	15,674

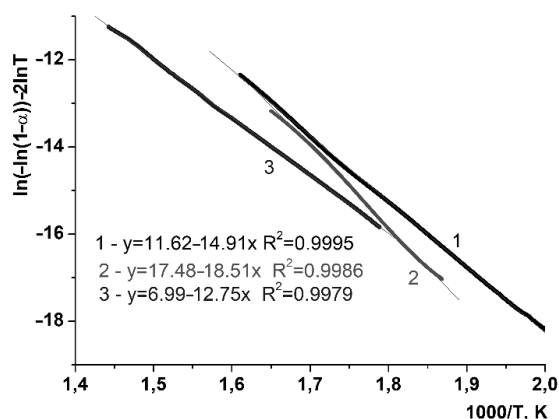


Рис. 6. ТГ-криві 1 – ПС, 2 – ПС-m1 і 3 – ПС-m2, у координатах рівняння Коутса – Редферна

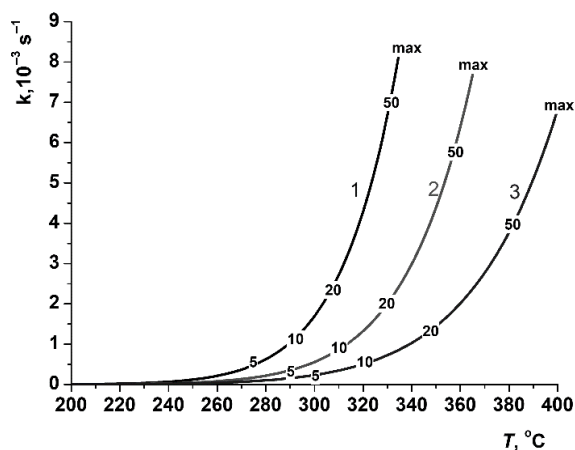


Рис. 7. Залежність константи швидкості (k) термоокиснювальної деградації зразків 1 – ПС, 2 – ПС-m1 і 3 – ПС-m2 від температури. Значення температури, що відповідають втраті маси 5 %, 10 %, 20 % та 50 %, а також температура максимальної швидкості розкладання (T_{max}) для кожного зразка, наведено відповідно до методу Коутса – Редферна

Рис. 7 показує, що швидкість деградації модифікованих зразків ПС-м1 і ПС-м2 залишається нижчою як при 5 % і 10 % (див. табл. 1), так і при 20 % втрати маси, порівняно із ПС. А для зразка ПС-м2 вона залишається нижчою та під час втрати маси 50 % і за $T_{\max}$, порівняно із ПС. Оскільки k зменшується за рахунок зниження Z , можна говорити про зниження частоти молекулярних зіткнень, які призводять до розкладу. Варто зазначити, що на ранніх стадіях термоокиснювальної деградації – найважливіших для промислової переробки – швидкість деградації модифікованих зразків залишається стабільно нижчою, ніж у немодифікованого ПС, причому модифікатор м2 демонструє більшу ефективність.

Дискусія і висновки

На підставі проведених досліджень встановлено, що використання модифікатора на основі піразолу м1 практично не впливає на процес термоокиснювальної деструкції полістиролу, тоді як використання модифікатора, що містить 1,2,4-триазольний фрагмент м2 призводить до уповільнення деградації зразка і, як результат, до збільшення температур на 14 °C, 19 °C, 30 °C і 33 °C, що відповідають 10 %, 20 %, 50 % і $T_{\max}$ втрати маси, порівняно з немодифікованим ПС.

Тому 4-(1Н-1,2,4-триазол-1-іл)фенілметакрилат (м2) рекомендовано для практичного використання під час розробки термостабілізованого полістиролу.

Внесок авторів: Антон Мартинес-Гарсія – синтез і виконання експериментальних досліджень, формальний аналіз; Даниїл Ісаєв – синтез і виконання експериментальних досліджень, формальний аналіз; Наталія Юхименко – постановка завдання, обговорення одержаних результатів, написання оригінальної чернетки – перегляд і редагування; Олексій Колендо – концептуалізація, постановка завдання, обговорення одержаних результатів, розрахунки, написання – перегляд і редагування; Кшиштоф Голец – валідація даних, перегляд і редагування.

Подяки. Автори дякують Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (Київ, Україна) за проведені термогравиметричні дослідження.

Джерела фінансування. Це дослідження не отримало гранту від установ у публічному, комерційному або некомерційному секторах.

Список використаних джерел

- Bourbigot, S., Gilman, J. & Wilkie, C. (2004). Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene–montmorillonite nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.*, 84, 3, 483–492. <http://doi:10.1016/j.polyimdegstab.2004.01.006>
- Bushra Mohan, & Shaalan, N. (2023). Highly thermally stable and biologically active compounds prepared to be polymer stabilizers consisting of a schiff base and its complexes derived from 2-hydroxynaphthaldehyde. *J. Med. Chem. Sci.*, 6(2), 355–364. <http://doi:10.26655/JMCHMSCI.2023.2.16>
- Coats, A.W. & Redfern, J.P. (1964) Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201, 68–69. <http://doi:10.1038/201068a0>
- Flynn, J. H. (2002). *Polymer Degradation. Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Elsevier Science B.U. 587.
- Jenkins, H.G. (1978). *Aspects of Degradation and Stabilisation of Polymers*. 217.
- Karabets, Y., Kolendo, A., Demchenko, O., lukhymenko, N., & Byeda, A. (2016). Synthesis and investigation of bromine containing oxy- and propionoxyphenylimides for polymers thermostabilization. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 640(1), 54–58. <http://doi:10.1080/15421406.2016.1255512AQ6>
- Manal, M. T. El-Saidi, M., Swelam, S., Khaireldin, N., & El-Sayed, A. (2024). Recent modification of polyvinyl chloride (PVC) via heterocyclic compounds. *Egypt. J. Chem.*, 67(10), 513–526. <http://doi:10.21608/ejchem.2024.268840.9306>
- Nahi, R., & Imran, N. (2019). Synthesis, characterization and thermal stability study of new heterocyclic compounds containing 1,2,3-triazole and 1,3,4-thiadiazole rings. *Orient. J. Chem.*, 35, 1, 234. <http://doi:10.13005/ojoc/350128>
- Najem, W., Hassan, M., Al-Slami, S., & Radhi, A. (2022). Synthesis and studying antibacterial activity of new nitrogen rich polymers. *Polymers Egypt. J. Chem.*, 65, 2, 29–33. <http://doi:10.21608/EJCHEM.2021.34931.2727>
- Nestorak, J., Kolendo, A., Demchenko, O., & lukhymenko, N. (2008). Thermal stabilizing properties of maleimido-phenylmethacrylates derivatives with substituents of various molecular architectures in imide cycle. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 497, 299–306 <http://doi:10.1080/15421400801921991>
- Peterson, J., Vyazovkin, S., & Wight, C. (2001). Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene).

Macromol. Chem. Phys., 202, 775–784. [http://doi:10.1002/1521-3935\(20010301\)202:6%3C775::AID-MACP775%3E3.0.CO;2-G](http://doi:10.1002/1521-3935(20010301)202:6%3C775::AID-MACP775%3E3.0.CO;2-G)

Reich, L., & Stivala, S. (1969). *Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins*. Marcel Dekker, Inc., New York, 50.

Rose, N., Le Bras, M., & Bourbigot, S. (1996). Comprehensive study of the oxidative degradation of an epoxy resin using the degradation front model. *Polym. Degrad. Stab.*, 54, 355–360.

Schulz, M., Wegwart, H. W., Stampehl, G. & Riediger, W. 1. (1976). *Polym. Sci., Polym. Symp.*, 57 329.

Sykm, K., Donempudi, S., & Basak, P. (2022). 1,2,3-Triazole rich polymers for flame retardant application: A review. *J. Appl. Polym. Sci.*, 139, 32, e52771. <http://doi:10.1002/app.5277110.21608/EJCHEM.2021.34931.2727>

Syromiatnikov V., Kolendo, A., Savchenko, I., Yashchuk, V., Paskal, L., & Prot, T. (1998). Studies on aging and intrachain stabilization of styrene-based polymeric materials. *Reactive & Functional Polymers*, 38, 31–34.

Tilloev, L., Dustov, K., & Murodov M. (2022). Research of composition of oily part, obtained from the "Yellow oil"-wastes of pyrogas cleaning process by the method chromatography-mass spectrometry analysis. *Journal of Physics*, 2373, 4, 042001. <http://doi:10.1088/1742-6596/2373/4/042001>

Tilloev, L., Dustov, K., & Turakhujaev, S. (2022). Application of polycrotonaldehyde, obtained from recycling the waste "yellow oil", in production of lubricants *Journal of Physics*. 2388, 1, 012163. <http://doi:10.1088/1742-6596/2388/1/012163>

References

- Bourbigot, S., Gilman, J. & Wilkie, C. (2004). Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene–montmorillonite nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.*, 84, 3, 483–492. <http://doi:10.1016/j.polyimdegstab.2004.01.006>
- Bushra Mohan, & Shaalan, N. (2023). Highly thermally stable and biologically active compounds prepared to be polymer stabilizers consisting of a schiff base and its complexes derived from 2-hydroxynaphthaldehyde. *J. Med. Chem. Sci.*, 6(2), 355–364. <http://doi:10.26655/JMCHMSCI.2023.2.16>
- Coats, A.W. & Redfern, J.P. (1964) Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201, 68–69. <http://doi:10.1038/201068a0>
- Flynn J.H., (2002). *Polymer Degradation. Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Elsevier Science B.U. 587.
- Jenkins H.G. (1978). *Aspects of Degradation and Stabilisation of Polymers*. 217.
- Karabets, Y., Kolendo, A., Demchenko, O., lukhymenko, N., & Byeda, A. (2016). Synthesis and investigation of bromine containing oxy- and propionoxyphenylimides for polymers thermostabilization. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 640, (1), 54–58. <http://doi:10.1080/15421406.2016.1255512AQ6>
- Manal, M. T. El-Saidi, M., Swelam, S., Khaireldin, N., & El-Sayed, A. (2024). Recent modification of polyvinyl chloride (PVC) via heterocyclic compounds. *Egypt. J. Chem.*, 67(10), 513–526. <http://doi:10.21608/ejchem.2024.268840.9306>
- Mohan, B., & Shaalan, N. (2023). Highly thermally stable and biologically active compounds prepared to be polymer stabilizers consisting of a schiff base and its complexes derived from 2-hydroxynaphthaldehyde. *J. Med. Chem. Sci.*, 6(2), 355–364. <http://doi:10.26655/JMCHMSCI.2023.2.16>
- Nahi, R., & Imran, N. (2019). Synthesis, characterization and thermal stability study of new heterocyclic compounds containing 1,2,3-triazole and 1,3,4-thiadiazole rings. *Orient. J. Chem.*, 35, 1, 234. <http://doi:10.13005/ojoc/350128>
- Najem, W., Hassan, M., Al-Slami, S., & Radhi, A. (2022). Synthesis and studying antibacterial activity of new nitrogen rich polymers. *Polymers Egypt. J. Chem.*, 65, 2, 29–33. <http://doi:10.21608/EJCHEM.2021.34931.2727>
- Nestorak, J., Kolendo, A., Demchenko, O., & lukhymenko, N. (2008). Thermal stabilizing properties of maleimido-phenylmethacrylates derivatives with substituents of various molecular architectures in imide cycle. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 497, 299–306 <http://doi:10.1080/15421400801921991>
- Peterson, J., Vyazovkin, S., & Wight, C. (2001). Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 775–784. [http://doi:10.1002/1521-3935\(20010301\)202:6%3C775::AID-MACP775%3E3.0.CO;2-G](http://doi:10.1002/1521-3935(20010301)202:6%3C775::AID-MACP775%3E3.0.CO;2-G)
- Reich, L., & Stivala, S. (1969). *Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins*. Marcel Dekker, Inc., New York, 50.
- Rose, N., Le Bras, M., & Bourbigot, S. (1996). Comprehensive study of the oxidative degradation of an epoxy resin using the degradation front model. *Polym. Degrad. Stab.*, 54, 355–360.
- Schulz, M., Wegwart, H. W., Stampehl, G. & Riediger, W. 1. (1976). *Polym. Sci., Polym. Symp.*, 57 329.
- Sykm, K., Donempudi, S., & Basak, P. (2022). 1,2,3-Triazole rich polymers for flame retardant application: A review. *J. Appl. Polym. Sci.*, 139, 32, e52771. <http://doi:10.1002/app.5277110.21608/EJCHEM.2021.34931.2727>
- Syromiatnikov V., Kolendo, A., Savchenko, I., Yashchuk, V., Paskal, L., & Prot, T. (1998). Studies on aging and intrachain stabilization of styrene-based polymeric materials. *Reactive & Functional Polymers*, 38, 31–34.
- Tilloev, L., Dustov, K., & Murodov M. (2022). Research of composition of oily part, obtained from the "Yellow oil"-wastes of pyrogas cleaning process by the method chromatography-mass spectrometry analysis. *Journal of Physics*, 2373, 4, 042001. <http://doi:10.1088/1742-6596/2373/4/042001>
- Tilloev, L., Dustov, K., & Turakhujaev, S. (2022). Application of polycrotonaldehyde, obtained from recycling the waste "yellow oil", in production of lubricants *Journal of Physics*. 2388, 1, 012163. <http://doi:10.1088/1742-6596/2388/1/012163>

Отримано редакцією журналу / Received: 10.02.25
Прорецензовано / Revised: 10.03.25
Схвалено до друку / Accepted: 27.03.25

Anton MARTYNES-HARSIIA¹, PhD (Chem.)
ORCID ID: 0000-0002-6098-5046
e-mail: martynesh1997@gmail.com

Danyil ISAEV¹, Student
ORCID ID: 0009-0009-5436-0099
e-mail: danilisaev523@gmail.com

Nataliia IUKHYMENKO¹, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0002-6736-9860
e-mail: yukhimenko_natali@knu.ua

Aleksey KOLENDO¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0002-8137-317X
e-mail: akolendo@ukr.net,

Krzysztof GOLEC², PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0002-7816-2785
e-mail: k.golec@urad.edu.pl

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

²Casimir Pulaski Radom University, Radom, Poland

EFFECT OF MODIFIERS BASED ON AZOLE-CONTAINING PHENYL METHACRYLATES ON THE THERMAL STABILITY OF POLYSTYRENE

Background. This study investigated the effect of 4-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)phenylmethacrylate (m1) and 4-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)phenylmethacrylate (m2) on the kinetics and parameters of the thermal oxidative degradation of polystyrene modified with them using dynamic thermogravimetric analysis (TGA).

Methods. The synthesis of polystyrene and modified samples was carried out by the method of intra-chain doping by adding 3 mol% of monomer additives to the base monomer during its radical thermally initiated polymerization.

Results. The thermal oxidation degradation behavior of the modified polystyrene samples was analyzed and compared with unmodified polystyrene synthesized under identical conditions. The comparison was aimed at evaluating how the introduction of azole-containing phenyl methacrylates affects the thermal stability of polystyrene. Using the Coates-Redfern kinetic model, the thermogravimetric analysis data were processed and the activation energy (E_a), pre-exponential factor (Z), and rate constant (k) of degradation were calculated.

Conclusions. It has been shown that the m2 monomer, when covalently introduced into the polymer, can be recommended for practical use in the manufacture of thermally stabilized polystyrene.

Keywords: polystyrene, azoles, phenyl methacrylates, thermo-oxidative degradation, thermogravimetry, kinetic characteristics, activation energy, thermostabilization.

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

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

УДК 547.814.5

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).4](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).4)

Наталія ГОРБУЛЕНКО¹, канд. хім. наук, мол. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0002-0437-6828
e-mail: n_gorbulyenko@ukr.net

Богдан ПОХИЛА¹, студ.

Тетяна ШОКОЛ¹, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0002-8483-703X
e-mail: tetiana.shokol@knu.ua

Магдаліна ЦАПКО¹, провід. інж.
ORCID ID: 0000-0002-5357-4898
e-mail: magda1953@ukr.net

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

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ 3-(4-АРИЛ-5-(АРИЛКАРБОКСАМІДО)ТІАЗОЛ-2-ІЛ)ХРОМОНІВ

Вступ. Широкий спектр біологічної дії 3-тіазолілхромонів на фоні низької токсичності обумовлює актуальність досліджень по синтезу та вивченню їхніх хімічних і біологічних властивостей. Раніше на основі заміщених резорцинів і тіазолілацетонітрилів нами було розроблено метод синтезу α -тіазоліл-2,4-дигідроксиацетофенонів та показана можливість їхньої циклізації в 3-тіазолілхромони. Метою цього дослідження був синтез нових похідних 3-тіазолілхромонів, що містять додаткову функціональну групу в тіазольному ядрі.

Об'єктами дослідження є гетероциклізація як метод одержання 3-(4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл)хромонів; реакція Манніха, спектральні характеристики синтезованих речовин.

Методи. Органічний синтез похідних 3-(4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл)хромонів; доведення будови синтезованих речовин методами ЯМР ¹H та ІЧ спектроскопії.

Результати. На основі 4-етилрезорцину та {4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл}ацетонітрилів синтезовано ряд α -[4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл]ацетофенонів, подальша гетероциклізація яких з етилортоформіатом та ангідридами карбонових кислот привела до нових похідних 3-(тіазол-2-іл)хромонів, а саме 2-(не)заміщених 3-(4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл)хромонів. Досліджено реакцію амінометилювання бісдиметиламінометаном з утворенням відповідної основи Манніха.

Висновки. Встановлено, що [4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл]ацетонітрили успішно реагують з резорцинами в модифікованих умовах реакції Губена – Геша з утворенням α -[4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл]ацетофенонів, які є ключовими синтонами для подальшої гетероциклізації у відповідні 3-(тіазол-2-іл)хромони. Показано, що для одержання хроматографічно чистих термінальних хромонів реакція Вільсмєса виявилась більш вдалою за синтез Венкатарамана. Модифікація відповідних хромонів шляхом амінометилювання є перспективним напрямом синтезу біологічно активних сполук.

Ключові слова: [4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл]ацетонітрили, α -[4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл]ацетофенони, 3-(4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл)хромони, гетероциклізація, реакція Манніха.

Вступ

Відомо, що система 4Н[1]бензопіран-4-ону (тривіальна назва – хромон) складає основу хімічної структури біологічно активних речовин природного походження, таких як флавоноїди та ізофлавоноїди, що мають великий потенціал для медичної хімії і є привілейованими структурами у розробці ліків (Sharma et al., 2024; Benny et al., 2022). Тіазольний цикл також займає важливе місце в медичній хімії. Ядро тіазолу входить до складу вітаміну В1 (тіаміну), пеніциліну, багатьох лікарських препаратів, таких як аналептик аміфеназол, гіпнотик клометіазол, антибактеріальні сульфамідні препарати (сульфазол) і протизапальні, антиретровірусні (ритонавір), протигрибкові (абафунгін), антитиреоїдні, антигістамінні засоби та потенційні антидіабетичні агенти (Chhabria et al., 2016; Narasimhamurthy, Swaroop, & Rangappa, 2024; Khatik et al., 2018).

Синтетично реалізоване об'єднання природних бензопіронових структур із тіазольним гетероциклом привело до принципово нових структур, так званих "double drugs", потенційних бісфармакофорних лікарських засобів. Різноманітність комбінацій такого об'єднання досягається за

рахунок зміни положення введення тіазольного ядра в базову хромонову систему, яким саме положенням тіазольний фрагмент приєднаний до хромонівної системи, та варіюванням замісників як по хромоновому так і по тіазольному ядру.

Аналіз наукових і патентних джерел довів перспективність тіазолілхромонів як субстанцій для лікарських препаратів, що володіють комплексом корисних властивостей. 3-Тіазолілхромони проявили ЦНС пригнічуючу активність, гіпотензивну та гіпертермічну (Кароор et al., 1984), протизапальну та діуретичну (Garg et al., 1988; Кароор et al., 1991; Garg, Prabha, & Кароор, 1985), протизапальну, аналгетичну, протиревматичну (Shuntaro et al., 1990) дію. Вони також володіють гіполіпідемічною активністю (Горбуленко та ін., 2014). Найбільш виражена дія за холістериновим і тригліцеридним показниками виявилася у похідних 3-(4-тіазоліл)-, 3-(4-метил-2-тіазоліл)хромонів. Позитивний ефект у порівнянні з препаратами цетаміфеном, поліспоніном та місклероном складається у більш високій гіполіпідемічній дії. 3-(4-Тіазоліл)хромони володіють противірусною активністю, також ці сполуки та їхні глікозиди виявилися перспективними

протизапальними засобами (Горбуленко та ін., 2014). Похідні 3-(2-феніл-4-тіазоліл)хромонів виявили антибластичну активність в дослідях *in vitro* (Khilya et al., 1975). Деякі 3-(2-тіазоліл)хромони володіють не одним, а декількома видами біологічної дії. Вони мають чітко виражену гіполіпідемічну, гіпоглікемічну та аналептичну активність (Gorbulyenko, Turov, & Khilya, 1995).

Віртуальний скринінг показав, що 7-ацетокси-2-метил-3-(4-метилтіазол-2-іл)-6-пропілхромон є антагоністом формілпептидного рецептора (Edwards et al., 2005). Нещодавно була проведена структурно-орієнтована оптимізація серії хітових похідних 3-тіазолілхромонів, раніше ідентифікованих за допомогою віртуального скринінга гомологічної моделі аденозинового рецептора A_{2A}, що привела до відкриття потенційних селективних і ліганд-ефективних антагоністів цього рецептора, корисних для імунонкології (Jespersen et al., 2020; Andrews et al., 2014; Langmead et al., 2012).

Отже розробка препаративних методів синтезу нових 3-тіазолілхромонів і розширення арсеналу сполук такої будови є перспективною, оскільки ці сполуки та продукти їхньої подальшої модифікації можуть використовуватись для пошуку біорегуляторів різноманітної дії з низьким рівнем токсичності.

Аналіз літературних джерел показав, що в синтезі 3-тіазолілхромонів були використані два підходи: добування кільця тіазолу до готової хромонової системи й утворення піронового циклу з попередників, до складу яких входять тіазольний цикл та ароматичне кільце. За першим підходом як вихідні сполуки слугували 2-бromoацетилхромони, які в конденсації з тіоамідами і тіосечовинами утворювали 3-(тіазол-4-іл)хромони з різноманітними замісниками в положенні 2 тіазольного кільця (Karoor et al., 1984; Ghosh et al., 2004; Garg et al., 1988; Karoor et al., 1991; Shuntaro et al., 1990). Варто зазначити, що безпосередня взаємодія 3-ацетилхромону та тіосечовини у присутності йоду також привела до відповідного 3-(2-амінотіазол-4-іл)хромону (Karoor et al., 1984). У роботі (Belkessam et al., 2013) було запропоновано економічно привабливий одностадійний метод синтезу серії 3-(тіазол-5-іл)хромонів прямим гетероарилуванням 3-бромохромону різними за будовою похідними тіазолу з використанням стабільного на повітрі паладієвого каталізатора.

Другий підхід, який базується на використанні α -тіазоліл-2-гідроксиацетофенонів як вихідних сполук для синтезу 3-тіазолілхромонів, активно розроблявся на кафедрі органічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка під керівництвом проф. В. П. Хилі. Циклізацією α -тіазоліл-2-гідроксиацетофенонів, які структурно включають у свої молекули фрагменти резорцину, алкіл- і галогеніл-резорцинів, флороглуцину та пірогалолу, із формілюючими та ацилюючими реагентами були синтезовані тіазольні аналоги природних ізофлавононів, де тіазольний цикл зв'язаний із хромоновим циклом другим (Gorbulyenko, Turov, & Khilya, 1995; Frasinuk, & Khilya, 2008; Shokol et al., 2012), четвертим (Khilya et al., 1975; Pivovarenko, Khilya, 1991) або п'ятим (Khilya, Vakulenko, & Kupchevskaya, 1979) положеннями. Такий метод дозволяє отримати цільові продукти з різноманітними замісниками в положенні 2 хромонового циклу. Як синтони у синтезі 3-тіазолілхромонів можуть бути використані і епоксиди тіазольних аналогів халконів, які зазнають перегрупування під дією етерату трифлуористого бору (Grishko et al., 1981).

У попередніх наших роботах ми використовували функціонально незаміщені тіазоліацетонітрили в синтезі ключових α -тіазоліл-2,4-дигідроацетофенонів і шляхом циклізації останніх отримували 3-тіазолілхромони,

які не містили функціональних груп в тіазольному ядрі. Для розширення меж застосування вищезначених перетворень було цікаво дослідити поведінку функціонально заміщених тіазоліацетонітрилів, а саме 4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іацетонітрилів **1a-g** в реакції Губена – Геша й одержати цільові функціоналізовані за тіазольним циклом 3-(тіазол-2-іл)хромони, що сприятиме розширенню розмаїття цього класу сполук.

Методи

Хід реакції та чистоту отриманих сполук контролювали методом ТСХ на пластинках Silufol UV 254 з використанням як елюента системи розчинників CHCl₃–MeOH, 9:1. Спектри ¹H ЯМР, COSY, NOEdif виміряні на спектрометрі ЯМР Varian Mercury-400 (400 МГц); залишкові сигнали розчинника використовувались як внутрішній стандарт. Спектри ІЧ зареєстровані на спектрометрі Perkin Elmer BX II у таблетках KBr. Дані елементного аналізу визначені на приладі Vario Micro Cube і відповідають розрахованим. Температури плавлення визначені на блоці Кофлера.

Загальна методика синтезу α -[4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл]ацетофенонів **2a-g.** До суміші 0,015 моля відповідного (тіазол-2-іл)ацетонітрилу **1a-g** і 0,016 моля 4-алкілрезорцину в 60 мл етерату трифлуористого бору пропускають струм сухого хлористого водню протягом 6 год. Реакційну суміш переносять в 300 мл гарячої води, проводять гідроліз протягом 1 год, підлучують середовище до pH=6-7 і відфільтровують осад і перекристалізують.

Синтез хромону **3a.** Суміш 0,27 г (0,5 ммоль) кетону **1a** в 2 мл піридину, 2 мл етилортоформіату і 6 крапель піперидину нагрівають за 120–130 °С 4 год. Контроль за проходженням реакції проводять методом ТШХ. Після закінчення реакції виливають реакційну суміш на лід. Після затирання темно-коричневого масла осад, що випав, відфільтровують і промивають водою і перекристалізують.

Синтез хромону **2a.** До суміші 0,23 г (0,5 ммоль) кетону **1b** у 1,5 мл ДМФА та 0,37 мл етерату трифлуористого бору під час перемішування на магнітній мішалці присипають частинами 0,15 г PCl₅. Перемішують 15 хв за кімнатної температури (до зникнення етерату з суміші), і ще 1 год за температури 70–80 °С. Виливають у 50 мл гарячої води й кип'ятять протягом 1 год. Охолоджують і підлучують до pH=5–6, відфільтровують осад.

Загальна методика синтезу 7-ацетокси-2-метилхромонів **3a-g.** Суміш 10 ммоль α -тіазоліл-2,4-дигідроксиацетофенонів у мінімальній кількості піридину (5 мл) і 5 мл (50 ммоль) оцтового ангідриду трохи підігрівають до розчинення й залишають на 24 год. Потім реакційну суміш виливають у холодну воду з льодом. Осад, що випав, відфільтровують, промивають водою та перекристалізують з о-ксилолу.

Загальна методика синтезу 7-гідрокси-2-метилхромонів **4a-g.** Цільові продукти отримують унаслідок кислотного гідролізу 7-ацетоксихромонів **3a-g** в етанолі. Після закінчення гідролізу (2–3 год) суміш розбавляють водою, нейтралізують амоніаком до pH=7 і відфільтровують осад.

Синтез 2-(β -карбокситил)хромону **6a.** До розчину 0,27 г (0,5 ммоль) кетону **1a** в 1 мл абсолютного піридину додають по краплях 0,2 мл трифлуороцтового ангідриду під час охолодження на льодяній бані й залишають на добу за кімнатної температури. Потім виливають реакційну суміш у 20 мл льодяної води, відфільтровують осад, що випав і очищають через ацетильну похідну.

Синтез 2-(β -карбокситил)хромону **7a.** Суміш 0,23 г (0,5 ммоль) кетону **1b** і 0,5 г (4,2 ммоль) бурштинового ангідриду в 1 мл піридину нагрівають за 120–130 °С

2 год. Реакційну суміш виливають на лід і відфільтровують осад.

Синтез основи Манніха 8а. Суміш 0,056 г (0,01 ммоль) хромону **4а** та 0,05 мл бісдиметиламінометану в 10 мл абсолютного діоксану кип'ятять, контролюючи хід реакції методом ТШХ. Діоксан і надлишок аміналю відганяють за зниженого тиску. Маслоподібний залишок затирають діетилним етером і відфільтровують цільовий продукт.

Результати

Для вихідних ацетонітрилів **1а-г** було проведено COSY експерименти для коректного віднесення всіх протонів.

5-(4-Бромовенілкарбоксамідо)-4-фенілтіазол-2-ілацетонітрил (1а). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 4.56 (2H, с, CH_2), 7.38 (1H, т, J = 7.2, H-4), 7.49 (2H, т, J = 7.2, H-3,5), 7.78 (2H, д, J = 7.6, H-3',5'), 7.82 (2H, д, J = 7.6, H-2,6), 7.91 (2H, д, J = 8.4, H-2',6'), 11.12 (1H, с, NH).

5-(4-Метилфенілкарбоксамідо)-4-(п-толіл)тіазол-2-ілацетонітрил (1б). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 2.35 (3H, с, CH_3 -4), 2.39 (3H, с, CH_3 -4'), 4.56 (2H, с, CH_2), 7.30 (2H, д, J = 8.0, H-3,5), 7.36 (2H, д, J = 8.0, H-3',5'), 7.72 (2H, д, J = 8.0, H-2,6), 7.88 (2H, д, J = 8.0, H-2',6'), 10.86 (1H, с, NH).

5-Фенілкарбоксамідо-4-фенілтіазол-2-ілацетонітрил (1в). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 4.57 (2H, с, CH_2), 7.38 (1H, т, J = 7.2, H-4), 7.50 (2H, т, J = 7.6, H-3,5), 7.55 (2H, т, J = 7.2, H-3',5'), 7.63 (1H, т, J = 7.2, H-4'), 7.84 (2H, д, J = 7.6, H-2,6), 7.97 (2H, д, J = 7.2, H-2',6'), 11.04 (1H, с, NH).

5-(4-Метилфенілкарбоксамідо)-4-фенілтіазол-2-ілацетонітрил (1г). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 2.39 (3H, с, CH_3 -4'), 4.56 (2H, с, CH_2), 7.34 (1H, т, J = 7.2, H-4), 7.36 (2H, д, J = 7.6, H-3',5'), 7.51 (2H, т, J = 7.2, H-3,5), 7.83 (2H, д, J = 7.6, H-2,6), 7.88 (2H, д, J = 8.4, H-2',6'), 10.93 (1H, с, NH).

Із використанням викладених у попередньому розділі методик було синтезовано серії нових похідних α -(тіазол-2-іл)ацетофенонів і 3-(тіазол-2-іл)хромонів, характеристики яких наведено нижче.

α -[5-(4-Бромовенілкарбоксамідо)-4-фенілтіазол-2-іл]-2,4-дигідрокси-5-етилацетофенон (2а). Вихід 79 %. $T_{\text{пл}}$ 246–247 °C (EtOH). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 1.10 (3H, т, J = 7.2, CH_3CH_2), 2.56 (2H, к, J = 7.2, CH_3CH_2), 4.67 (2H, с, CH_2), 6.34 (1H, с, H-3), 7.31 (1H, т, J = 7.2, H_{Ph} -4), 7.40 (2H, т, J = 7.2, H_{Ph} -3,5), 7.67 (2H, д, J = 8.0, H-3',5'), 7.75 (1H, с, H-6), 7.83 (2H, д, J = 7.2, H_{Ph} -2,6), 7.92 (2H, д, J = 8.0, H-2',6'), 10.50 (1H, с, OH-4), 10.80 (1H, с, NH), 12.10 (1H, с, OH-2). Знайдено %: S 5.96; N 5.02; Br 15.12. $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано %: S 5.97; N 5.21; Br 14.87.

α -[5-(4-Метилфенілкарбоксамідо)-4-(п-толіл)тіазол-2-іл]-2,4-дигідрокси-5-етилацетофенон (2б). Вихід 80 %. $T_{\text{пл}}$ 239–240 °C (EtOH). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 1.20 (3H, т, J = 7.2, CH_3CH_2), 2.37 (3H, с, CH_3), 2.43 (3H, с, CH_3 '), 2.52 (2H, к, J = 7.2, CH_3CH_2), 4.66 (2H, с, CH_2), 6.30 (1H, с, H-3), 7.21–7.26 (4H, м, H_{Ph} -3,5, H-3',5'), 7.50 (1H, с, H-6), 7.62–7.67 (4H, м, H_{Ph} -2,6, H-2',6'), 10.40 (1H, с, OH-4), 10.43 (1H, с, NH), 12.06 (1H, с, OH-2). Знайдено %: S 6.77; N 5.53. $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано %: S 6.59; N 5.76.

α -(5-Фенілкарбоксамідо-4-фенілтіазол-2-іл)-2,4-дигідрокси-5-етилацетофенон (2в). Вихід 70 %. $T_{\text{пл}}$ 248–249 °C (EtOH). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч.

(J, Гц): 1.20 (3H, т, J = 7.2, CH_3CH_2), 2.52 (2H, к, J = 7.2, CH_3CH_2), 4.66 (2H, с, CH_2), 6.35 (1H, с, H-3), 7.31 (1H, т, J = 7.2, H_{Ph} -4), 7.43 (2H, т, J = 7.2, H_{Ph} -3,5), 7.49 (2H, т, J = 7.2, H-3',5'), 7.57 (1H, т, J = 7.2, H-4'), 7.75 (1H, с, H-6), 7.84 (2H, д, J = 7.2, H_{Ph} -2,6), 7.97 (2H, д, J = 7.2, H-2',6'), 10.57 (1H, с, OH-4), 10.67 (1H, с, NH), 12.08 (1H, с, OH-2). Знайдено %: S 6.72; N 6.00. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано %: S 6.99; N 6.11.

α -[5-(4-Метилфенілкарбоксамідо)-4-фенілтіазол-2-іл]-2,4-дигідрокси-5-етилацетофенон (2г). Вихід 60 %. $T_{\text{пл}}$ 237–238 °C (ДМФА). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 1.20 (3H, т, J = 7.2, CH_3CH_2), 2.43 (3H, с, CH_3 '), 2.52 (2H, к, J = 7.2, CH_3CH_2), 4.65 (2H, с, CH_2), 6.31 (1H, с, H-3), 7.28–7.32 (3H, м, H_{Ph} -4, H-3',5'), 7.42 (2H, т, J = 7.6, H_{Ph} -3,5), 7.75 (1H, с, H-6), 7.83–7.88 (4H, м, H_{Ph} -2,6, H-2',6'), 10.52 (1H, с, OH-4), 10.56 (1H, с, NH), 12.08 (1H, с, OH-2). Знайдено %: S 6.81; N 6.08. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано %: S 6.79; N 5.99.

7-Гідрокси-6-етил-3-[5-(4-бромовенілкарбоксамідо)-4-фенілтіазол-2-іл]хромон (3а). Вихід 60 %. $T_{\text{пл}}$ 258–259 °C (EtOH). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 1.27 (3H, т, J = 7.2, CH_3CH_2), 2.70 (2H, к, J = 7.2, CH_3CH_2), 6.95 (1H, с, H-8), 7.33 (1H, т, J = 7.2, H_{Ph} -4), 7.43 (2H, т, J = 7.2, H_{Ph} -3,5), 7.69 (2H, д, J = 8.0, H-3',5'), 7.89 (2H, д, J = 7.2, H_{Ph} -2,6), 7.93 (1H, с, H-5), 7.98 (2H, д, J = 7.2, H-2',6'), 9.01 (1H, с, H-2), 10.62 (1H, с, OH), 10.80 (1H, с, NH). Знайдено %: S 6.02; N 5.28; Br 14.71. $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано %: S 5.85; N 5.12; Br 14.59.

7-Гідрокси-6-етил-3-(4-феніл-5-фенілкарбоксамідо)-тіазол-2-іл]хромон (3б). Вихід 65 %. $T_{\text{пл}}$ 260–261 °C (EtOH). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 1.26 (3H, т, J = 7.2, CH_3CH_2), 2.69 (2H, к, J = 7.2, CH_3CH_2), 6.96 (1H, с, H-8), 7.34 (1H, т, J = 7.2, H_{Ph} -4), 7.44 (2H, т, J = 7.2, H_{Ph} -3,5), 7.51 (2H, т, J = 7.2, H-3',5'), 7.57 (1H, т, J = 7.2, H-4'), 7.91–7.93 (3H, м, H-5, H_{Ph} -2,6), 8.02 (2H, д, J = 7.2, H-2',6'), 9.06 (1H, с, H-2), 10.64 (1H, с, OH), 10.76 (1H, с, NH). Знайдено %: S 6.95; N 5.90. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано %: 6.84; N 5.98.

3-[5-(4-Бромовенілкарбоксамідо)-4-фенілтіазол-2-іл]-6-етил-2-метил-4-оксо-4H-хромен-7-іл ацетат (4а). Вихід 75,7%. $T_{\text{пл}}$ 253–254 °C (ксилен). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 1.27 (3H, т, J = 7.2, CH_3CH_2), 2.38 (3H, с, CH_3CO), 2.50 (3H, с, 2- CH_3), 2.68 (2H, к, J = 7.2, CH_3CH_2), 7.33 (1H, т, J = 7.2, H_{Ph} -4), 7.42 (1H, с, H-8), 7.46 (2H, т, J = 7.2, H_{Ph} -3,5), 7.68 (2H, д, J = 8.0, H-3',5'), 7.90 (2H, д, J = 7.2, H_{Ph} -2,6), 7.97 (2H, д, J = 8.0, H-2',6'), 8.09 (1H, с, H-5), 10.75 (1H, с, NH). Знайдено %: S 5.25; N 4.48; Br 13.01. $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}_5\text{S}$. Розраховано %: S 5.31; N 4.64; Br 13.24.

6-Етил-2-метил-3-(5-(4-метилфенілкарбоксамідо)-4-(п-толіл)тіазол-2-іл)-4-оксо-4H-хромен-7-іл ацетат (4б). Вихід 61 %. $T_{\text{пл}}$ 260–261 °C (ксилен). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 1.26 (3H, т, J = 7.2, CH_3CH_2), 2.38 (3H, с, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 2.44 (3H, с, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$), 2.49 (6H, с, CH_3CO , 2- CH_3), 2.68 (2H, к, J = 7.2, CH_3CH_2), 7.24 (2H, т, J = 6.8, H-3,5), 7.30 (2H, д, J = 6.8, H-3',5'), 7.41 (1H, с, H-8), 7.78 (2H, д, J = 6.8, H-2,6), 7.90 (2H, д, J = 6.8, H-2',6'), 8.09 (1H, с, H-5), 10.40 (1H, с, NH). Знайдено %: S 5.70; N 5.00. $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Розраховано %: 5.80; N 5.07.

6-Етил-2-метил-3-(5-фенілкарбоксамідо-4-фенілтіазол-2-іл)-4-оксо-4H-хромен-7-іл ацетат (4в). Вихід 74 %. $T_{\text{пл}}$ 225–226 °C (ксилен). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6), δ , м. ч. (J, Гц): 1.29 (3H, т, J = 7.2, CH_3CH_2), 2.38 (3H, с, CH_3CO), 2.52 (3H, с, 2- CH_3), 2.70 (2H, к,

$J = 7.2$, CH_3CH_2), 7.33 (1H, т, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-4}}$), 7.40 (1H, с, H-8), 7.45 (2H, т, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-3,5}}$), 7.52 (2H, т, $J = 7.2$, H-3',5'), 7.59 (1H, т, $J = 7.2$, H-4'), 7.93 (2H, д, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-2,6}}$), 8.04 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'), 8.09 (1H, с, H-5), 10.65 (1H, с, NH). Знайдено %: S 6.08; N 5.25. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Розраховано %: S 6.11; N 5.34.

6-Етил-2-метил-3-[5-(4-метилфенілкарбоксамідо)-4-фенілтіазол-2-іл]-4-оксо-4Н-хромен-7-ілацетат (4e). Вихід 76%. $T_{\text{пл}}$ 234–235 °С (кислен). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 1.29 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 2.28 (3H, с, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 2.39 (3H, с, CH_3CO), 2.45 (3H, с, 2- CH_3), 2.70 (2H, к, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 7.30–7.32 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph-4}}$, H-3',5'), 7.42 (1H, с, H-8), 7.46 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph-3,5}}$), 7.91–7.93 (4H, м, $\text{H}_{\text{Ph-2,6}}$, H-2',6'), 8.11 (1H, с, H-5), 10.49 (1H, с, NH). Знайдено %: S 6.01; N 5.18. $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Розраховано %: S 5.95; N 5.20.

3-[5-(4-Бромфенілкарбоксамідо)-4-фенілтіазол-2-іл]-7-гідрокси-6-етил-2-метилхромон (5a). Вихід 88%. $T_{\text{пл}}$ 310–311 °С (ЕтОН). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 1.30 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 2.49 (3H, с, 2- CH_3), 2.72 (2H, к, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 6.93 (1H, с, H-8), 7.36 (1H, т, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-4}}$), 7.46 (2H, т, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-3,5}}$), 7.72 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'), 7.89 (1H, с, H-5), 7.94 (2H, д, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-2,6}}$), 8.01 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'), 10.71 (2H, с, NH , OH). Знайдено %: S 5.88; N 4.97; Br 14.32. $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано %: S 5.71; N 4.99; Br 14.23.

7-Гідрокси-6-етил-3-[5-(4-метилфенілкарбоксамідо)-4-(p -топіл)тіазол-2-іл]хромон (5b). Вихід 65%. $T_{\text{пл}}$ 320–321 °С (ЕтОН). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 1.26 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 2.38 (3H, с, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 2.43 (3H, с, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$), 2.49 (3H, с, 2- CH_3), 2.67 (2H, к, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 6.88 (1H, с, H-8), 7.23 (2H, м, H-3,5), 7.33 (2H, м, H-3',5'), 7.71 (2H, м, H-2,6), 7.84 (1H, с, H-5), 7.89 (2H, д, $J = 6.8$, H-2',6'), 10.34 (1H, с, OH), 10.60 (1H, с, NH). Знайдено %: S 5.94; N 5.28. $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано %: S 6.28; N 5.48.

7-Гідрокси-6-етил-2-метил-3-(5-фенілкарбоксамідо-4-фенілтіазол-2-іл)хромон (5в). Вихід 75%. $T_{\text{пл}}$ 293–294 °С (ЕтОН). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 1.27 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 2.51 (3H, с, 2- CH_3), 2.67 (2H, к, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 6.90 (1H, с, H-8), 7.34 (1H, т, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-4}}$), 7.43 (2H, т, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-3,5}}$), 7.49 (2H, т, $J = 7.2$, H-3',5'), 7.57 (1H, т, $J = 7.2$, H-4'), 7.86 (1H, с, H-5), 7.91 (2H, д, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-2,6}}$), 8.02 (2H, д, $J = 8.0$,

H-2',6'), 10.60 (1H, с, OH), 10.73 (1H, с, NH). Знайдено %: S 6.52; N 5.70. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано %: S 6.64; N 5.81.

7-Гідрокси-6-етил-3-[5-(4-метилфенілкарбоксамідо)-4-фенілтіазол-2-іл]хромон (5e). Вихід 75%. $T_{\text{пл}}$ 310–311 °С (ЕтОН). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 1.28 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 2.28 (3H, с, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 2.52 (3H, с, 2- CH_3), 2.72 (2H, к, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 6.92 (1H, с, H-8), 7.34–7.36 (3H, м, $\text{H}_{\text{Ph-4}}$, H-3',5'), 7.50 (2H, м, $\text{H}_{\text{Ph-3,5}}$), 7.94–7.96 (4H, м, $\text{H}_{\text{Ph-2,6}}$, H-2',6'), 8.11 (1H, с, H-5), 10.40 (1H, с, OH), 10.67 (1H, с, NH). Знайдено %: S 6.25; N 5.41. $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано %: S 6.46; N 5.64.

7-Гідрокси-6-етил-2-трифлуорометил-3-[4-феніл-5-(4-бромфенілкарбоксамідо)тіазол-2-іл]хромон (6a). $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. 72%. $T_{\text{пл}}$ 280–281 °С (ЕтОН). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 1.27 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 2.70 (2H, к, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 6.97 (1H, с, H-8), 7.35 (1H, т, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-4}}$), 7.47 (2H, т, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-3,5}}$), 7.73 (2H, д, $J = 8.0$, H-3',5'), 7.90 (1H, с, H-5), 7.95 (2H, д, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-2,6}}$), 8.01 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'), 10.70 (1H, с, OH), 10.90 (1H, с, NH). Знайдено %: S 5.31; N 5.63. $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{BrF}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано %: S 5.21; N 4.55.

7-Гідрокси-8-диметиламінометил-6-етил-2-метил-3-[5-(4-бромфенілкарбоксамідо)-4-фенілтіазол-2-іл]хромон (8a). Вихід 55%. $T_{\text{пл}}$ 216–21 °С (ЕтОН). Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м. ч. (J , Гц): 1.26 (3H, т, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 2.47 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.53 (2H, к, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 3.06 (3H, с, CH_3), 4.08 (2H, с, CH_2), 7.31 (1H, т, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-4}}$), 7.45 (2H, т, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-3,5}}$), 7.66 (2H, д, $J = 7.6$, H-3',5'), 7.81 (1H, с, H-5), 7.88 (2H, д, $J = 7.2$, $\text{H}_{\text{Ph-2,6}}$), 7.95 (2H, д, $J = 8.0$, H-2',6'), 10.68 (1H, с, NH), OH обмінявся з D_2O . Знайдено %: S 4.99; N 6.56; Br 13.01. $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{BrN}_3\text{O}_4\text{S}$. Розраховано %: S 5.18; N 6.79; Br 12.92.

Дискусія і висновки

Синтез 4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-ілацетонітрилів **1** реакцією похідних амідифенаціюючих агентів і ціанотіоацетаміду в ТГФ за 30–40 °С протягом 10–12 год, описаний у роботі (Slivchuk et al., 2005; Smolii et al., 2001). Для доведення їхньої будови авторами була застосована ЯМР ^1H спектроскопія, де зазначено, що ароматичні протони поглинають у діапазоні 7.20–8.10 м.ч.

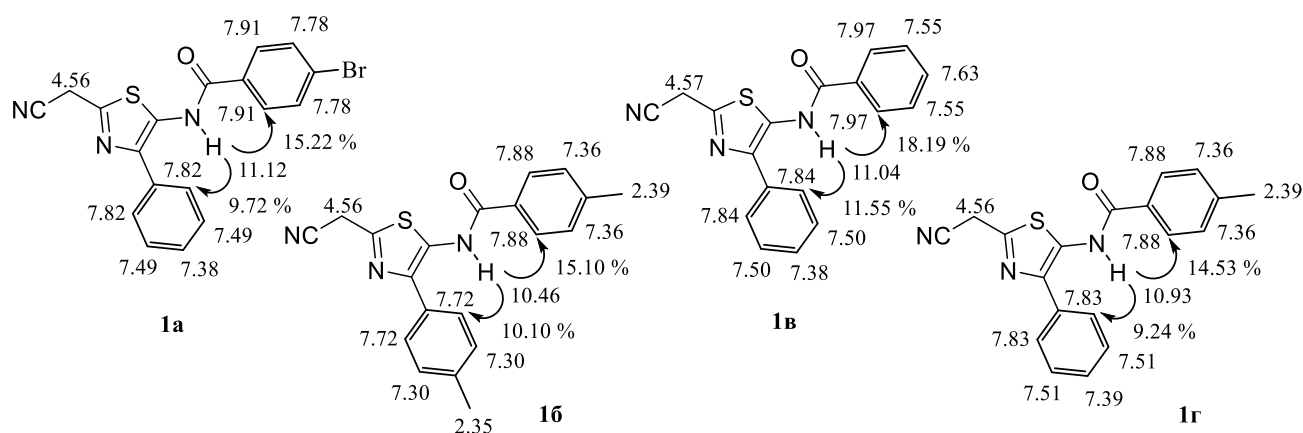


Рис. 1. Результати COSY та NOEdif експериментів для сполук **1a-г**

У цій роботі для повного коректного віднесення сигналів протонів ацетонітрилів **1a-г** ми використовували двомірну ЯМР (2D-ЯМР) – гомоядерну кореляційну спектроскопію COSY й одномірну гомоядерну спектроскопію

NOE (NOEdif) (рис. 1). Так з аналізу кроспиків у 2-мірному спектрі COSY для сполуки **1a** спостерігаються кореляції між сигналами з хімічними зсувами (м. ч.) 7.91 і 7.78 та 7.82 і 7.49; 7.49 і 7.38. У спектрі, отриманому за допомогою

NOEdif, під час селективного пригнічення сигналу NH (11.12 м.ч.) для сполуки **1а**, спостерігається ефект Оверхаузера: 15,22 % із сигналами протонів з хімічними зсувами 7.91 м.ч. і 9,72 % – з 7,81 м.ч. Результати аналогічних COSY та NOEdif експериментів для сполук **1б-г** наведені на рис. 1.

Раніше реакційна здатність 4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-ілацетонітрилів **1** була досліджена на прикладі реакції конденсації з ароматичними альдегідами. Зокрема було показано, що в реакції Кневенегеля з саліциловим альдегідом і його похідними первісні продукти конденсації виділити не вдається, оскільки вони швидко циклізуються у заміщені 2-імінокумарини, які гідролізуються в кислотному середовищі, утворюючи заміщені 3-[4-арил-5-(4-арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл]кумарини (Slivchuk et al., 2005).

У цій роботі ми дослідили реакційну здатність 4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-ілацетонітрилів **1а-г** у реакції Губена – Геша з подальшою метою синтезу цільових функціоналізованих за тіазольним циклом нових 3-тіазолілхромонів.

Конденсацією 4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-ілацетонітрилів **1а-г** і 4-етилрезорцину у модифікованих умовах реакції Губена – Геша в етераті трифлуористого бору в атмосфері сухого HCl за кімнатної температури або температури 40–60 °C для нітрилу **1б** були отримані α -(2-тіазоліл)-2,4-дигідроксиацетофенони **2а-г** – ключові сполуки для синтезу 3-тіазолілхромонів (рис. 2). Такий підхід дозволив проводити реакцію в гомогенному середовищі. Отримані гідрохлориди кетіміну гідролізували до кетонів під дією мінеральних кислот під час нагрівання. Кетони **2а-г** утворюються з високими виходами (>80 %).

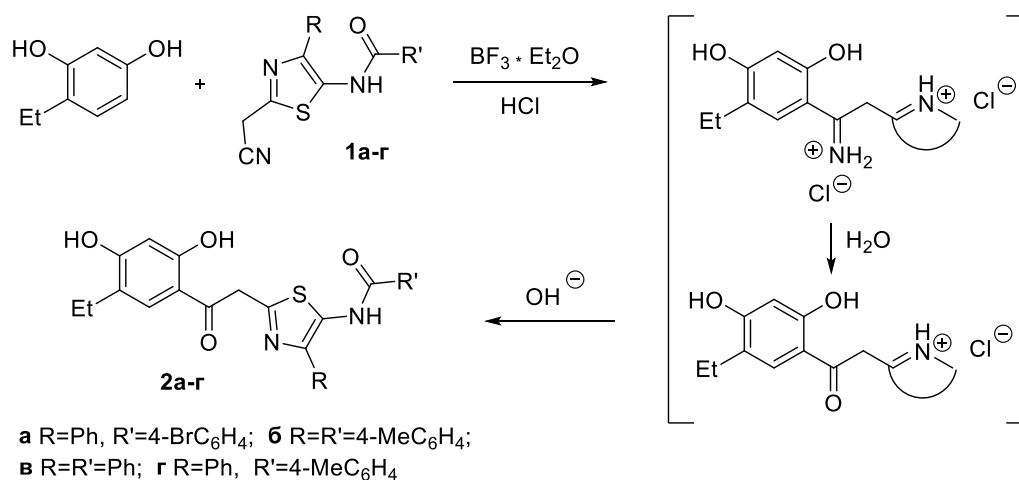


Рис. 2. Схема синтезу α -(4-арил-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл)-2,4-дигідроксиацетофенонів **2а-г** за реакцією Губена – Геша

α -(Тіазол-2-іл)ацетофенони **2а-г** є світло-жовтими кристалічними сполуками, що нерозчинні у воді. Сполуки **2а,б,г** добре розчинні у спирті, а **2в** – у ДМФА. Із 1 % спиртовим розчином хлорного заліза всі кетони дають характерне забарвлення коричневого кольору, яке зумовлене утворенням хелатного комплексу. Теоретично, у процесі синтезу наведених сполук **2а-г** можливе утворення двох ізомерних кетонів, однак, дані ТШХ продуктів реакції α -гетарілацетонітрилів з 4-етилрезорцином вказують на утворення практично одного з можливих ізомерів, вибір структури яких був зроблений на основі ¹H ЯМР спектроскопії. У спектрах ¹H ЯМР цих сполук протон фенольного гідроксилу 2-OH, що утворює внутрішньомолекулярний водневий зв'язок хелатного типу поглинає близько 12.1 м.ч. Протони гідроксилу 4-OH та NH спостерігаються у слабкому полі в діапазоні 10.40–10.80 м.ч. Ароматичні протони фенольної частини H-3, H-6 проявляються у вигляді синглетів при 6.30–6.35 м.ч. і 7.50–7.75 м.ч. відповідно. Етильна група проявляється у вигляді триплету (1.20 м.ч.) і квартету (2.52 м.ч.). Характеристичні протони метиленової ланки спостерігаються при 4.65–4.67 м.ч. В ІЧ спектрах кетонів **1а-г** спостерігаються інтенсивні смуги поглинання, що відповідають валентним коливанням фенольного гідроксилу (3300 см⁻¹), карбонільної групи кетону (1630–1650 см⁻¹), амідної карбонільної групи (1660–1690 см⁻¹).

Синтезовані α -(тіазол-2-іл)ацетофенони **2а-г** вводили і реакції із формілюючими й ацилюючими агентами для одержання 3-тіазолілхромонів.

Зазвичай генеральним методом циклізації α -гетарілацетофенонів у термінальні 3-азагетарилхромони є метод Венкатарамана. Гетероциклічні аналоги природних ізофлавонів, у яких відсутні замісники в положенні 2 піронового циклу, легко утворюються внаслідок нагрівання кетонів з етилортоформіатом в абсолютному піридині у присутності каталітичних кількостей піперидину. Ми скористалися цим підходом для синтезу тіазольного аналога ізофлавону **3а** (рис. 3).

Продукт реакції мав інтенсивний темно-коричневий колір, і за даними ТШХ і ¹H ЯМР містив досить багато домішок. Для отримання хроматографічно чистої сполуки **3а** була проведена багаторазова кристалізація з етанолу.

Ми скористалися іншим підходом для синтезу термінальних 3-тіазолілхромонів, а саме методом Вільсмера, що полягає в циклізації вихідного кетону **2в** в ДМФА, з використанням етерату BF₃ та PCl₅. Унаслідок циклізації був виділений хроматографічно чистої термінальний хромон **3в**. На нашу думку, цей метод є більш вдалим і потребує менше зусиль для отримання хроматографічно та спектрально чистих термінальних хромонів.

Для отримання 3-тіазолілхромонів з електроноакцепторними та електронодонорними замісниками по положенню 2 хромонової системи ми проводили циклізацію кетонів з ангідридами карбонових кислот (оцтовим, трифлуороцтовим та бурштиновим ангідридами).

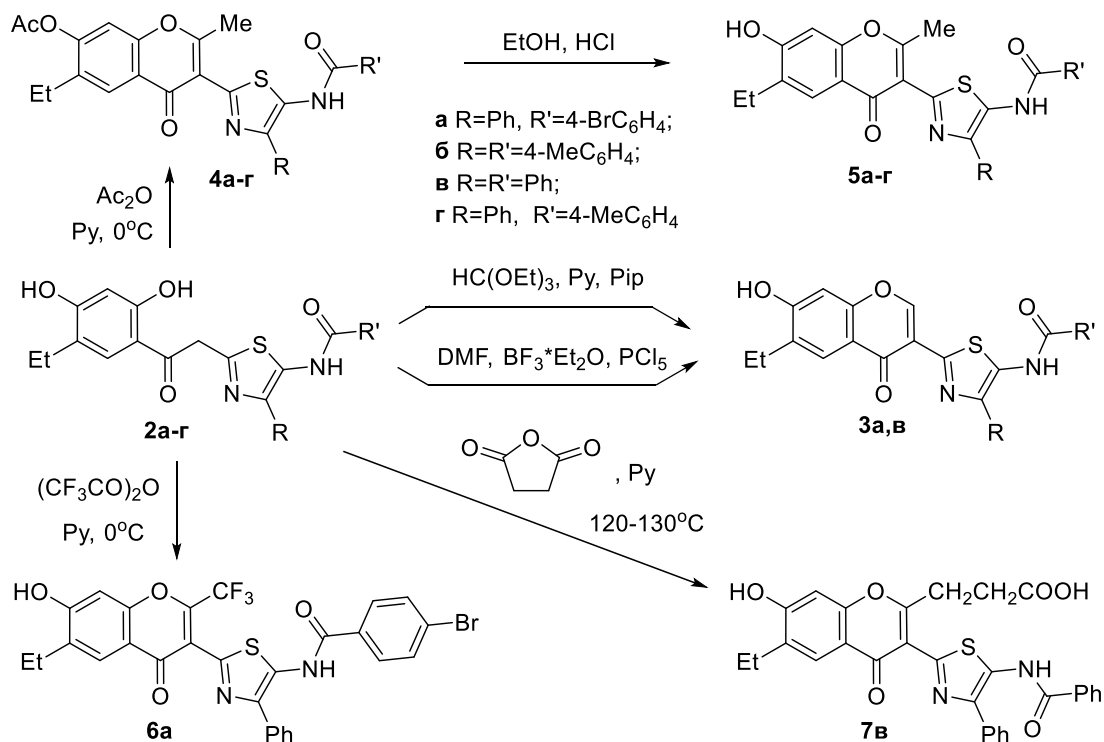


Рис. 3. Схема синтезу 3-(4-феніл-5-(арилкарбоксамідо)тіазол-2-іл)-6-етилхромонів 3–7

Під час циклізації кетонів **2a-g** з оцтовим ангідридом були отримані 2-метил-7-ацетоксихромони **4a-g**, кислотний гідроліз яких привів до утворення 2-метил-7-гідроксихромонів **5a-g**. У реакції циклізації кетонів **2a-g** з оцтовим ангідридом особливо виразно проявляється активуючий вплив електронно-акцепторного гетероцикла. Реакція відбувається в піридині вже за кімнатної температури.

Унаслідок взаємодії кетону **2a** з трифлуороцтовим ангідридом в піридині під час охолодження на льодяній бані утворюється 2-трифлуорометилхромон **6a**. Гідроліз лабільної 7-трифлуороацетильної групи до гідроксильної відбувається під дією води під час виливання суміші на лід. У спектрах ^1H ЯМР хромонів **3a,b**, **4a-g**, **5a-g**, **6a** на відміну від вихідних кетонів **2a-g** відсутні протони метиленової ланки та гідроксильної групи 2-OH і з'являються однопотонні синглети 2-H при ~ 9.0 м.ч. у термінальних хромонах **3a,b**, або сигнали протонів 2-CH₃ у діапазоні 2,45–2,52 м.ч. у 2-метил-7-ацетоксихромонах **4a-g** та 2-метил-7-гідроксихромонах **5a-g** або сигнал трифлуорометильної групи у спектрі ЯМР ^{19}F (хімічний зсув для CF₃ групи відносно гексафлуоробензену – 64.38 м.ч.). У спектрах ^1H ЯМР ацетатів хромонів **4a-g** також спостерігаються сигнали протонів 7-CH₃CO групи при $\sim 2,38$ м.ч.. Відсутність реакції зі спиртовим розчином хлорного заліза є ще одним підтвердженням повного перетворення кетонів **2a-g** у хромони **3a,b**, **4a-g**, **5a-g**, **6a**.

З метою синтезу функціоналізованих за тіазольним циклом 3-(тіазол-2-іл)хромонів з залишком карбонової кислоти за положенням 2 хромонного ядра ми вирішили дослідити циклізацію кетону **2b** із бурштиновим ангідридом, як прикладом циклічних ангідридів. Проведення цієї циклізації в піридині за кімнатної температури протягом трьох діб, тобто за умов, описаних у роботі (Frasinyuk et al., 2014) для нефункціоналізованих за тіазольним циклом α -тіазоліл-2,4-дигідроацетофенонів, не мала успіху. Під час проведення циклізації за 120–130 $^\circ\text{C}$ протягом 2 год, за даними ТШХ конверсія кетону **2b** відбулась на 70–80 %. У ^1H ЯМР спектрі реакційної суміші спостерігалися як сигнали характеристичних протонів кетону **2b** (сигнали метиленової ланки, 2-OH групи) так і очікуваної 3-[3-(5-бензамідо-4-фенілтіазол-2-іл)-6-етил-7-гідрокси-4-оксо-4H-хромон-2-іл]пропанової кислоти **7b** (-CH₂CH₂COOH групи). На цьому етапі дослідження ми не можемо охарактеризувати цей метод як препаративний для сполук такої будови.

Отримані 3-тіазолілхромони є поліфункціональними сполуками. Як приклад реакцій з електрофільними реагентами була досліджена реакція амінометилювання хромону **4a** з бісдиметиламінометаном в діоксані під час нагрівання (рис. 4). Як амінокомпоненти в цій реакції нами був використаний саме аміналь, тому що в класичному варіанті ця реакція не відбувається.

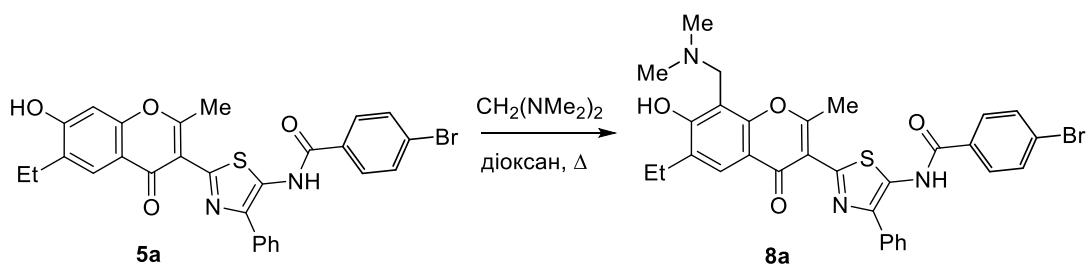


Рис. 4. Схема синтезу основи Манніха **8a**

Будова основи Манніха **8a** доведена за допомогою спектроскопії ЯМР ^1H . У спектрі сполуки **8a** відсутній сигнал при 6.93 м.ч., що відповідає протону Н-8 вихідного хромону **5a**, і з'являються сигнали диметиламінометильного замісника: двопротонний синглет метиленової групи при 4.08 м.ч. та шестипротонний синглет диметиламіно групи за 2.47 м.ч. Синтез основ Манніха є дуже перспективним, тому що вони досить легко отримуються, зазвичай розчинні у воді після переведення їх у четвертинні амонійні солі, мають високу біологічну активність і можуть бути вихідними речовинами для синтезу інших класів гетероциклічних сполук.

Отже, вперше в реакцію Губена – Геша були введені (тіазол-2-іл)ацетонітрили, що містять функціональну групу й успішно отримані відповідні α -(тіазол-2-іл)ацетофенони, гетероциклізація яких із формілюючими та ацилюючими агентами дозволила синтезувати багато нових 2-(не)заміщених 3-(тіазол-2-іл)хромонів. Модифікація отриманих 7-гідрокси-3-(тіазол-2-іл)хромонів шляхом амінометилування відкриває шляхи до пошуку нових біологічно активних сполук цього класу.

Внесок авторів: Наталія Горбуленко – аналіз джерел, аналіз спектральних даних; Богдан Похила – синтез та очистка речовин; Тетяна Шокіл – синтез та очистка речовин, оформлення рукопису; Магдаліна Цапко – ^1H , COSY та NOE експерименти, аналіз спектральних даних; Володимир Хіля – концептуалізація, редагування.

Джерела фінансування. Фінансування дослідження здійснено Міністерством освіти і науки України (грант на перспективний розвиток наукового напрямку "Математичні науки та природничі науки" в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка).

Список використаних джерел

- Горбуленко, Н., Шокіл, Т., Фрасинюк, М., Похила, Б., & Хіля, В. (2014). 3-Тіазолілхромони – потенційні бісфармакофорні лікарські засоби. У С. В. Іванов, Т. Л. Мостенська, В. Л. Зав'ялов, Г. В. Сокольський, Н. М. Акутіна, І. В. Астрелін, Ю. В. Білокопитов, С. П. Бондаренко, В. С. Броварець, С. А. Воронов, О. Б. Величенко, О. А. Запорожець, О. М. Заславський, В. П. Казіміров, С. В. Колотілов, Л. В. Кричковська, Є. Є. Костенко, О. Я. Лобойко, О. Г. Макаренко, ... С. І. Шульга (Ред.), *Актуальні проблеми хімії і хімічної технології: всеукраїнська науково-практична конференція* (с. 74–75). Національний університет харчових технологій. <https://dspace.nuft.edu.ua/handle/123456789/19121>
- Andrews, S. P., Mason, J. S., Hurrell, E., & Congreve, M. (2014). Structure-based drug design of chromone antagonists of the adenosine A_{2A} receptor. *MedChemComm*, 5(5), 571–575. <https://doi.org/10.1039/C3MD00338H>
- Belkessam, F., Derridj, F., Zhao, L., Elias, A., Aidene, M., Djebbar, S., & Doucet, H. (2013). Pd – catalysed heteroarylations of 3-bromochromen-4-one via C-H bond activation of heteroarenes. *Tetrahedron Letters*, 54(36), 4888–4891. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.06.137>
- Benny, A. T., Arikkatt, S. D., Vazhappilly, C. G., Kannadasan, S., Thomas, R., Leelabaiamma, M. S., Radhakrishnan, E. K., & Shanmugam, P. (2022). Chromone, a privileged scaffold in drug discovery: Developments in the synthesis and bioactivity. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 22(7), 1030–1063. <https://doi.org/10.2174/1389557521666211124141859>
- Chhabria, M. T., Patel, S., Modi, P., & Brahmshatriya, P. S. (2016). Thiazole: A review on chemistry, synthesis and therapeutic importance of its derivatives. *Current topics in medicinal chemistry*, 16(26), 2841–2862. <https://doi.org/10.2174/1568026616666160506130731>
- Edwards, B. S., Bologa, C., Young, S. M., Balakin, K. V., Prossnitz, E. R., Savchuck, N. P., Sklar, L. A., & Oprea, T. I. (2005). Integration of Virtual Screening with High-Throughput Flow Cytometry to Identify Novel Small Molecule Formylpeptide Receptor Antagonists. *Molecular Pharmacology*, 68(5), 1301–1310. <https://doi.org/10.1124/mol.105.014068>
- Frasinyuk, M. S., & Khilya, V. P. (2008). Chemistry of hetero analogs of isoflavones 26. Synthesis of 2-alkyl derivatives of 3-(thiazol-2-yl)- and 3-(benzothiazol-2-yl)chromones. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 44(6), 666–670. <https://doi.org/10.1007/s10593-008-0092-7>
- Frasinyuk, M. S., Bondarenko, S. P., Gorbulyenko, N. V., Turov, A. V., & Khilya, V. P. (2014). Cyclic Carboxylic Anhydrides as New Reagents for formation of Chromone Ring. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 51(3), 768–774. <https://doi.org/10.1002/jhet.1721>
- Garg C. P., Prabha, Sh. V., & Kapoor, R. P. (1985). Synthesis of 3-(6-arylimidazo[2,1-b]thiazol-3-yl)-2-methylchromones. *Indian Journal of Chemistry, Sect. B*, 24B(1), 1197–1200.
- Garg, C. P., Sharma, V. P., Chhabra V., & Kapoor, R. P. (1988). Synthesis of 3-[2-(pyrazol-1-yl)-4-thiazolyl]-2-methylchromones. *Indian Journal of Chemistry, Sect. B*, 27B(5), 469–471.
- Ghosh C. K., Ghosh C., Karak S. K., & Chakravarty A. K. (2004). Benzopyrans. Part 45¹. Reactions of monobrominated 3-acetyl-2-methyl-1-benzopyran-4-one with some binucleophiles. *Journal of Chemical Research*, 2004(1), 84–86. <https://doi.org/10.3184/030823404323000927>
- Gorbulyenko, N. V., Turov, A. V. & Khilya, V. P. (1995). Chemistry of modified flavonoids. XVIII. Thiazole analogs of isoflavones. Homologous and isomeric series. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 31(4), 441–448. <https://doi.org/10.1007/BF01177015>
- Grishko, L. G., Turov, A. V., Spasenov M. G., & Khilya, V. P., (1981). Thiazole analogs of chalcone and flavone. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 17(9), 893–898. <https://doi.org/10.1007/BF00505592>
- Jespers, W., Verdon, G., Azuaje, J., Majellaro, M., Keränen, H., García-Mera, X., Congreve, M., Defforian, F., de Graaf, C., Zhukov, A., Doré, A. S., Mason J. S., Aqvist, J., Cooke, R. M., Sotelo, E., & Gutiérrez-de-Terán, H. (2020). X-ray crystallography and free energy calculations reveal the binding mechanism of A_{2A} adenosine receptor antagonists. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(38), 16536–16543. <https://doi.org/10.1002/anie.202003788>
- Kapoor, R. P., Rastogi, M. K., Khanna, R., & Garg, C. P. (1984). Synthesis of thiazolylchromones as potential CNS agents. *Indian Journal of Chemistry*, 23B(4), 390–392.
- Kapoor, R. P., Sharma, V. P., Singh, O. V., & Garg, C. P. (1991). Synthesis of 3-(2-N-substituted aminothiazol-4-yl)-2-methylchromones and 6-(2-N-substituted aminothiazol-4-yl)-2,3-dimethylchromones as potential CNS agents. *Indian Journal of Chemistry, Sect. B*, 30B(12), 1152–1155.
- Khatik, G. L., Datusalia, A. K., Ahsan, W., Kaur, P., Vyas, M., Mittal, A., & Nayak, S. K. (2018). A retrospect study on thiazole derivatives as the potential antidiabetic agents in drug discovery and developments. *Current drug discovery technologies*, 15(3), 163–177. <https://doi.org/10.2174/1570163814666170915134018>
- Khilya, V. P., Szabo, V., Grishko, L. G., Vikhman, D. V., Babichev, F. S. & Dymovich, V. A.. (1975). Chemistry of heteroanalogues of isoflavones: II. Synthesis and properties of thiazole analogs of isoflavones. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 11(8), 898–903. <https://doi.org/10.1007/BF00470486>
- Khilya, V. P., Vakulenko, V. F., & Kupchevskaya, I. P. (1979). Chemistry of heteroanalogues of isoflavones. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 15(1), 19–22. <https://doi.org/10.1007/BF00471190>
- Langmead, C. J., Andrews, S. P., Congreve, M., Errey, J. C., Hurrell, E., Marshall, F. H., Mason, J. S., Richardson, C. M., Robertson, N., Zhukov, A., & Weir, M. (2012). Identification of novel adenosine A_{2A} receptor antagonists by virtual screening. *Journal of medicinal chemistry*, 55(5), 1904–1909. <https://doi.org/10.1021/jm201455y>
- Narasimhamurthy, K. H., Swaroop, T. R., & Rangappa, K. S. (2024). A review on progress of thiazole derivatives as potential anti-inflammatory agents. *European Journal of Medicinal Chemistry Reports*, 12, 100225. <https://doi.org/10.1016/j.ejmc.2024.100225>
- Pivovarenko, V. G., & Khilya, V. P. (1991). Acetoformic anhydride in the synthesis of chromones. 1. Synthesis of 3-hetarylchromones. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 27(5), 496–501. <https://doi.org/10.1007/BF00473991>
- Sharma, V., Sharma, A., Wadje, B. N., & Bharate, S. B. (2024). Benzopyrone, a privileged scaffold in drug discovery: An overview of FDA-approved drugs and clinical candidates. *Medicinal Research Reviews*, 44(5), 2035–2077. <https://doi.org/10.1002/med.22032>
- Slivchuk S.R., Brovarets V.S., & Drach B.S. (2005). Cyclization of condensation products of 4-aryl-5-acylaminothiazol-2-yl-5-acetonitriles with aromatic aldehydes. *J. Org. Pharm. Chem.* 3(1), 25–32.
- Smolii, O. B., Panchishin, S. Y., Pirozhenko, V. V. & Drach B. S. (2001). Phosphonium Ylides Stabilized with Cyano Group and 5-Acylamino-4-phenyl-2-thiazolyl Residue. *Journal of General Chemistry*, 71, 1734–1736. <https://doi.org/10.1023/A:1013986223340>
- Shokol, T. V., Gorbulyenko, N. V., Turov, A. V. & Khilya, V. P. (2012). Synthesis of 6-alkyl-2-dialkylaminomethyl-7-hydroxy-3-(4-methylthiazol-2-yl)-4H-chromen-4-ones. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 48(8), 1181–1186. <https://doi.org/10.1007/s10593-012-1119-7>
- Shuntaro, T., Chosaku, Y., Takihiro, I., Keichi, T., Ryuko, T., Hideyoshi, N., Tomoya, S., & Shinji, M. (1990). 4H-1-Benzopyran-4-one derivative or its salt, process for producing the same and pharmaceutical composition comprising the same as active ingredient. (USA Patent № 4954518 122396).

References

- Andrews, S. P., Mason, J. S., Hurrell, E., & Congreve, M. (2014). Structure-based drug design of chromone antagonists of the adenosine A_{2A} receptor. *MedChemComm*, 5(5), 571–575. <https://doi.org/10.1039/C3MD00338H>
- Belkessam, F., Derridj, F., Zhao, L., Elias, A., Aidene, M., Djebbar, S., & Doucet, H. (2013). Pd – catalysed heteroarylations of 3-bromochromen-4-one via C-H bond activation of heteroarenes. *Tetrahedron Letters* 54(36), 4888–4891. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.06.137>
- Benny, A. T., Arikkatt, S. D., Vazhappilly, C. G., Kannadasan, S., Thomas, R., Leelabaiamma, M. S., Radhakrishnan, E. K. & Shanmugam, P. (2022). Chromone, a privileged scaffold in drug discovery: Developments in the

- synthesis and bioactivity. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 22(7), 1030–1063. <https://doi.org/10.2174/138955752166621124141859>
- Chhabria, M. T., Patel, S., Modi, P., & Brahmshatriya, P. S. (2016). Thiazole: A review on chemistry, synthesis and therapeutic importance of its derivatives. *Current topics in medicinal chemistry*, 16(26), 2841–2862. <https://doi.org/10.2174/1568026616666160506130731>
- Edwards, B. S., Bologa, C., Young, S. M., Balakin, K. V., Prossnitz, E. R., Savchuck, N. P., Sklar, L. A. & Oprea, T. I. (2005). Integration of Virtual Screening with High-Throughput Flow Cytometry to Identify Novel Small Molecule Formylpeptide Receptor Antagonists. *Molecular Pharmacology*, 68(5), 1301–1310. <https://doi.org/10.1124/mol.105.014068>
- Frasinyuk, M. S., & Khilya, V. P. (2008). Chemistry of hetero analogs of isoflavones 26. Synthesis of 2-alkyl derivatives of 3-(thiazol-2-yl)- and 3-(benzothiazol-2-yl)chromones. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 44(6), 666–670. <https://doi.org/10.1007/s10593-008-0092-7>
- Frasinyuk, M. S., Bondarenko, S. P., Gorbulya, N. V., Turov, A. V., & Khilya V. P. (2014). Cyclic Carboxylic Anhydrides as New Reagents for formation of Chromone Ring. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 51(3), 768–774. <https://doi.org/10.1002/jhet.1721>
- Garg C. P., Prabha, Sh. V., & Kapoor, R. P. (1985). Synthesis of 3-(6-arylimidazo[2,1-b]thiazol-3-yl)-2-methylchromones *Indian Journal of Chemistry, Sect. B*, 24B(1), 1197–1200.
- Garg, C. P., Sharma, V. P., Chhabra V., & Kapoor, R. P. (1988). Synthesis of 3-[2-(pyrazol-1-yl)-4-thiazolyl]-2-methylchromones. *Indian Journal of Chemistry, Sect. B*, 27B(5), 469–471.
- Ghosh C. K., Ghosh C., Karak S. K., & Chakravarty A. K. (2004). Benzopyrans. Part 45¹. Reactions of monobrominated 3-acetyl-2-methyl-1-benzopyran-4-one with some binucleophiles. *Journal of Chemical Research*, 2004(1), 84–86. <https://doi.org/10.3184/030823404323000927>
- Gorbulya, N., Shokol, T., Frasiuk, M., Pokhyla, B., & Khilya, V. (2014). 3-Thiazolylchromones – potential bispharmacophoric drugs. Current problems of chemistry and chemical technology: All-Ukrainian scientific and practical conference. In S. V. Ivanov, T. L. Mostenska, V. L. Zavyalov, G. V. Sokolsky, N. M. Akutina, I. V. Astrelin, Yu. V. Bilokopytov, S. P. Bondarenko, V. S. Brovarets, S. A. Voronov, O. B. Velichenko, O. A. Zaporozhets, O. M. Zaslavsky, V. P. Kazimirov, S. V. Kolotilov, L. V. Krychovska, E. E. Kostenko, O. Ya. Lobyko, O. G. Makarenko, ... S. I. Shulga (Eds.), *Current problems of chemistry and chemical technology: All-Ukrainian scientific and practical conference* (pp. 74–75). National University of Food Technologies. <https://dspace.nuft.edu.ua/handle/123456789/19121>
- Gorbulya, N. V., Turov, A. V. & Khilya, V. P. (1995). Chemistry of modified flavonoids. XVIII. Thiazole analogs of isoflavones. Homologous and isomeric series. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 31(4), 441–448. <https://doi.org/10.1007/BF01177015>
- Grishko, L. G., Turov, A. V., Spasenov M. G., & Khilya, V. P. (1981). Thiazole analogs of chalcone and flavone. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 17(9), 893–898. <https://doi.org/10.1007/BF00505592>
- Jespers, W., Verdon, G., Azuaje, J., Majellaro, M., Keränen, H., García-Mera, X., Congreve, M., Defforian, F., de Graaf, C., Zhukov, A., Doré, A. S., Mason J. S., Åqvist, J., Cooke, R. M., Sotelo, E., & Gutiérrez-de-Terán, H. (2020). X-ray crystallography and free energy calculations reveal the binding mechanism of A_{2A} adenosine receptor antagonists. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(38), 16536–16543. <https://doi.org/10.1002/anie.202003788>
- Kapoor, R. P., Rastogi, M. K., Khanna, R., & Garg, C. P. (1984). Synthesis of thiazolylchromones as potential CNS agents. *Indian Journal of Chemistry*, 23B(4), 390–392.
- Kapoor R. P., Sharma, V. P., Singh O. V., & Garg, C. P. (1991). Synthesis of 3-(2-N-substituted aminothiazol-4-yl)-2-methylchromones and 6-(2-N-substituted aminothiazol-4-yl)-2,3-dimethylchromones as potential CNS agents. *Indian Journal of Chemistry, Sect. B*, 30B(12), 1152–1155.
- Khatik, G. L., Datusalia, A. K., Ahsan, W., Kaur, P., Vyas, M., Mittal, A., & Nayak, S. K. (2018). A retrospect study on thiazole derivatives as the potential antidiabetic agents in drug discovery and developments. *Current drug discovery technologies*, 15(3), 163–177. <https://doi.org/10.2174/1570163814666170915134018>
- Khilya, V. P., Szabo, V., Grishko, L. G., Vikhman, D. V., Babichev, F. S. & Dymovich, V. A. (1975). Chemistry of heteroanalogs of isoflavones: II. Synthesis and properties of thiazole analogs of isoflavones. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 11(8), 898–903. <https://doi.org/10.1007/BF00470486>
- Khilya, V. P., Vakulenko, V. F., & Kupchevskaya, I. P. (1979). Chemistry of heteroanalogs of isoflavones. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 15(1), 19–22. <https://doi.org/10.1007/BF00471190>
- Langmead, C. J., Andrews, S. P., Congreve, M., Errey, J. C., Hurrell, E., Marshall, F. H., Mason, J. S., Richardson, C. M., Robertson, N., Zhukov, A., & Weir, M. (2012). Identification of novel adenosine A_{2A} receptor antagonists by virtual screening. *Journal of medicinal chemistry*, 55(5), 1904–1909. <https://doi.org/10.1021/jm201455y>
- Narasimhamurthy, K. H., Swaroop, T. R., & Rangappa, K. S. (2024). A review on progress of thiazole derivatives as potential anti-inflammatory agents. *European Journal of Medicinal Chemistry Reports*, 12, 100225. <https://doi.org/10.1016/j.ejmcr.2024.100225>
- Pivovarenko, V. G., & Khilya, V. P. (1991). Acetoformic anhydride in the synthesis of chromones. 1. Synthesis of 3-hetarylchromones. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 27(5), 496–501. <https://doi.org/10.1007/BF00473991>
- Sharma, V., Sharma, A., Wadje, B. N., & Bharate, S. B. (2024). Benzopyrone, a privileged scaffold in drug discovery: An overview of FDA-approved drugs and clinical candidates. *Medicinal Research Reviews*, 44(5), 2035–2077. <https://doi.org/10.1002/med.22032>
- Slivchuk, S.R., Brovarets, V.S., & Drach, B.S. (2005). Cyclization of condensation products of 4-aryl-5-acylaminothiazol-2-yl-5-acetonitriles with aromatic aldehydes. *J. Org. Pharm. Chem.* 3(1), 25–32.
- Smolii, O. B., Panchishin, S. Y., Pirozhenko, V. V. & Drach, B. S. (2001). Phosphonium Ylides Stabilized with Cyano Group and 5-Acylamino-4-phenyl-2-thiazolyl Residue. *Journal of General Chemistry*, 71, 1734–1736. <https://doi.org/10.1023/A:1013986223340>
- Shokol, T. V., Gorbulya, N. V., Turov, A. V. & Khilya, V. P. (2012). Synthesis of 6-alkyl-2-dialkylaminomethyl-7-hydroxy-3-(4-methylthiazol-2-yl)-4H-chromen-4-ones. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 48(8), 1181–1186. <https://doi.org/10.1007/s10593-012-1119-7>
- Shuntaro, T., Chosaku, Y., Takihiro, I., Keiichi, T., Ryuko, T., Hideyoshi, N., Tomoya, S., & Shinji, M. (1990). 4H-1-Benzopyran-4-one derivative or its salt, process for producing the same and pharmaceutical composition comprising the same as active ingredient. (USA Patent № 4954518 122396).

Отримано редакцією журналу / Received: 11.04.25
Прорецензовано / Received: 16.05.25
Схвалено до друку / Accepted: 29.05.25

Nataliya GORBULENKO¹, PhD (Chem.), Junior Researcher
ORCID ID: 0000-0002-0437-6828
e-mail: n_gorbulya@ukr.net

Bohdan POKHILA¹, Student

Tetiana SHOKOL¹, PhD (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0002-8483-703X
e-mail: tetiana.shokol@knu.ua

Magdalena TSAPKO¹, Leading Engineer
ORCID ID: 0000-0002-5357-4898
e-mail: magda1953@ukr.net

Volodymyr KHYLYA¹, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine
ORCID ID: 0000-0001-9438-572X
e-mail: vkhilya@knu.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 3-(4-ARYL-5-(ARYLCARBOXAMIDO)THIAZOLE-2-YL)CHROMONES

Background. The wide spectrum of biological activity of 3-thiazolylchromones and their low toxicity determines the relevance of research on synthesis and study of their chemical and biological properties. Previously, we developed a method for the synthesis of α -thiazolyl-2,4-dihydroxyacetophenones based on substituted resorcinols and thiazolylacetoneitriles and showed the possibility of their cyclization into 3-thiazolylchromones. The aim of this study was the synthesis of new derivatives of 3-thiazolylchromones containing additional functional group in the thiazole cycle. Heterocyclization as a method of 3-(4-aryl-5-(arylcarboxamido)thiazol-2-yl)chromones synthesis; Mannich reaction, spectral characteristics of synthesized substances.

Methods. Organic synthesis of 3-(4-aryl-5-(arylcarboxamido)thiazol-2-yl)chromone derivatives; characterization of the synthesized substances using ^1H NMR and IR spectroscopy.

Results. Based on 4-ethylresorcinol and {4-aryl-5-(arylcarboxamido)thiazol-2-yl}acetonitriles, a number of α -[4-aryl-5-(arylcarboxamido)thiazol-2-yl]acetophenones were synthesized and their further heterocyclization with ethyl orthoformate and carboxylic acid anhydrides led to new derivatives of 3-(thiazol-2-yl)chromones, namely 2-(un)substituted 3-(4-aryl-5-(arylcarboxamido)thiazol-2-yl)chromones. The aminomethylation reaction with bisdimethylaminomethane with the formation of the corresponding Mannich base was investigated.

Conclusions. It was established that [4-aryl-5-(arylcarboxamido)thiazol-2-yl]acetoacetonitriles successfully react with resorcinols under the modified conditions of the Houben–Hoesch reaction with the formation of α -[4-aryl-5-(arylcarboxamido)thiazol-2-yl]acetophenones, which are key synthons for further heterocyclization into the corresponding 3-(thiazol-2-yl)chromones. It was shown that the Vilsmeier reaction was more successful than the Venkataraman synthesis for obtaining chromatographically pure terminal chromones. Modification of the corresponding chromones by aminomethylation is a promising direction for the synthesis of biologically active compounds.

Keywords: [4-aryl-5-(arylcarboxamido)thiazol-2-yl]acetoacetonitriles, α -[4-aryl-5-(arylcarboxamido)thiazol-2-yl]acetophenones, 3-(4-aryl-5-(arylcarboxamido)thiazol-2-yl)chromones, heterocyclization, Mannich reaction.

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

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

УДК 546.185

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).5](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).5)

Наталія СТРУТИНСЬКА¹, д-р хім. наук, ст. дослідник
ORCID ID: 0000-0001-9738-9689
e-mail: n.strutynska@knu.ua

Дар'я ПОЛУПАН¹, студ.
e-mail: der.traumtrager@gmail.com

Ольга ВАСИЛЬЄВА¹, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0002-4315-8399
e-mail: vassilyeva@univ.kiev.ua

Микола СЛОБОДЯНИК¹, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України
ORCID ID: 0000-0003-2684-9806
e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ФОСФАТО-ВАНАДАТІВ АПАТИТОВОГО ТИПУ

Вступ. Модифіковані кальцій фосфати апатитового типу в більшій мірі привертають інтерес для застосування в ортопедії як заміників кісткової тканини. До того ж, часткове заміщення фосфату на ванадат в аніонній підґратці відкриває широкі можливості в розробках каталізаторів для органічного синтезу, а також матеріалів зі спеціальними оптичними властивостями. Метою роботи є синтез фосфато-ванадатів апатитового типу та дослідження впливу часткового заміщення фосфату на ванадат-аніон і сорбції катіонів цинку з водного розчину на ширину забороненої зони матеріалів.

Методи. Зразки синтезовані з водних розчинів системи $\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^- - \text{VO}_4^{3-}$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : -\text{VO}_4^{3-} = 10 : (6-x) : x$, нагріті до 500 °C і використані для сорбції катіонів Zn^{2+} з водного розчину з подальшим нагріванням до 500 °C протягом 2 год. Методи порошкової рентгенівської дифракції, ІЧ- та електронної спектроскопії були використані для їхньої характеристики.

Результати. За даними рентгенівської дифракції на порошках синтезовані зразки є монофазними та належать до гексагональної сингонії, просторової групи $\text{P6}_3/\text{m}$ (apatитовий структурний тип), а розраховані параметри елементарних комірок збільшуються по мірі підвищення вмісту ванадату у їхньому складі. Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують присутність двох типів аніонів (PO_4 та VO_4) у складі синтезованих фаз. Спектри дифузного відбивання проаналізовано з використанням функції Кубелка – Мунка та встановлено зменшення значення ширини забороненої зони по мірі підвищення ступеня заміщення фосфат-аніону на ванадат до 50 %, а також при сорбції катіонів Zn^{2+} на поверхню синтезованих наночасточок ванадат-вмісних гідроксиапатитів і їхнього нагрівання до 500 °C.

Висновки. Одержані результати в подальшому можуть використовуватись у розробках матеріалів зі спеціальними оптичними властивостями або каталізаторів для органічних перетворень на основі фосфато-ванадатів апатитового структурного типу.

Ключові слова: фосфато-ванадати, наночастинки, гідроксиапатит, ширина забороненої зони, ІЧ-спектроскопія.

Вступ

Синтетичні гідроксиапатити (ГАП) широко використовуються в медицині як наповнювачі при переломах кісток, стоматологічні матеріали чи матеріали для заміни кісткової тканини (Zakaria et al., 2013; Venkatesan et al., 2014). В останні роки значну кількість досліджень присвячено їхньому використанню як матриць для систем доставки ліків (Srivastav et al., 2019; Hayashi et al., 2024; Singh et al., 2014; Munir et al., 2021). Особливістю структури гідроксиапатиту є можливості реалізації ізоморфного заміщення атомів у катіонній та аніонній підґратках, що дозволяє модифікувати їхні функціональні характеристики, зокрема й остеокондуктивні та остеоіндуктивні властивості, регулювати пористість матеріалу і забезпечувати високу механічну міцність. Окрім зазначеного можливості реалізації часткового заміщення фосфат-аніону на карбонат-аніон дозволяє наблизити склад до відповідного для неорганічної компоненти кісткової тканини, а також регулювати біорезорбцію матеріалів (Midorikawa et al., 2024; Hayashi et al., 2024). Водночас часткове заміщення фосфату на ванадат в аніонній підґратці гідроксиапатиту дозволяє суттєво розширити їхнє застосування й в інших напрямках, зокрема отримувати унікальні кислотно-основні каталізатори та високоактивні каталізатори для окиснення завдяки окисно-відновного потенціалу ванадію (Onda, et al., 2008). Ванадатвмісні

гідроксиапатити продемонстрували високу ефективність як гетерогенні каталізатори у "зелених" органічних синтезах (Boechar et al., 2003; Hara et al., 2006). Натеper матеріали на основі фосфатів використовуються як каталізатор окиснення пропану (Maeda et al., 2004). До того ж, було показано, що ванадатвмісний ГАП є привабливим для окиснення багатьох алканів і спиртів (Ogo et al., 2008; Sugiyama et al., 2006; Dasireddy et al., 2012; Dasireddy et al., 2013; Dasireddy et al., 2014). В аспекті оптичних застосувань ванадійвмісні матеріали широко використовуються як матеріали фотоелектродів завдяки вузькій забороненій зоні, стабільності й електричних властивостей (Kalanur et al., 2021; Abdi et al., 2017; Gonçalves et al., 2020; Nakajima et al., 2010).

Мета цієї роботи – синтез фосфато-ванадатів кальцію апатитового типу та дослідження впливу часткового заміщення фосфату на ванадат-аніон і сорбції катіонів цинку з водного розчину на поверхню синтезованих наночасточок і їхнього подальшого відпалу за 500 °C на ширину забороненої зони фосфато-ванадатних гідроксиапатитів.

Методи

Синтез фосфато-ванадатів було здійснено з водних розчинів системи $\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^- - \text{VO}_4^{3-}$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{VO}_4^{3-} = 10 : (6-x) : x$ ($x = 0.5, 1.0, 3.0$), за подальшого їхнього нагрівання до температури 500 °C. Як вихідні реагенти використовували:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ("ч.д.а"), NH_4VO_3 ("ч.д.а") і $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ("ч.д.а"). Методика експерименту була такою: до 15 мл води вносили розраховані кількості фосфату і метаванадату амонію та додавали водний розчин, що містив розраховану кількість нітрату кальцію за кімнатної температури. Одержану гетерофазну систему перемішували впродовж 2 хв і додавали 3 мл розчину амоніаку (25 %) для досягнення pH вище 10. Суміш перемішували ще 5 хв і в подальшому нагрівали на пічаній бані до одержання твердого залишку. Одержані порошки ретельно перетирали та нагрівали до температури 500 °C за 2 год з ізотермічним витриманням 2 год, після охолодження до кімнатної температури фосфато-ванадати повторно перетирали й аналізували. Додатково зразки, що були синтезовані за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{VO}_4^{3-}=10:(6-x):x$ ($x = 0.5$ чи 3.0) використовувались для сорбції Zn^{2+} з водного розчину нітрату цинку ($c = 0,1 \text{ M}$). Фосфато-ванадати кальцію кількістю 0,1 г додавали до 25 мл розчину й перемішували впродовж години. Після цього порошки фільтрували, висушували за температури 100 °C і прожарювали за 500 °C упродовж 2 год, перетирали й аналізували. Муфельна піч SNOL-7.2/1100 з регулятором TermoPro-601 використовувалась для нагрівання зразків.

Фазовий склад синтезованих фосфато-ванадатів встановлювали методом рентгенівської дифракції на порошках. Дифрактограми записано з використанням порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$; $2\theta = 5,0\text{--}60,0^\circ$). Розрахунок параметрів елементарної комірки здійснено з використанням програми FullProf. Ефективний розмір кристалітів розраховували за формулою Шерера: $L = k\lambda/(\beta \cos \theta_{hkl})$, де k – коефіцієнт, що залежить від кристаліта ($k = 0,9$), β – кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), визначається як ширина максимуму на половині його висоти, θ_{hkl} – кутове положення дифракційного максимуму.

Аніонний склад зразків підтверджено з використанням методу ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри зареєстровані на спектрометрі PerkinElmerSpectrumBX для зразків запресованих у таблетки з KBr у діапазоні $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Електронні спектри дифузного відбиття за допомогою спектрофотометра UV-2600i (Shimadzu) у діапазоні довжин хвиль $220\text{--}900 \text{ нм}$. Ширину забороненої зони для синтезованих фосфато-ванадатів різного складу та відповідних зразків після сорбції Zn^{2+} проаналізовано з використанням функції Кубелки – Мунка.

Результати

Згідно з результатами рентгенівської дифракції на порошках усі синтезовані зразки є монофазними, а рентгенограми проіндексовано в гексагональній сингонії, просторовій групі $P6_3/m$ (рис. 1). Розраховані параметри комірки для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}(\text{OH})_2$ ($a = b = 9,437(2) \text{ \AA}$ та $c = 6,893(8) \text{ \AA}$) та $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ ($a = b = 9,588(9) \text{ \AA}$ та $c = 6,949(4) \text{ \AA}$) є дещо більшими за відповідні значення для чистого гідроксиапатиту ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: $a = 9,435(5) \text{ \AA}$, $c = 6,890(1) \text{ \AA}$), що підтверджує реалізацію часткового заміщення фосфат-аніону на більші за розмірами ванадат-аніони.

З даних рентгенівської дифракції було також розраховано значення областей когерентного розсіювання (ОКР). Значення ОКР визначено на підставі даних про розширення дифракційних відбиттів і ці значення використовувались для оцінювання розмірів кристалітів синтезованих гідроксиапатитів. Одержані результати

показали, що незалежно від ступеня заміщення фосфату на ванадат-аніони, формуються частинки нанодіапазону: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}(\text{OH})_2$ – 21 нм, а для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ – 24 нм.

ІЧ-спектри синтезованих фосфато-ванадатів є подібними між собою за положенням коливальних мод і містять характеристичні смуги ізольованих PO_4^{3-} та VO_4 -тетраедрів, а також OH^- груп (рис. 3). Валентні асиметричні коливання $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ розміщені в частотному діапазоні $1024\text{--}1085 \text{ см}^{-1}$, а відповідні деформаційні коливання фосфатного тетраедра – $560\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3). Смуги коливань ванадатних тетраедрів розміщені за $850\text{--}870$ і 887 см^{-1} , які віднесені до $\nu_3(\text{VO}_4^{3-})$, інтенсивність яких зростає в міру підвищення ступеня заміщення фосфату на ванадат. Присутність OH^- групи підтверджено смугою за 3567 см^{-1} (рис. 3).

Значення ширини забороненої зони (E_g) синтезованих фосфато-ванадатів апатитового типу були оцінені зі спектрів дифузного відбиття за допомогою квадратичної функції Кубелки – Мунка, що дозволяє оцінювати прямі електронні переходи (рис. 3). Було встановлено, що підвищення ступеня заміщення фосфату на ванадат-аніон у гідроксиапатиті $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ з 8 % до 50 % для складів $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}(\text{OH})_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ призводить до зменшення ширини забороненої зони з 4,20 еВ до 4,01 еВ. Незаміщений гідроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ характеризується шириною забороненої зони близько 5,22 еВ.

Синтезовані зразки складів $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}(\text{OH})_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ були поміщені у водний розчин нітрату цинку з концентрацією $c = 0,1 \text{ M}$ на 1 год, відфільтровані, висушені за 100 °C, нагріті за температури 500 °C протягом 2 год, ретельно перетерті та проаналізовані. Згідно з результатами рентгенівської дифракції та ІЧ-спектроскопії суттєвих змін не виявлено, однак розрахунок ширини забороненої зони для них і порівняння одержаних значень із відповідними для вихідних фосфато-ванадатів кальцію виявив їхнє зменшення. Для відповідних зразків після сорбції Zn^{2+} зафіксовано звуження ширини забороненої зони до 4,16 еВ і 3,64 еВ, відповідно (рис. 3). І більш суттєве зменшення зафіксовано для ванадат-збагаченого гідроксиапатиту (рис. 3, в).

Дискусія і висновки

Досліджено взаємодію у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+}\text{--}\text{NH}_4^+\text{--}\text{PO}_4^{3-}\text{--}\text{VO}_4^{3-}\text{--}\text{NO}_3^-$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{VO}_4^{3-} = (10-y):(6-x):x$, ($x = 0,5, 1,0, 3,0$), а одержані зразки відпалено за температур 500 °C протягом 2 год. Методами рентгенівської дифракції на порошках і ІЧ-спектроскопії підтверджено формування кальцій фосфатів апатитового типу (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$) із частковим заміщенням фосфат-аніону на ванадат. Встановлено, що часткове заміщення $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{VO}_4^{3-}$ для складів $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{VO}_4)_{0,5}(\text{OH})_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ сприяє зменшенню ширини забороненої зони до 20 % порівняно з незаміщеним кальцій фосфатом. Разом із тим сорбція Zn^{2+} на поверхню гідроксиапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ з водного розчину з подальшим нагріванням до температури 500 °C протягом 2 год призводить до ще більшого зменшення ширини забороненої зони до 3,64 еВ. Отже, одержані результати вказують на можливість регулювання оптичними властивостями сполук апатитового типу через заміщення атомів у аніонній підґратці.

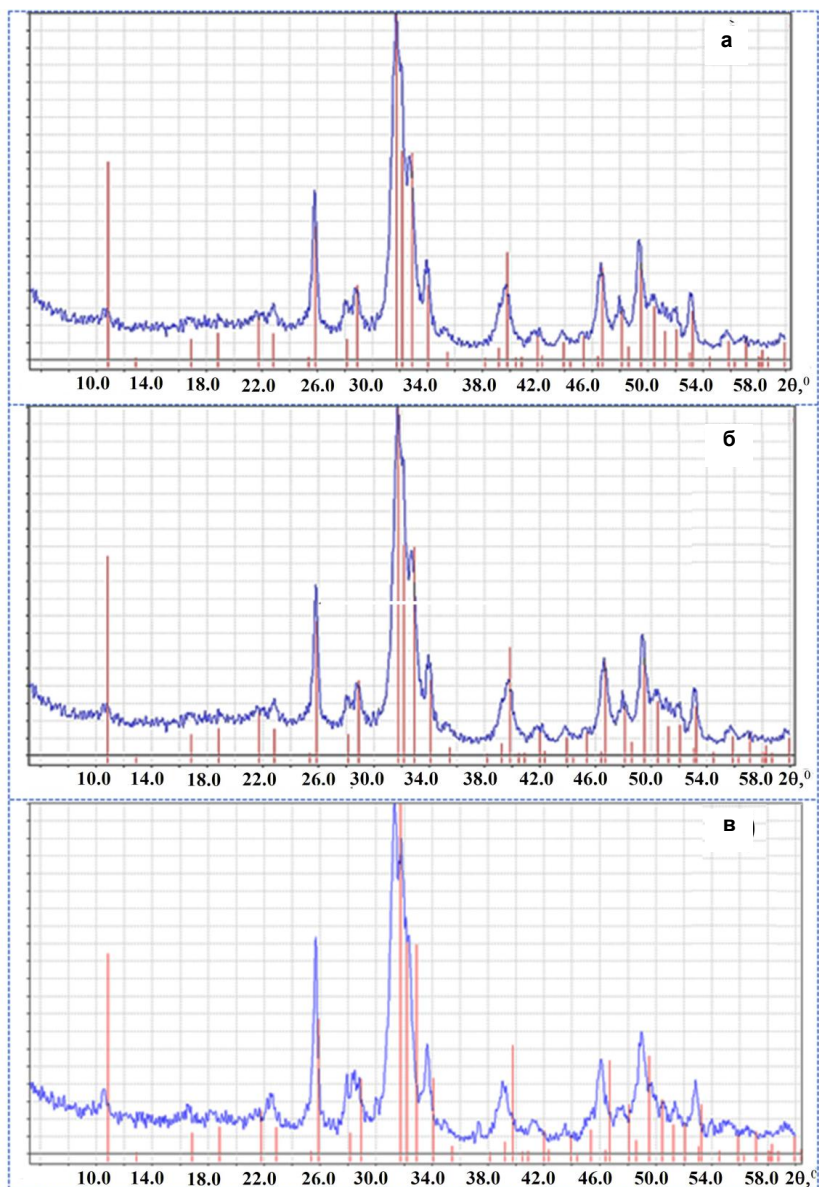


Рис. 1. Дифрактограми кальцій фосфатів, синтезованих за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{VO}_4^{3-}=10:(6-x):x$, ($x = 0.5$ (а), 1.0 (б), 3.0 (в)) і нагрітих до 500°C . Вертикальні лінії червоного кольору належать до фази $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 #01-089-6495)

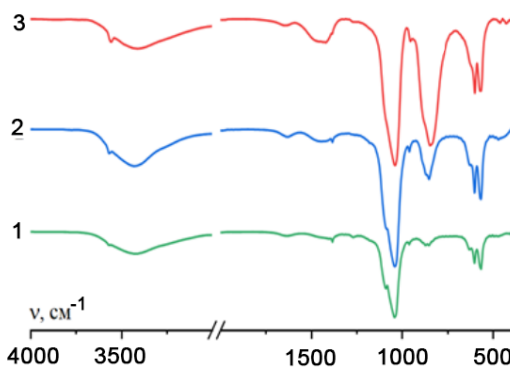


Рис. 2. ІЧ-спектри синтезованих фосфато-ванадатів: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{VO}_4)_{0.5}(\text{OH})_2$ (крива 1), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)(\text{OH})_2$ (крива 2), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ (крива 3)

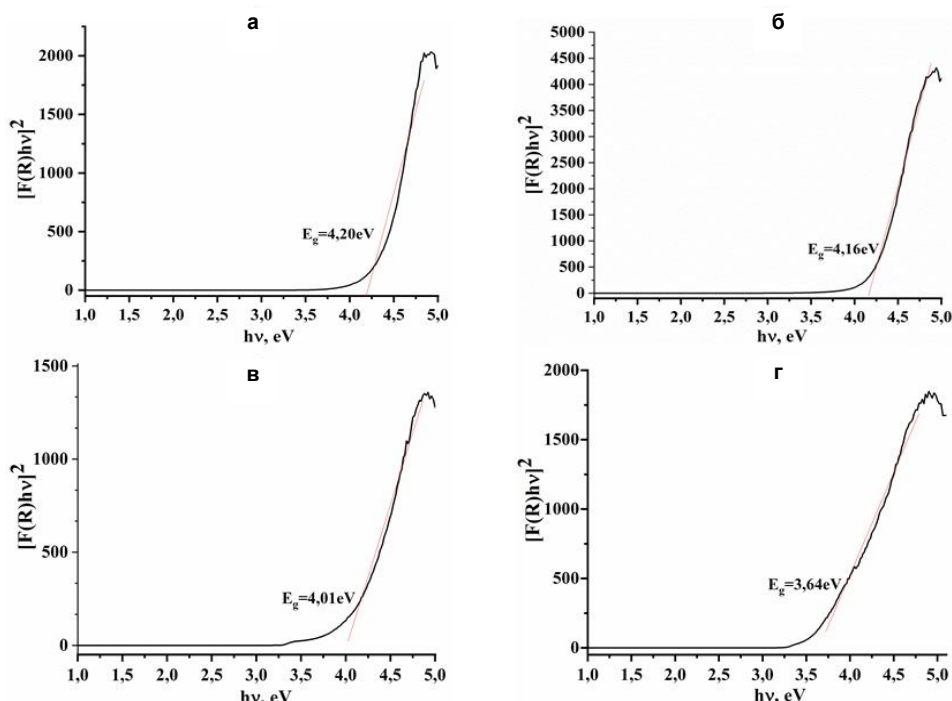


Рис. 3. Спектральні залежності функції Кубелки – Мунка для синтезованих нанопорошків $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_{0.5}(\text{OH})_2$ (а) і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ (б), та відповідних після сорбції катіонів Zn^{2+} та відпалених за 500 °C зразків (в, г)

Внесок авторів: Наталія Струтинська – концептуалізація, методологія, написання; Дар'я Полупан – синтез зразків, розрахунок параметрів комірки та інтерпретація ІЧ-спектрів; Ольга Васильєва – запис спектрів дифузного відбиття та їхня інтерпретація; Микола Слободяник – написання (перегляд і редагування).

Джерела фінансування. Цю роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України [номер гранту 0125U001099].

Список використаних джерел

- Abdi, F.F., & Berglund, S.P. (2017). Recent Developments in Complex Metal Oxide Photoelectrodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50, 193002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6738>
- Boechat, C. B., Terra, J., Eon, J.-G., Ellis, D.E., & Rossi, A. M. (2003). Reduction by hydrogen of vanadium in vanadate apatite solid solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 4290–4298. <https://doi.org/10.1039/B306176K>
- Dasireddy, V.D.B.C., Singh, S., & Friedrich, H. B. (2012). Oxidative Dehydrogenation of N-Octane Using Vanadium Pentoxide-Supported Hydroxyapatite Catalysts. *Applied Catalysis A: General* 421–422, 58–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.034>
- Dasireddy, V. D. B. C., Singh, S., & Friedrich, H. B. (2013). Activation of N-Octane Using Vanadium Oxide Supported on Alkaline Earth Hydroxyapatites. *Applied Catalysis A: General*, 456, 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.02.006>
- Dasireddy, V. D. B. C., Singh, S., & Friedrich, H. B. (2014). Vanadium Oxide Supported on Non-Stoichiometric Strontium Hydroxyapatite Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of n-Octane. *J. Molec. Cat. A: Chemical*, 395, 398–408. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.044>
- Gonçalves, J.M., da Silva, I., Angnes, M., & Araki, L. K. (2020). Vanadium-Containing Electro and Photocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction: A Review. *J. Mater. Chem. A*, 8, 2171–2206. <https://doi.org/10.1039/C9TA10857B>
- Hara T., Satoko_K., Mori, K., Mizugaki, T., Ebitani, K., Jitsukawa_K., & Kaneda_K. (2006). Highly Efficient C–C Bond-Forming Reactions in Aqueous Media Catalyzed by Monomeric Vanadate Species in an Apatite Framework. *J. Org. Chem.* 71, 19, 7455–7462. <https://doi.org/10.1021/jo0614745>
- Hayashi, K., Zhang, C., Nazir, A., Alashkar, T., & Ishikawa, K. (2024). Carbonate Apatite Honeycomb Scaffold-Based Drug Delivery System for Repairing Osteoporotic Bone Defects. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16, 35, 45956–45968. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c08047>
- Kalanur, S.S., Lee, Y.J., Seo, H. (2021). Exploring the Synthesis, Band Edge Insights, and Photoelectrochemical Water Splitting Properties of Lead Vanadates. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 25906–25917. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c03109>
- Maeda, Y., Washitake, Y., Nishimura, T., Iwai, K., Yamauchi, T., & Uemura, S. (2004). Calcium Phosphate Vanadate Apatite (CPVAP)-Catalyzed Aerobic Oxidation of Propargylic Alcohols with Molecular Oxygen. *Tetrahedron* 60, 9031–9036. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.08.004>

- Midorikawa, K., Hiromoto, S., & Yamamoto, T. (2024). Carbonate content control in carbonate apatite coatings of biodegradable magnesium. *Ceramics International*, 50, 4, 6784–6792. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.021>
- Munir, M. U., Salman, S., Javed, I., Nasir, S., Bukhari, A., Ahmad, N., Shad, N. A., & Aziz, F. (2021). Nano-hydroxyapatite as a delivery system: overview and advancements. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 49, 1, 717–727. <https://doi.org/10.1080/21691401.2021.2016785>
- Nakajima, T., Isobe, M., Tsuchiya, T., Ueda, Y., & Manabe, T. (2010). Correlation between Luminescence Quantum Efficiency and Structural Properties of Vanadate Phosphors with Chained, Dimerized, and Isolated VO_4 Tetrahedra. *J. Phys. Chem. C*, 114, 5160–5167. <https://doi.org/10.1021/jp910884c>
- Ogo, S., Onda, A., & Yanagisawa, K. (2008). Hydrothermal Synthesis of Vanadate-Substituted Hydroxyapatites, and Catalytic Properties for Conversion of 2-Propanol. *Applied Catalysis A: General* 2008, 348, 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.035>
- Onda, A., Ogo, S., Kajiyoshi, K., & Yanagisawa, K. (2008). Hydrothermal Synthesis of Vanadate/Phosphate Hydroxyapatite Solid Solutions. *Mater. Lett.*, 62, 1406–1409. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.08.087>
- Singh, R.K., Kim, T.-H., Patel, K. D., Kim, J.-J., & Kim, H.-W. (2014). Development of biocompatible apatite nanorod-based drug-delivery system with *in situ* fluorescence imaging capacity. *J. Mater. Chem. B*, 2, 2039–2050. <https://doi.org/10.1039/c3tb21156h>
- Srivastav, A., Chandanshive, B., Dandekar, P., Khushalani, D., & Jain, R. (2019). Biomimetic Hydroxyapatite a Potential Universal Nanocarrier for Cellular Internalization & Drug Delivery. *Pharm. Res.*, 36, 60. <https://doi.org/10.1007/s11095-019-2594-7>
- Sugiyama, S., Osaka, T., Hirata, Y., & Sotowa, K. (2006). Enhancement of the Activity for Oxidative Dehydrogenation of Propane on Calcium Hydroxyapatite Substituted with Vanadate. *Applied Catalysis A: General*, 312, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.018>
- Venkatesan, J., & Kim, S.K. (2014). Nano-Hydroxyapatite Composite Biomaterials for Bone Tissue Engineering—A Review. *J. Biomed. Nanotechnol.*, 10, 3124–3140. <https://doi.org/10.1166/jbn.2014.1893>
- Zakaria, S.M., Sharif Zein, S.H., Othman, M.R., Yang, F., & Jansen, J.A. (2013). Nanophase Hydroxyapatite as a Biomaterial in Advanced Hard Tissue Engineering: A Review. *Tissue Eng. Part B Rev.*, 19, 431–441. <https://doi.org/10.1089/ten.TEB.2012.0624>

References

- Abdi, F. F., & Berglund, S. P. (2017). Recent Developments in Complex Metal Oxide Photoelectrodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50, 193002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6738>
- Boechat, C. B., Terra, J., Eon, J.-G., Ellis, D.E., & Rossi, A. M. (2003). Reduction by hydrogen of vanadium in vanadate apatite solid solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 4290–4298. <https://doi.org/10.1039/B306176K>
- Dasireddy, V. D. B. C., Singh, S., & Friedrich, H. B. (2012). Oxidative Dehydrogenation of N-Octane Using Vanadium Pentoxide-Supported Hydroxyapatite Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 421–422, 58–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.034>

- Dasireddy, V. D. B. C., Singh, S., & Friedrich, H. B. (2013). Activation of N-Octane Using Vanadium Oxide Supported on Alkaline Earth Hydroxyapatites. *Applied Catalysis A: General*, 456, 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.02.006>
- Dasireddy, V. D. B. C., Singh, S., & Friedrich, H. B. (2014). Vanadium Oxide Supported on Non-Stoichiometric Strontium Hydroxyapatite Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of n-Octane. *J. Molec. Cat. A: Chemical*, 395, 398–408. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.044>
- Gonçalves, J.M., da Silva, I., Angnes, M., & Araki, L. K. (2020). Vanadium-Containing Electro and Photocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction: A Review. *J. Mater. Chem. A*, 8, 2171–2206. <https://doi.org/10.1039/C9TA10857B>
- Hara, T., Satoko, K., Mori, K., Mizugaki, T., Ebitani, K., Jitsukawa, K., & Kaneda K. (2006). Highly Efficient C–C Bond-Forming Reactions in Aqueous Media Catalyzed by Monomeric Vanadate Species in an Apatite Framework. *J. Org. Chem.*, 71, 19, 7455–7462. <https://doi.org/10.1021/jo0614745>
- Hayashi, K., Zhang, C., Nazir, A., Alashkar, T., & Ishikawa, K. (2024). Carbonate Apatite Honeycomb Scaffold-Based Drug Delivery System for Repairing Osteoporotic Bone Defects. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16, 35, 45956–45968. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c08047>
- Kalanur, S. S., Lee, Y. J., Seo, H. (2021). Exploring the Synthesis, Band Edge Insights, and Photoelectrochemical Water Splitting Properties of Lead Vanadates. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 25906–25917. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c03109>
- Maeda, Y., Washitake, Y., Nishimura, T., Iwai, K., Yamauchi, T., & Uemura, S. (2004). Calcium Phosphate Vanadate Apatite (CPVAP)-Catalyzed Aerobic Oxidation of Propargylic Alcohols with Molecular Oxygen. *Tetrahedron*, 60, 9031–9036. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.08.004>
- Midorikawa, K., Hiromoto, S., & Yamamoto, T. (2024). Carbonate content control in carbonate apatite coatings of biodegradable magnesium. *Ceramics International*, 50, 4, 6784–6792. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.021>
- Munir, M. U., Salman, S., Javed, I., Nasir, S., Bukhari, A., Ahmad, N., Shad, N. A., & Aziz, F. (2021). Nano-hydroxyapatite as a delivery system: overview and advancements. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 49, 1, 717–727. <https://doi.org/10.1080/21691401.2021.2016785>
- Nakajima, T., Isobe, M., Tsuchiya, T., Ueda, Y., & Manabe, T. (2010). Correlation between Luminescence Quantum Efficiency and Structural Properties of Vanadate Phosphors with Chained, Dimerized, and Isolated VO₄ Tetrahedra. *J. Phys. Chem. C*, 114, 5160–5167. <https://doi.org/10.1021/jp910884c>
- Ogo, S., Onda, A., & Yanagisawa, K. (2008). Hydrothermal Synthesis of Vanadate-Substituted Hydroxyapatites, and Catalytic Properties for Conversion of 2-Propanol. *Applied Catalysis A: General* 2008, 348, 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.035>
- Onda, A., Ogo, S., Kajiyoshi, K., & Yanagisawa, K. (2008). Hydrothermal Synthesis of Vanadate/Phosphate Hydroxyapatite Solid Solutions. *Mater. Lett.*, 62, 1406–1409. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.08.087>
- Singh, R. K., Kim, T.-H., Patel, K. D., Kim, J.-J., & Kim, H.-W. (2014). Development of biocompatible apatite nanorod-based drug-delivery system with *in situ* fluorescence imaging capacity. *J. Mater. Chem. B*, 2, 2039–2050. <https://doi.org/10.1039/c3tb21156h>
- Srivastav, A., Chandanshive, B., Dandekar, P., Khushalani, D., & Jain, R. (2019). Biomimetic Hydroxyapatite a Potential Universal Nanocarrier for Cellular Internalization & Drug Delivery. *Pharm. Res.*, 36, 60. <https://doi.org/10.1007/s11095-019-2594-7>
- Sugiyama, S., Osaka, T., Hirata, Y., & Sotowa, K. (2006). Enhancement of the Activity for Oxidative Dehydrogenation of Propane on Calcium Hydroxyapatite Substituted with Vanadate. *Applied Catalysis A: General*, 312, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.018>
- Venkatesan, J., & Kim, S. K. (2014). Nano-Hydroxyapatite Composite Biomaterials for Bone Tissue Engineering—A Review. *J. Biomed. Nanotechnol.*, 10, 3124–3140. <https://doi.org/10.1166/jbn.2014.1893>
- Zakaria, S.M., Sharif Zein, S.H., Othman, M.R., Yang, F., & Jansen, J.A. (2013). Nanophase Hydroxyapatite as a Biomaterial in Advanced Hard Tissue Engineering: A Review. *Tissue Eng. Part B Rev.*, 19, 431–441. <https://doi.org/10.1089/ten.TEB.2012.0624>

Отримано редакцією журналу / Received: 21.05.25
Прорецензовано / Revised: 20.06.25
Схвалено до друку / Accepted: 02.07.25

Nataliia STRUTYNSKA¹, DSc(Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-9738-9689
e-mail: n.strutynska@knu.ua,

Daria POLUPAN¹, Student
e-mail: der.traumtrager@gmail.com

Olga VASSILYEVA¹, PhD (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0002-4315-8399
e-mail: vassilyeva@univ.kiev.ua

Mykola SLOBODYANYIK¹, DSc(Chem.), Prof., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine
ORCID ID: 0000-0003-2684-9806
e-mail: mykola.slobodyanyik@knu.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF APATITE-RELATED PHOSPHATO-VANADATES

Background. Apatite-related modified calcium phosphates have increasing interest for use in orthopedics as bone substitutes. In addition, partial substitution of phosphate by vanadate-group in the anionic sublattice opens up wide opportunities in the development of catalysts for organic synthesis, as well as materials with special optical properties. The aim of the work are the synthesis of apatite-related calcium phosphate-vanadates and the study of the effect of partial substitution of phosphate by the vanadate-anion in the structure and the sorption of zinc cations from an aqueous solution on the band gap of materials.

Methods. The samples were synthesized from aqueous solutions of the system $\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^- - \text{VO}_4^{3-}$ with molar ratios $\text{Ca}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : -\text{VO}_4^{3-} = 10 : (6-x) : x$, heated to 500 °C and used for sorption of Zn^{2+} cations from the aqueous solution with subsequent heating to 500 °C for 2 hours. The methods of powder X-ray diffraction, FTIR and electron spectroscopy were used for their characterization.

Results. According to the X-ray diffraction data, the synthesized samples are monophasic and belong to the hexagonal system, space group $P6_3/m$ (apatite-type structure), and the calculated parameters of the lattice increase as the vanadate content in their composition increases. FTIR spectroscopy data confirm the presence of two types of anions (PO_4 and VO_4) in the composition of the synthesized phases. A decrease in the band gap width was established as the degree of substitution of phosphate anion by vanadate increased to 50 %, as well as upon sorption of Zn^{2+} cations onto the surface of synthesized nanoparticles of vanadate-containing hydroxyapatites and their heating to 500 °C.

Conclusions. The obtained results can be used in the future in the development of materials with special optical properties or catalysts for organic transformations based on apatite-related calcium phosphate-vanadates.

Keywords: phosphate-vanadates, nanoparticles, hydroxyapatite, the band gap, FTIR spectroscopy.

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

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

Євгеній БОРИСЕНКО¹, студ.
e-mail: boresenko2005@gmail.com

Олександр ГОРНИЙЧУК¹, доктор філософії
ORCID ID: 0000-0003-3771-6136
e-mail: oleksandr.horniichuk@gmail.com

Віктор ТРУШ¹, канд. хім. наук., ст. дослідник
ORCID ID: 0000-0001-8267-9392
e-mail: viktor.trush@knu.ua

Наталія КАРЯКА¹, канд. хім. наук., ст. дослідник
ORCID ID: 0000-0001-8355-4938
e-mail: natalia.kariaka@knu.ua

Володимир АМІРХАНОВ¹, д-р хім. наук., проф.
ORCID ID: 0000-0003-3499-267X
e-mail: v_amirkhanov@knu.ua

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ І СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНІОННИХ NaLnL_4 І НЕЙТРАЛЬНИХ РІЗНОЛІГАНДНИХ (LnL_3phen , LnL_3bipy) КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ (III) НА ОСНОВІ О,О'-ДИМЕТИЛ-N-(3-НІТРОБЕНЗОІЛ)АМІДОФОСФАТУ

Вступ. Комплекси лантаноїдів (Ln^{3+}) відіграють важливу роль у розвитку передових технологій завдяки своїм унікальним фотофізичним властивостям, що обумовлює постійне розширення сфер їхнього застосування, починаючи від складників функціональних метал-органічних каркасів (MOFs) для сенсорної техніки та каталізу і компонентів гібридних матеріалів для оптоелектроніки, до високочутливих люмінесцентних термометрів, які дозволяють вимірювати температуру в мікро- та нанодіапазонах. Для посилення ефективності люмінофорних матеріалів використовують комплекси Ln^{3+} з лігандами-"антенами". Серед перспективних комплексів такого типу можна виділити комплекси Ln^{3+} на основі карбацциамідофосфатів (КАФ-лігандів), оскільки наявність у їхній структурі $\text{P}=\text{O}$ та $\text{C}=\text{O}$ донорних груп забезпечує високу спорідненість до іонів Ln^{3+} з можливістю реалізації хелатної координації через атоми кисню з утворенням стабільних шестичленних металоциклів.

Метою цієї статті було дослідження можливості утворення моно- та гетеро-лігандних комплексів лантаноїдів з О,О'-диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфатом, а також вивчення та порівняння їхніх властивостей.

Методи. Синтез координаційних сполук проводився з використанням стандартних методик, які базуються на реакції обміну між нітратами лантаноїдів і натрієвою сіллю ліганду в неводних розчинах. Для дослідження складу й будови синтезованих комплексів використовувалися методи інфрачервоної, електронної, ^1H та ^{31}P ЯМР-спектроскопії.

Результати. На основі результатів дослідження методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що КАФ-ліганд координується до іона лантаноїду в депротонованому стані бідентатно-хелатно через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп. На підставі даних ^1H ЯМР-спектроскопії комплексів лантану підтверджено входження КАФ ліганду до складу координаційної сфери в депротонованому стані, а також доведено, що співвідношення КАФ і додаткових лігандів у складі нейтральних комплексів відповідає запропонованому (3:1). Аналіз електронних спектрів комплексів Nd^{3+} в області переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ підтверджує реалізацію координаційного числа центрального іона 8.

Висновки. Синтезовано нові координаційні сполуки лантаноїдів (III) складу: $\text{Na}[\text{LnL}_4]$, LnL_3phen , LnL_3bipy , де $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$; $\text{HL} = \text{O}, \text{O}'$ -диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфат; $\text{phen} = 1,10$ -фенантролін; $\text{bipy} = \alpha, \alpha'$ -біпіридин. На основі ІЧ-електронної, ^{31}P ЯМР- і ^1H ЯМР-спектроскопії зроблено висновок про бідентатну координацію лігандів центральним атомом металу з реалізацією КЧ центрального іона 8.

Ключові слова: карбацциамідофосфати, лантаноїди, тетракіс-комплекси, різнолігандні комплекси, спектроскопія.

Вступ

Люмінесцентні комплекси Ln^{3+} відіграють важливу роль у розвитку передових технологій завдяки своїм унікальним фотофізичним властивостям, насамперед ідеться про вузькі смуги випромінювання, високі квантові виходи та великі часи життя збудженого стану (Tessitore et al., 2023; Bünzli, 2015; Ye, H. et al., 2020). Галузі їхнього застосування стрімко розширюються: від складників функціональних метал-органічних каркасів (MOFs) для сенсорної техніки й каталізу (Li D. et al., 2024) і компонентів гібридних матеріалів для оптоелектроніки (Li, P., & Li, H., 2021; Tubau et al., 2024), до високочутливих люмінесцентних термометрів, що дозволяють вимірювати температуру в мікро- та нанодіапазонах (Trejgis et al., 2022; Carlotto et al., 2020) і біомаркерів для in vitro та in vivo візуалізації в діагностиці за допомогою одно- та двофотонної мікроскопії (Hamon et al., 2020; Chen, Q. et al., 2025).

Пряме збудження іонів Ln^{3+} завдяки низькій екстинції f-f переходів є неефективним. Тому для поліпшення люмінесцентних властивостей комплексів лантаноїдів використовують органічні ліганди, які можуть виступати в ролі "антен" – ефективно "уловлювати" збуджуюче випромінювання та "передати" його енергію на центральний іон (явище сенсibiлізації люмінесценції іонів Ln^{3+} , яке отримало назву "ефект антени") (Tessitore et al., 2023; Bünzli, 2015; Hasegawa et al., 2022; Chen Q. et al., 2025). Ефективність цього процесу, що відображається у яскравості люмінесценції та квантовому виході, критично залежить від співвідношення енергій триплетного рівня ліганду та випромінюючого рівня іона Ln^{3+} . Будова лігандів-антен має передбачати мінімізацію процесів гасіння люмінесценції, перш за все такими високочастотними осциляторами як О-Н та N-Н групи. (Bünzli, 2015; Hasegawa et al., 2022; Costa et al., 2024). Серед різноманітня

лігандних систем особливу увагу привертають карбаціламідфосфати (КАФ-ліганди) (Kariaka et al., 2023; 2025; Horniichuk et al., 2021; 2023; Michnik et al., 2024; Pham et al., 2020; Savchuk et al., 2024). Наявність у їхній структурі $P=O$ та $C=O$ донорних груп забезпечує високу спорідненість до іонів Ln^{3+} з можливістю до хелатної координації через атоми оксигену з утворенням стабільних шестичленних металоциклів. Ключовими перевагами КАФ лігандних систем є: раціональний дизайн – можливість структурних модифікацій ліганду на етапі синтезу для оптимізації структури енергетичних рівнів, що може забезпечити ефективну сенсibilізацію люмінесценції іонів лантанодів (Kariaka et al., 2023; 2025); можливість синтезу як моноядерних (Kariaka et al., 2023; 2025; Horniichuk et al., 2023; Pham et al., 2020; Savchuk et al., 2024), так і біядерних (Horniichuk et al., 2021) комплексів, а також реалізація додаткового впливу на фотофізичні властивості шляхом підбору відповідних позасферних протиіонів у тетракіс- і додаткових лігандів у трис-КАФ-комплексах (Michnik et al., 2024).

Метою цієї статті було дослідження можливості утворення моно- та гетеро-лігандних комплексів лантанодів з O,O' -диметил- N -(3-нітробензоїл)амідфосфатом і порівняння властивостей одержаних комплексів. Комплексоутворення за участі O,O' -диметил- N -(3-нітробензоїл)амідфосфату є маловивченим та обмежується однією роботою (Horniichuk et al., 2023). Проте, зазначений ліганд і його комплекси лантанодів можуть бути цікавими з погляду їхньої біологічної дії (Saleem, & Iqbal, 2018; Kostova, 2005). 2,2'-біпіридин та 1,10-фенантролін, які були обрані як додаткові ліганди для отримання трис-комплексів, є відомими сенсibilізаторами люмінесценції лантанодів, що ефективно використовуються як ліганди в координаційній хімії РЗЕ (Horniichuk et al., 2021; Puntus et al., 2009).

Для дослідження отриманих сполук лантанодів (III) складу: $Na[LnL_4]$, LnL_3phen та LnL_3bipy з O,O' -диметил- N -(3-нітробензоїл)амідфосфатом (HL) і додатковими лігандами phen – 1,10-фенантролін і bipy – α,α' -біпіридин, $Ln = La, Nd, Eu, Tb, Er$ використовувалися методи ІЧ, 1H ЯМР- та електронної спектроскопії.

Методи

Під час проведення експериментальної роботи використовувались абсолютнізовані органічні розчинники кваліфікації х.ч., а також комерційні препарати нітратів РЗЕ кваліфікації х.ч. і ч.д.а. Кількість кристалізаційної води у вихідних солях РЗЕ та тетракіс-комплексах визначали за результатами трилонометричного титрування на метал.

Для дослідження складу й будови синтезованих комплексів використовувалися методи інфрачервоної, електронної, 1H та ^{31}P ЯМР-спектроскопії.

ІЧ-спектри синтезованих сполук у діапазоні 4000–400 cm^{-1} записували за кімнатної температури на приладі Perkin Elmer BX-II для зразків у вигляді таблеток з KBr.

ЯМР спектри 1H і ^{31}P записувались на імпульсному радіоспектрометрі WR-400 "Bruker" за кімнатної температури. Як стандарт для ^{31}P ЯМР-спектроскопії використовували H_3PO_4 як зовнішній стандарт для ядер ^{31}P . Як розчинник використовували $DMSO-d_6$.

Спектри поглинання записувались на спектрофотометрі UV VIS KSVU-23 "LOMO" з використанням кварцової кювети товщиною 1 см. Для комплексів Nd^{3+} спектри поглинання записувались для розчинів в ацетонітрилі з концентраціями по 0,01 М.

Синтез та ідентифікацію КАФ ліганду (HL) (рис. 1) і його натрієвої солі (NaL) проводили за раніше описаними методиками (Horniichuk et al., 2023). Отримані сполуки є стійкими на повітрі кристалічними речовинами.

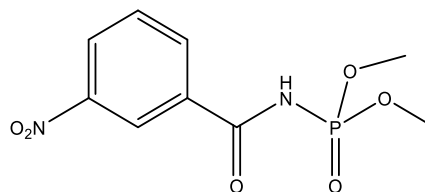
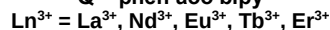
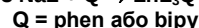
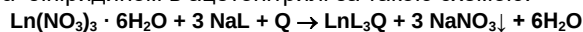


Рис. 1. Структурна формула O,O' -диметил- N -(3-нітробензоїл)амідфосфату (HL)

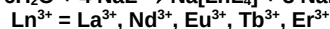
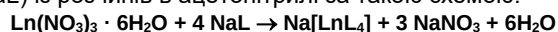
Синтез комплексів складу LnL_3phen та LnL_3bipy .

Нейтральні комплекси лантанодів складу LnL_3phen та LnL_3bipy одержані шляхом змішування розчинів нітратів лантанодів і суміші натрієвої солі ліганду (NaL) з відповідним додатковим лігандом: 1,10-фенантроліном або α,α' -біпіридином в ацетонітрилі за такою схемою:



Наважку $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1 ммоль) розчиняли з нагріванням у 5 мл ацетонітрилу, додаючи 6 ммоль (0,17 мл) триетилортоформіату та кип'ятили протягом 2–3 хв. До отриманого розчину додавали розчин суміші NaL (3 ммоль, 0,889 г) з phen (1 ммоль, 0,199 г) або bipy (1 ммоль, 0,156 г) у ацетонітрилі (5 мл) і продовжували кип'ятити приблизно 1–2 хв. Осад, що при цьому утворювався, відфільтровували. До фільтрату додавали 2 мл 2-пропанолу й залишали в екскляторі на декілька днів до утворення осадів комплексів. Утворені осадки відфільтровували, промивали 2-пропанолом і залишали сушитися на повітрі. Комплекси складу LnL_3bipy є стійкими на повітрі кристалічними речовинами, а комплекси складу LnL_3phen – склоподібними. Забарвлення обох типів комплексів відповідає забарвленню відповідних акваіонів Ln^{3+} . Комплекси складу LnL_3phen та LnL_3bipy були отримані із практично ідентичними виходами, які не залежали від радіусу лантаноду і становили 68–73 %. Для LnL_3phen виходи становили 0,781 г – 0,832 г (68–73 %); для LnL_3bipy – 0,764 г – 0,821 г (68–73 %). Отже, комплекси не проявляють схильність до гідролізу, яка спостерігалась для сполук для трис-комплексів з bipy та диметил- N -бензоїламідфосфатом (Kariaka et al., 2016). Одержані трис-комплекси розчинні в ацетоні, метанолі, ацетонітрилі, хлороформі, під час нагрівання – у 2-пропанолі, нерозчинні у воді та гексані. Температура плавлення варіюється в діапазоні 135,0–136,5 °C для LnL_3bipy та в діапазоні 84,0–85,5 °C для LnL_3phen . Отже, температура плавлення цих комплексів є помітно нижчою за аналогічні трис-комплекси з диметил- N -бензоїламідфосфатом, для яких температура плавлення варіювалась у межах 135–200 °C (Kariaka et al., 2016).

Синтез комплексів $Na[LnL_4]$. Тетракіс-комплекси складу $Na[LnL_4]$ було синтезовано за реакцією обміну між нітратами лантанодів і натрієвою сіллю ліганду (NaL) із розчинів в ацетонітрилі за такою схемою:



Наважку $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1 ммоль) розчиняли під час нагрівання в ацетонітрилі (5 мл), додаючи 6 ммоль (0,17 мл) триетилортоформіату та кип'ятили протягом 2–3 хв. Окремо готували другий розчин: розчиняли 4 ммоль (1,185 г) NaL в ацетонітрилі (5 мл). Одержані два

розчини змішували. Осад, що при цьому утворювався, відфільтровували, до маточного розчину додавали 2 мл 2-пропанолу й залишали в ексікаторі на декілька днів. У процесі повільного випарювання розчинника цільові координаційні сполуки кристалізувалися у вигляді стійких на повітрі кристалічних речовин, забарвлених у кольори відповідних акваіонів Ln(III). Виходи отриманих комплексів не залежали від природи лантаноїду та становили 69–71 % (0,863–0,884 г), що вказує на стійкість сполук до гідролізу в органічних розчинниках. Комплекси розчинні в ацетоні, метанолі, ацетонітрилі, 2-пропанолі, дихлорметані. Нерозчинні у воді й гексані. $T_{пл.}(Na[LnL_4]) = 113 - 115\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результати

ІЧ-спектральні дослідження отриманих сполук. В ІЧ-спектрах характеристичними для карбациламідодифосфатів є смуги поглинання валентних коливань фосфорильної $\nu(P=O)$ і карбонільної $\nu(C=O)$ груп. У спектрі HL (рис. 2) смуга поглинання при 1693 cm^{-1} була віднесена до валентних коливань карбонільної групи, а смуга при 1232 cm^{-1} – до $\nu(P=O)$ (Каряка, & Амірханов, 2025). У спектрі натрієвої солі NaL характеристичні смуги зсуваються в низькочастотну область: $\Delta\nu(C=O) = 135\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu(P=O) = 35\text{ cm}^{-1}$ (рис. 1, табл. 1), що свідчить про депротування ліганду й делокалізацію електронної густини в межах шестичленного металоциклу. Додатковим свідченням хелатного способу координації карбациламідодифосфатів може бути високочастотний зсув смуги $\nu(P-N)$. Для HL

смуга $\nu(P-N)$ лежить при 900 cm^{-1} (Каряка, & Амірханов, 2025), а у спектрі NaL вона зміщується у високочастотну область на 50 cm^{-1} .

ІЧ-спектри комплексних сполук у межах кожного ряду є практично ідентичними. Положення смуг характеристичних коливань залежно від природи лантаноїду відрізняються не більше ніж на 5 cm^{-1} , що є типовим для комплексів із КАФ-лігандами. Репрезентативні ІЧ-спектри одержаних комплексів показані на рис. 2. У спектрах комплексів лантаноїдів смуги поглинання валентних коливань карбонільної та фосфорильної груп зсуваються в область низьких частот порівняно зі спектром натрієвої солі (табл. 1), що є свідченням координації цих груп до іона лантаноїду. Смуга $\nu(P-N)$ у спектрах координаційних сполук, навпаки, зазнає високочастотного зсуву порівняно зі спектром ліганду та його натрієвої солі, що є додатковим свідченням хелатуючого способу координації L^- . Смуги поглинання валентних коливань нітрогрупи не зазнають суттєвих зміщень під час координації ліганду. Зазначені зсуви смуг під час координації O,O'-диметил-N-(3-нітробензоїл)амідодифосфату є типовими для цього ліганду та для карбациламідодифосфатів естерного типу з ароматичними замісниками при карбонільній групі (Horniichuk et al., 2023, Kariaka, et al., 2015, 2025).

Таблиця 1

Положення смуг деяких характеристичних коливань (cm^{-1}) в ІЧ-спектрах синтезованих сполук

Сполука	HL	NaL	Na[LnL ₄]	LnL ₃ bipy	LnL ₃ phen
$\nu(N-H)$	3177	–	–	–	–
$\nu(C=O)$	1693	1558	1530–1526	1532–1528	1530–1528
$\nu(NO_2)_{ас}$	1538	1530	1530–1526	1532–1528	1530–1528
$\nu(NO_2)_{сим}$	1356	1350	1350–1348	1348–1347	1349–1346
$\nu(P=O)$	1232	1197	1187–1182	1186	1186–1185
$\nu(P-N)$	900	950	966–962	964	964–956

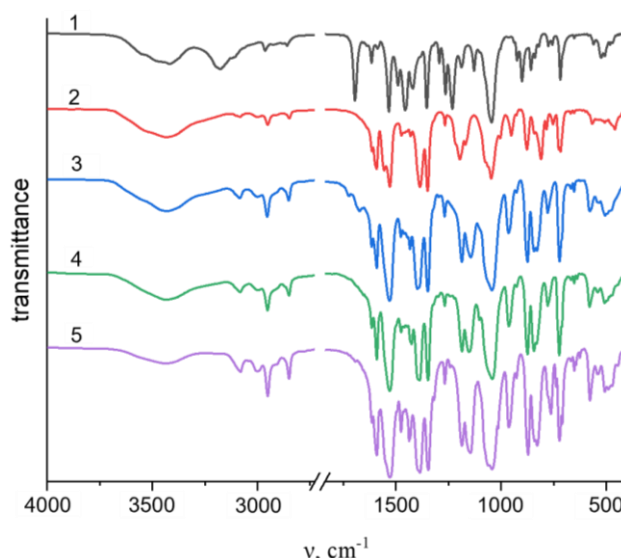


Рис. 21. ІЧ-спектри HL – 1, NaL – 2, і репрезентативні ІЧ спектри Na[LnL₄] – 3, LnL₃phen – 4 і LnL₃bipy – 5

Більш детальний аналіз впливу нітрогрупи ароматичного кільця КАФ ліганду на положення смуг характеристичних коливань у ІЧ-спектрах нейтрального та депротонованого карбациламідодифосфату показав, що для КАФ з нітрогрупою (HL) смуга $\nu(C=O)$ зміщена у високочастотну область на 11 cm^{-1} порівняно з диметил-N-

бензоїламідодифосфатом (HL¹, Kariaka et al., 2016), а смуга $\nu(P=O)$ зсувається на 10 cm^{-1} у низькочастотну область (табл. 2). Помітно відрізняється також положення смуги $\nu(N-H)$, яка для HL зсувається у високочастотну область на 33 cm^{-1} . Для депротонованих лігандів у складі NaL та NaL¹ різниця в положеннях смуг $\nu(C=O)$

залишається приблизно такою ж як для нейтральних КАФ: смуга $\nu(\text{C}=\text{O})$ у спектрі NaL зміщена у високочастотну область на 14 см^{-1} порівняно з NaL^1 . Положення ж смуги $\nu(\text{P}=\text{O})$ для обох натрієвих солей практично збігається (табл. 2). Отже, нітрогрупа у складі

депротонованого ліганду впливає лише на положення смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$, тоді як у нейтральній формі – на положення обох характеристичних смуг $\nu(\text{C}=\text{O})$ та $\nu(\text{P}=\text{O})$.

Таблиця 2

Порівняння коливань (см^{-1}) в ІЧ-спектрах для сполук на основі HL та HL^1				
	HL	HL^1	NaL	NaL^1
$\nu(\text{N-H})$	3177	3144	–	–
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1693	1682	1558	1544
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1232	1242	1197	1195

Дослідження діамантних комплексів лантану методом ^1H та ^{31}P ЯМР-спектроскопії. У ^1H ЯМР-спектрах синтезованих комплексних сполук лантану в розчині $\text{DMSO}-d_6$ спостерігаються кілька груп сигналів (табл. 3): сигнали протонів метокси-груп у діапазоні 3,57–3,62 м.ч., сигнали протонів ароматичного кільця карбациламідофосфату, а також сигнали від протонів 1,10-фенантроліну в LnL_3Phen і біпіридину в LnL_3bipy .

У ЯМР-спектрі комплексу складу $\text{Na}[\text{LaL}_4]$ спостерігається незначний сильнополюсний зсув усіх сигналів протонів відносно до відповідних сигналів у натрієвій солі (NaL). Відсутність сигналу протона амідної групи у спектрі комплексу в області 10,41 м.ч. свідчить про координацію ліганду саме в депротонованій формі, що узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії. У ЯМР-спектрі $\text{Na}[\text{LaL}_4]$ хімічні зсуви сигналів протонів КАФ ліганду практично ідентичні

таким у тетракіс-комплексі $\text{NEt}_4[\text{LaL}_4]$ (Horniichuk et al., 2023), а отже впливу зовнішньосферного катіону на значення хімічних зсувів немає.

У ^1H ЯМР-спектрах комплексів складу LaL_3bipy та LaL_3phen , подібно до тетракіс-комплексів, спостерігаються незначні сильнополюсні зсуви сигналів ароматичних протонів, але для метилатних протонів ліганду (L^-) спостерігаються слабкополюсні зсуви відносно до положення відповідних сигналів у спектрах натрієвої солі (NaL). У спектрах обох комплексів відсутні сигнали протонів амідної групи в області 10,41 м.ч., що свідчить про координацію ліганду (L^-) у депротонованій формі й узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії. Аналіз інтегральної інтенсивності сигналів у спектрах цих комплексів підтвердив відповідність складу комплексів запропонованим брутто-формулам.

Таблиця 3

Значення хімічних зсувів у ^1H ЯМР-спектрах HL, NaL і комплексів лантану

Сполука	^1H , δ , м.ч.
HL	10,41 (д, 1H, NH), 8,79 (с, 1H, C_6H_4), 8,46 (д, 1H, C_6H_4), 8,37 (д, 1H, C_6H_4), 7,81 (т, 1H, C_6H_4), 3,77 (д, 6H, OCH_3).
NaL	8,77 (с, 1H, C_6H_4), 8,40 (д, 1H, C_6H_4), 8,23 (д, 1H, C_6H_4), 7,63 (т, 1H, C_6H_4), 3,52 (д, 6H, OCH_3).
LaL_3phen	(L) $^-$: 8,71 (с, 3H, C_6H_4), 8,37 (д, 3H, C_6H_4), 8,25 (д, 3H, C_6H_4), 7,58 (т, 3H, C_6H_4), 3,57 (д, 18H, OCH_3); phen: 9,28 (с, 2H _a), 8,56 (с, 2H _b), 8,02 (с, 2H _c), 7,57 (с, 3H _d).
LaL_3bipy	(L) $^-$: 8,74 (с, 3H, C_6H_4), 8,40 (д, 3H, C_6H_4), 8,26 (д, 3H, C_6H_4), 7,59 (т, 3H, C_6H_4), 3,62 (д, 18H, OCH_3); bipy: 8,68 (у.с., 2H _a), 8,40 (м., 2H _b), 7,94 (т., 2H _c), 7,59 (т., 2H _d).
$\text{Na}[\text{LaL}_4]$	(L) $^-$: 8,73 (с, 4H, C_6H_4), 8,39 (д, 4H, C_6H_4), 8,24 (д, 4H, C_6H_4), 7,57 (т, 4H, C_6H_4), 3,59 (д, 24H, OCH_3).

У ^{31}P ЯМР-спектрі ліганду (HL) спостерігається один сигнал при 1,70 м.ч. У спектрі натрієвої солі (NaL) спостерігається зсув цього сигналу у слабе поле до 13,70 м.ч., що може бути свідченням утворення депротонованої форми ліганду (L^-) та узгоджується даними ІЧ-спектральних досліджень (табл. 1) і даними ^1H ЯМР-спектроскопії (табл. 3). У спектрах комплексів La^{3+} спостерігаються зсув сигналу у сильне поле порівняно з натрієвою сіллю ліганду, що також може свідчити про утворення комплексів. Для комплексів $\text{Na}[\text{LaL}_4]$, LaL_3phen і LaL_3bipy хімічні зсуви ^{31}P відповідно становлять 12,19 м.ч., 10,21 м.ч. та 12,05 м.ч.

Електронні спектри поглинання комплексів Nd^{3+} . Метод електронної спектроскопії є додатковим інструментом для вивчення будови координаційних сполук, оскільки дозволяє визначити геометрію найближчого оточення забарвлених іонів лантанодів (Binnemans, 2005; Bünzli, & Choprin, 1989). Електронні спектри поглинання для комплексів неодиму (0,01 М розчинів в ацетонітрилі) були досліджені в областях надчутливого $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ (560–610 нм) і $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ (420–440 нм) f-f переходів іона Nd^{3+} (рис. 3, 4). У спектрах всіх комплексів в області $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ переходу спостерігається синглетна смуга з чітким максимумом, що вказує на присутність одного оптичного центру у складі синтезованих комплексів і підтверджує їхню індивідуальність (Kariaka et al., 2015). Для NdL_3phen

максимум смуги поглинання в цьому діапазоні розміщується при 430,6 нм, для NdL_3bipy – за 430,5 нм і для $\text{Na}[\text{NdL}_4]$ – при 429,9 нм. В області надчутливого переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ (рис. 4) для кожного комплексу спостерігається мультиплетна структура, для якої положення компонентів і співвідношення їхніх інтенсивностей вказує на реалізацію координаційного числа 8 (Kariaka et al., 2015; Karkaker, 1971). Цей висновок узгоджується з даними ІЧ- і ЯМР-спектрів. Незначні відмінності в положенні смуг, що спостерігаються у спектрах досліджених комплексів Nd^{3+} можна пояснити відмінностями ковалентного внеску у зв'язки метал-ліганд ($\text{Nd}-\text{O}$) (Karkaker, 1971). Для комплексу $\text{NEt}_4[\text{NdL}_4]$ (Horniichuk et al., 2023) максимума смуг поглинання в ділянках переходів $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ і $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ близькі до таких у спектрі комплексу $\text{Na}[\text{NdL}_4]$, що вказує на незначний вплив позасферного катіону на ковалентність зв'язків $\text{Nd}-\text{O}$ в тетракіс-КАФ комплексному аніоні.

Оцінювання люмінесцентних властивостей комплексів європію та тербію. Зазвичай комплексні сполуки Eu^{3+} та Tb^{3+} проявляють інтенсивну емісію у видимому діапазоні світла (червоного та зеленого кольору, відповідно), яку можна спостерігати неозброєним оком під час опромінення зразків ультрафіолетовим світлом. Проте, для одержаних сполук Eu^{3+} та Tb^{3+} люмінесценція під час опромінення УФ лампами з $\lambda_{\text{макс}}$ 254 нм і 365 нм не спостерігалась. Раніше було показано, що

нітрогрупа у складі HL перешкоджає ефективному трансферу енергії з ліганду на метал, а також є гасником збуджених рівнів Eu^{3+} та Tb^{3+} (Horniichuk et al., 2023). Відсутність видимої емісії для одержаних змішанолігандних комплексів під час їхнього фотозбудження УФ лампою вказує на те, що трансфер енергії з додаткових лігандів біру та рhen на центральні іони також не є ефективним у присутності О,О'-диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфату у складі комплексів.

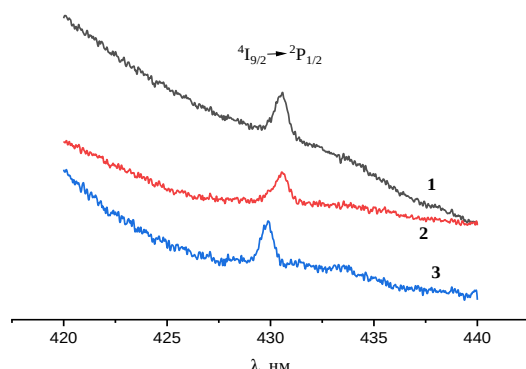


Рис. 3. Електронні спектри поглинання комплексів: 1 – NdL_3phen , 2 – NdL_3bipy та 3 – $\text{Na}[\text{NdL}_4]$ в області переходу $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$

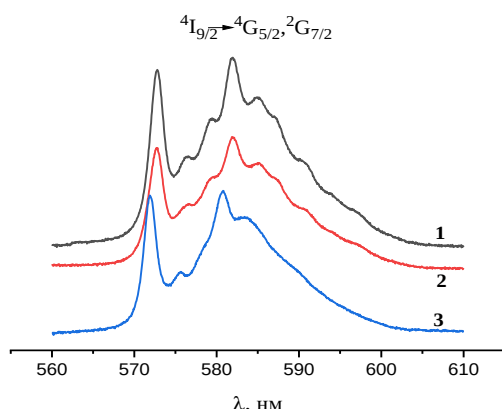


Рис. 4. Електронні спектри поглинання комплексів: 1 – NdL_3phen , 2 – NdL_3bipy та 3 – $\text{Na}[\text{NdL}_4]$ в області надчутливого переходу $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}, 2G_{7/2}$

Дискусія і висновки

На основі КАФ ліганду О,О'-диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфату (HL) синтезовано й виділено нові координаційні сполуки лантанодів (III) складу $\text{Na}[\text{LnL}_4]$, LnL_3phen і LnL_3bipy ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$). Комплекси складу LnL_3bipy та $\text{Na}[\text{LnL}_4]$ представляють собою кристалічні речовини, тоді як сполуки LnL_3phen є склоподібними речовинами, що мають помітно нижчу температуру плавлення порівняно із LnL_3bipy та $\text{Na}[\text{LnL}_4]$.

Одержані комплекси мають подібну розчинність, але тетракіс-комплекси відрізняються здатністю розчинятися в 2-пропанолі без нагрівання.

Встановлено, що присутність нітро-групи у складі ароматичного замісника при карбонільній групі зменшує ймовірність гідролізу комплексних сполук у органічних розчинниках, що дозволяє отримувати комплекси з досить високими виходами незалежно від природи лантаноду.

Інфрачервона спектроскопія. Характеристичні смуги $\nu(\text{P}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, а також смуги $\nu(\text{P}-\text{N})$ у спектрах синтезованих комплексів зазнають суттєвих зсувів відносно до спектра натрієвої солі ліганду (NaL), що свідчить про бі-

дентатну координацію ліганду до іона лантаноду Ln^{3+} . Відсутність у спектрах комплексів смуг поглинання $\nu(\text{N}-\text{H})$ доводить координацію ліганду в депротонованому стані. Зсуви смуг в ІЧ-спектрах – типові для цього ліганду та співвимірні з такими ж для КАФ-лігандів естерного типу з ароматичними замісниками біля карбонільної групи.

Уведення NO_2 -групи в ароматичне кільце ліганду призводить до зміни електронної густини на функціональних фрагментах $\text{C}=\text{O}$ та $\text{P}=\text{O}$ за рахунок мезомерного й індуктивного ефекту, що обумовлює зсув смуги валентних коливань карбонільної групи у височастотну область, а смуги валентних коливань фосфорильної групи – у низькочастотну область порівняно з ІЧ-спектром диметил-N-бензоїламідифосфатом. У депротонованому стані у складі NaL вплив NO_2 -групи в ароматичного кільця ліганду на положення смуги $\nu(\text{P}=\text{O})$ нівелюється.

^1H ЯМР-спектроскопія. У спектрах комплексів лантану спостерігаються сильнополярні зсуви всіх сигналів ароматичних протонів, а також протонів метоксильних груп у тетракіс-комплексі $\text{Na}[\text{LaL}_4]$, проте у нейтральних комплексах (LaL_3phen та LaL_3bipy) сигналів від протонів метоксильних груп зазнають слабкополярні зсуви відносно до спектрів натрієвої солі ліганду (NaL). Аналіз інтегральних інтенсивностей сигналів у ^1H ЯМР-спектрах трис-КАФ комплексів доводить співвідношення КАФ і додаткового лігандів 3:1. Відсутність сигналів від протону амідної групи свідчить про координацію КАФ ліганду в депротонованому стані.

Порівняння спектрів ^1H ЯМР комплексів $\text{NEt}_4[\text{LaL}_4]$ (Horniichuk et al., 2023) та $\text{Na}[\text{LaL}_4]$ показало, що сигнали від протонів метоксильних груп практично однакові 3,58 м.ч і 3,59 м.ч., а це свідчить про відсутність залежності хімічного зсуву від природи зовнішньосферного катіону.

Електронна спектроскопія. Синглет у спектрах поглинання комплексів неодиму Nd^{3+} в області переходу $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ (420–440 нм) вказує на те, що всі комплекси мають один оптичний центр. Співвідношення інтенсивностей і положення смуг в області надчутливого f-f переходу $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}, 2G_{7/2}$ (560–610 нм) дозволяє встановити, що координаційне число для синтезованих сполук дорівнює 8.

Отже, на підставі досліджень методами інфрачервоної, електронної та ЯМР-спектроскопії запропонована будова досліджених комплексів і спосіб координації КАФ ліганду: бідентатно-циклічна координація в депротонованому стані через атоми кисню карбонільної та фосфорильної груп. Координаційне число центрального атома для всіх комплексів дорівнює 8.

Візуальна оцінка люмінесцентних властивостей одержаних комплексів з Eu^{3+} та Tb^{3+} вказує на те, що трансфер енергії з додаткових лігандів біру та рhen на центральні іони не є ефективним у присутності О,О'-диметил-N-(3-нітробензоїл)амідофосфату у складі комплексів.

Внесок авторів: Євгеній Борисенко – дослідження, формальний аналіз, написання (оригінальна чернетка); Олександр Горнійчук – дослідження, формальний аналіз, візуалізація; Віктор Труш – дослідження, методологія; Наталія Каряка – концептуалізація, формальний аналіз, написання (перегляд і редагування); Володимир Амірханов – концептуалізація, завідування, залучення фінансування, написання (перегляд і редагування).

Джерела фінансування. Робота виконана за підтримки гранту Міністерства освіти і науки України № 22BF037-04. Автори висловлюють вдячність усім захисникам України, завдяки яким ця публікація стала можливою.

Список використаних джерел

Каряка, Н. С., & Амірханов, В. М. (2025). ІЧ-спектральні критерії координації карбацциламідифосфатів. ВПЦ "Київський університет".

https://inorgchem.knu.ua/ua/images/stories/INORGCHEM/Literatura/ftir_spectra_caf_2025.pdf

- Binnemans, K. (2005). Rare-earth beta-diketonates. In K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bünzli, & V. K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (pp. 35, 107–272). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)35003-3](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)35003-3)
- Bünzli, J.-C. G. (2015). On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 293–294, 19–47. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>
- Bünzli, J.-C. G., & Choppin, G. R. (Eds.). (1989). *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice*. Elsevier Science.
- Carlotto, A., Babetto, L., Carlotto, S., Miozzi, M., Seraglia, R., Casarin, M., Bottaro, G., Rancan, M., & Armelao, L. (2020). Luminescent thermometers: from a library of Eu(III)- β -diketonates to a general model for predicting the thermometric behaviour of europium-based coordination systems. *ChemPhotoChem*, 4(11), 518–531. <https://doi.org/10.1002/cptc.202000116>
- Chen, Q., Zhang, J., Ye, Q., Qin, S., Li, L., Teng, M., & Wong, W.-Y. (2025). Progress in Luminescent Materials Based on Europium(III) Complexes of β -Diketones and Organic Carboxylic Acids. *Molecules*, 30(6), 1342. <https://doi.org/10.3390/molecules30061342>
- Costa, I. F., Blois, L., Paolini, T. B., Assuncão, I. P., Teotonio, E. E. S., Felinto, M. C. F. C., Moura Jr., R. T., Longo, R. L., Faustino, W. M., Carlos, L. D., Malta, O. L., Carneiro Neto, A. N., & Brito, H. F. (2024). Luminescence properties of lanthanide tetrakis complexes as molecular light emitters. *Coordination Chemistry Reviews*, 502. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215590>
- Hamon, N., Roux, A., Beyler, M., Mulatier, J.-C., Andraud, C., Nguyen, C., Maynadier, M., Bettache, N., Duperray, A., Grichine, A., Brasselet, S., Gary-Bobo, M., Maury, O., & Tripiet, R. (2020). Pycen-based Ln(III) complexes as highly luminescent bioprobes for in vitro and in vivo one- and two-photon bioimaging applications. *Journal of the American Chemical Society*, 142(23), 10184–10197. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c03496>
- Hasegawa, M., Ohmagari, H., Tanaka, H., & Machida, K. (2022). Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 50, Article 100484. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484>
- Horniichuk, O. Y., Kariaka, N. S., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Trush, V. O., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2021). Efficient sensitized luminescence of binuclear Ln(III) complexes based on a chelating bis-carbacylamidophosphate. *Journal of Fluorescence*, 31(4), 1029–1039. <https://doi.org/10.1007/s10895-021-02733-0>
- Horniichuk, O. Y., Klimov, I. S., Trush, V. O., Kariaka, N. S., Domasevitch, K. V., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., & Amirkhanov, V. M. (2023). Synthesis and characterization of the new carbacylamidophosphate based rare earth tetrakis-complexes NEt₄[LnL₄]. Effect of the ligand nitro group on luminescence of Eu³⁺ and Tb³⁺. *Journal of Molecular Structure*, 1265, Article 134882. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134882>
- Kariaka, N. S., Smola, S. S., Halushchenko, V. S., Rusakova, N. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2023). Dual near infrared and visible highly luminescent samarium complexes based on dimethyl-N-benzoylamidophosphate. *Chemical Papers*, 77(10), 5989–5997. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-02915-z>
- Kariaka, N. S., Trush, V. A., Gawryszewska, P., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2016). Spectroscopy and structure of [LnL₃bipy] and [LnL₃phen] complexes with CAPH type ligand dimethylbenzoylamidophosphate. *Journal of Luminescence*, 178, 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.018>
- Kariaka, N. S., Trush, V. A., Medvediev, V. V., Dyakonenko, V. V., Shishkin, O. V., Smola, S. S., Fadeyev, E. M., Rusakova, N. V., & Amirkhanov, V. M. (2015). Coordination compounds based on CAPH type ligand: Synthesis, structural characteristics and luminescence properties of tetrakis-complexes CsLnL₄ with dimethylbenzoylamidophosphate. *Journal of Coordination Chemistry*, 69(1), 123–134. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1115024>
- Kariaka, N., Panasiuk, D., Trush, V., Smola, S., Rusakova, N., Dyakonenko, V., Shishkina, S., Lipa, A., Bienko, A., Nasalska, J., Gawryszewska, P., & Amirkhanov, V. (2025). Dual visible and NIR emission, mechanoluminescence, and magnetic properties of PPh₄[LnL₄] chelates with diphenyl-N-benzoylamidophosphate. *Molecules*, 30(6), Article 1245. <https://doi.org/10.3390/molecules30061245>
- Karraker, D. G. (1971). Spectral studies on the Nd³⁺ and Er³⁺ chelates of heptafluorodimethyloctanedione. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33(11), 3713–3718. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80278-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80278-6)
- Kostova, I. (2005). Lanthanides as anticancer agents. *Curr Med Chem Anticancer Agents*, 5(6), 591–602. <https://doi.org/10.2174/156801105774574694>
- Li, D., Yadav, A., Zhou, H., Roy, K., Thanasekaran, P., & Lee, C. (2024). Advances and applications of metal-organic frameworks (MOFs) in emerging technologies: a comprehensive review. *Global Challenges*, 8(2), 2300244. <https://doi.org/10.1002/gch2.202300244>
- Li, P., & Li, H. (2021). Recent progress in the lanthanide-complexes based luminescent hybrid materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 441, Article 213988. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213988>
- Michnik, Ł., Carneiro Neto, A. N., Trush, V. A., Korabik, M., Malta, O. L., Amirkhanov, V. M., & Gawryszewska, P. (2024). The effect of the outer-sphere cations on the photophysical and magnetic properties of rare earth complexes with 2,2,2-trichloro-N-(diphenylphosphoryl)acetamide. *Optical Materials*, X, 23, Article 100332. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2024.100332>
- Pham, Y. H., Trush, V. A., Carneiro Neto, A. N., Korabik, M., Sokolnicki, J., Weselski, M., Malta, O. L., Amirkhanov, V. M., & Gawryszewska, P. (2020). Lanthanide complexes with N-phosphorylated carboxamide as UV converters with excellent emission quantum yield and single-ion magnet behavior. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(29), 9993–10009. <https://doi.org/10.1039/D0TC01445A>
- Puntus, L. N., Lyssenko, K. A., Pekareva, I. S., & Bünzli, J.-C. G. (2009). Intermolecular interactions as actors in energy-transfer processes in lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(27), 9265–9277. <https://doi.org/10.1021/jp902390z>
- Saleem H, Iqbal U. (2018). The Fight Against Cancer: Nitrobenzaldehyde as the Potential Warrior. *Cureus*, 10(2). <https://doi.org/10.7759/cureus.2163>
- Savchuk, M. O., Litsis, O. O., Kariaka, N. S., Trush, V. O., Dyakonenko, V. V., Smola, S. S., Rusanova, J. A., Sliva, T. Y., Shishkina, S. V., & Amirkhanov, V. M. (2024). Polymeric sodium salts and monomeric lanthanide coordination compounds with diphenyl-N-trichloroacetylamidophosphate: Synthesis and characterization. *Inorganica Chimica Acta*, 559, 121783. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121783>
- Tessitore, G. M. (2023). The role of lanthanide luminescence in advancing technology. *RSC Advances*, 13(26), 17887–17911. <https://doi.org/10.1039/D3RA00991B>
- Trejgis, K., Ledwa, K., Bednarkiewicz, A., & Marciniak, L. (2022). A single-band radiometric luminescent thermometer based on tetrafluorides operating entirely in the infrared region. *Nanoscale Advances*, 4, 437–446. <https://doi.org/10.1039/D1NA00727K>
- Tubau, Á., Rodríguez, L., Pander, P., Weatherill, L., Dias, F. B., Font-Bardia, M., & Vicente, R. (2024). Slow magnetic relaxation and luminescence properties in β -diketonate lanthanide(III) complexes. Preparation of Eu(III) and Yb(III) OLED devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 12(22), 8127–8144. <https://doi.org/10.1039/D4TC00902A>
- Ye, H., Dong, X., Xu, M., Cheng, X., Dai, J., & Zhang, J. (2020). Research Progress of Europium Complexes Luminescent Materials. *Materials Science Forum*, 1001, 1–15. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1001.1>

References

- Binnemans, K. (2005). *Rare-earth beta-diketonates*. In K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bünzli, & V. K. Pecharsky (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (pp. 35, 107–272). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)35003-3](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)35003-3)
- Bünzli, J.-C. G., & Choppin, G. R. (Eds.). (1989). *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice*. Elsevier Science.
- Bünzli, J.-C. G. (2015). On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 293–294, 19–47. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>
- Carlotto, A., Babetto, L., Carlotto, S., Miozzi, M., Seraglia, R., Casarin, M., Bottaro, G., Rancan, M., & Armelao, L. (2020). Luminescent thermometers: from a library of Eu(III)- β -diketonates to a general model for predicting the thermometric behaviour of europium-based coordination systems. *ChemPhotoChem*, 4(11), 518–531. <https://doi.org/10.1002/cptc.202000116>
- Chen, Q., Zhang, J., Ye, Q., Qin, S., Li, L., Teng, M., & Wong, W.-Y. (2025). Progress in Luminescent Materials Based on Europium(III) Complexes of β -Diketones and Organic Carboxylic Acids. *Molecules*, 30(6), 1342. <https://doi.org/10.3390/molecules30061342>
- Costa, I. F., Blois, L., Paolini, T. B., Assuncão, I. P., Teotonio, E. E. S., Felinto, M. C. F. C., Moura Jr., R. T., Longo, R. L., Faustino, W. M., Carlos, L. D., Malta, O. L., Carneiro Neto, A. N., & Brito, H. F. (2024). Luminescence properties of lanthanide tetrakis complexes as molecular light emitters. *Coordination Chemistry Reviews*, 502. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215590>
- Hamon, N., Roux, A., Beyler, M., Mulatier, J.-C., Andraud, C., Nguyen, C., Maynadier, M., Bettache, N., Duperray, A., Grichine, A., Brasselet, S., Gary-Bobo, M., Maury, O., & Tripiet, R. (2020). Pycen-based Ln(III) complexes as highly luminescent bioprobes for in vitro and in vivo one- and two-photon bioimaging applications. *Journal of the American Chemical Society*, 142(23), 10184–10197. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c03496>
- Hasegawa, M., Ohmagari, H., Tanaka, H., & Machida, K. (2022). Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 50, Article 100484. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484>
- Horniichuk, O. Y., Kariaka, N. S., Smola, S. S., Rusakova, N. V., Trush, V. O., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2021). Efficient sensitized luminescence of binuclear Ln(III) complexes based on a chelating bis-carbacylamidophosphate. *Journal of Fluorescence*, 31(4), 1029–1039. <https://doi.org/10.1007/s10895-021-02733-0>
- Horniichuk, O. Y., Klimov, I. S., Trush, V. O., Kariaka, N. S., Domasevitch, K. V., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Smola, S. S., Rusakova, N. V., & Amirkhanov, V. M. (2023). Synthesis and characterization of the new carbacylamidophosphate based rare earth tetrakis-complexes NEt₄[LnL₄]. Effect of the ligand nitro group on luminescence of Eu³⁺ and Tb³⁺. *Journal of Molecular Structure*, 1265, Article 134882. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134882>
- Kariaka, N. S., & Amirkhanov, V. M. (2025). IR spectral criteria for the coordination of carbacylamidophosphates. Publishing and Polygraphic Centre "Kyiv University". https://inorgchem.knu.ua/ua/images/stories/INORGCHEM/Literatura/ftir_spectra_caf_2025.pdf
- Kariaka, N. S., Smola, S. S., Halushchenko, V. S., Rusakova, N. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2023). Dual near infrared and visible highly luminescent samarium complexes based on dimethyl-N-benzoylamidophosphate. *Chemical Papers*, 77(10), 5989–5997. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-02915-z>

- Kariaka, N. S., Trush, V. A., Gawryszewska, P., Dyakonenko, V. V., Shishkina, S. V., Sliva, T. Y., & Amirkhanov, V. M. (2016). Spectroscopy and structure of [LnL3bipy] and [LnL3phen] complexes with CAPH type ligand dimethylbenzoylamidophosphate. *Journal of Luminescence*, 178, 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.018>
- Kariaka, N. S., Trush, V. A., Medvediev, V. V., Dyakonenko, V. V., Shishkin, O. V., Smola, S. S., Fadeyev, E. M., Rusakova, N. V., & Amirkhanov, V. M. (2015). Coordination compounds based on CAPH type ligand: Synthesis, structural characteristics and luminescence properties of tetrakis-complexes CsLnL₄ with dimethylbenzoylamidophosphate. *Journal of Coordination Chemistry*, 69(1), 123–134. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1115024>
- Kariaka, N., Panasiuk, D., Trush, V., Smola, S., Rusakova, N., Dyakonenko, V., Shishkina, S., Lipa, A., Bienko, A., Nasalska, J., Gawryszewska, P., & Amirkhanov, V. (2025). Dual visible and NIR emission, mechanoluminescence, and magnetic properties of PPh₄[LnL₄] chelates with diphenyl-N-benzoylamidophosphate. *Molecules*, 30(6), Article 1245. <https://doi.org/10.3390/molecules30061245>
- Karraker, D. G. (1971). Spectral studies on the Nd³⁺ and Er³⁺ chelates of heptafluorodimethyloctanedione. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33(11), 3713–3718. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80278-6](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80278-6)
- Kostova, I. (2005). Lanthanides as anticancer agents. *Curr Med Chem Anticancer Agents*, 5(6), 591–602. <https://doi.org/10.2174/156801105774574694>
- Li, D., Yadav, A., Zhou, H., Roy, K., Thanasekaran, P., & Lee, C. (2024). Advances and applications of metal-organic frameworks (MOFs) in emerging technologies: a comprehensive review. *Global Challenges*, 8(2), 2300244. <https://doi.org/10.1002/gch2.202300244>
- Li, P., & Li, H. (2021). Recent progress in the lanthanide-complexes based luminescent hybrid materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 441, Article 213988. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213988>
- Michnik, Ł., Carneiro Neto, A. N., Trush, V. A., Korabik, M., Malta, O. L., Amirkhanov, V. M., & Gawryszewska, P. (2024). The effect of the outer-sphere cations on the photophysical and magnetic properties of rare earth complexes with 2,2,2-trichloro-N-(diphenylphosphoryl)acetamide. *Optical Materials*, X, 23, Article 100332. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2024.100332>
- Pham, Y. H., Trush, V. A., Carneiro Neto, A. N., Korabik, M., Sokolnicki, J., Weselski, M., Malta, O. L., Amirkhanov, V. M., & Gawryszewska, P. (2020).

- Lanthanide complexes with N-phosphorylated carboxamide as UV converters with excellent emission quantum yield and single-ion magnet behavior. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(29), 9993–10009. <https://doi.org/10.1039/D0TC01445A>
- Puntus, L. N., Lyssenko, K. A., Pekareva, I. S., & Bünzli, J.-C. G. (2009). Intermolecular interactions as actors in energy-transfer processes in lanthanide complexes with 2,2'-bipyridine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(27), 9265–9277. <https://doi.org/10.1021/jp902390z>
- Saleem, H., Iqbal, U. (2018). The Fight Against Cancer: Nitrobenzaldehyde as the Potential Warrior. *Cureus*, 10(2). <https://doi.org/10.7759/cureus.2163>
- Savchuk, M. O., Litsis, O. O., Kariaka, N. S., Trush, V. O., Dyakonenko, V. V., Smola, S. S., Rusanova, J. A., Sliva, T. Y., Shishkina, S. V., & Amirkhanov, V. M. (2024). Polymeric sodium salts and monomeric lanthanide coordination compounds with diphenyl-N-trichloroacetylamidophosphate: Synthesis and characterization. *Inorganica Chimica Acta*, 559, 121783. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121783>
- Tessitore, G. M. (2023). The role of lanthanide luminescence in advancing technology. *RSC Advances*, 13(26), 17887–17911. <https://doi.org/10.1039/D3RA00991B>
- Trejgis, K., Ledwa, K., Bednarkiewicz, A., & Marciniak, L. (2022). A single-band ratiometric luminescent thermometer based on tetrafluorides operating entirely in the infrared region. *Nanoscale Advances*, 4, 437–446. <https://doi.org/10.1039/D1NA00727K>
- Tubau, Á., Rodríguez, L., Pander, P., Weatherill, L., Dias, F. B., Font-Bardía, M., & Vicente, R. (2024). Slow magnetic relaxation and luminescence properties in β-diketonate lanthanide(III) complexes. Preparation of Eu(III) and Yb(III) OLED devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 12(22), 8127–8144. <https://doi.org/10.1039/D4TC00902A>
- Ye, H., Dong, X., Xu, M., Cheng, X., Dai, J., & Zhang, J. (2020). Research Progress of Europium Complexes Luminescent Materials. *Materials Science Forum*, 1001, 1–15. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1001.1>

Отримано редакцією журналу / Received: 14.07.25
Прорецензовано / Revised: 15.08.25
Схвалено до друку / Accepted: 02.09.25

Yevhenii BORYSENKO¹, Student
e-mail: boresenko2005@gmail.com

Oleksandr HORNIICHUK¹, PhD
ORCID ID: 0000-0003-3771-6136
e-mail: oleksandr.horniichuk@gmail.com

Viktor TRUSH¹, PhD (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-8267-9392
e-mail: viktor.trush@knu.ua

Nataliia KARIAKA¹, PhD (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-8355-4938
e-mail: nataliia.kariaka@knu.ua

Volodymyr AMIRKHA NOV¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0003-3499-267X
e-mail: v_amirkhanov@knu.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS AND SPECTRAL INVESTIGATIONS OF ANIONIC NaLnL₄ AND NEUTRAL MIXED-LIGAND (LnL₃phen, LnL₃bipy) LANTHANIDE (III) COMPLEXES BASED ON O,O'-DIMETHYL-N-(3-NITROBENZOYL)AMIDOPHOSPHATE

Background. Lanthanide complexes Ln³⁺ play an important role in the development of advanced technologies due to their unique photophysical properties, which leads to a constant expansion of their application, from being part of functional metal-organic frameworks (MOFs) for sensor technology and catalysis and components of hybrid materials for optoelectronics to highly sensitive luminescent thermometers that allow temperature measurement in the micro- and nanoscale ranges. The implementation of such properties requires the use of lanthanide complexes Ln³⁺ with highly efficient "antenna" ligands. Among the promising phosphors, lanthanide complexes Ln³⁺ based on carbacylamidophosphates (CAPH ligands) can be distinguished, since the presence of P=O and C=O donor groups in their structure provides high affinity to Ln³⁺ ions with the possibility of chelate coordination through oxygen atoms to form stable six-membered metal cycles.

The aim of this work was to investigate the possibility of forming mono- and hetero-ligand complexes of lanthanides with O,O'-dimethyl-N-(3-nitrobenzoyl)amidophosphate, as well as to study and compare their properties.

Methods. The complexes were synthesized using standard methods based on the exchange reaction between lanthanide nitrate and sodium salts of the ligand in non-aqueous solutions. Methods of infrared, electronic, ¹H, and ³¹P NMR spectroscopies were used to investigate the composition and structure of the synthesized complexes.

Results. On the basis of results of the investigation by IR spectroscopy, it was established that the CAPH ligand coordinates to the lanthanide ion in a deprotonated state bidentate-chelate via the oxygen atoms of the carbonyl and phosphoryl groups. Based on the data of ¹H NMR spectroscopy of lanthanum complexes, the inclusion of the CAPH ligand in the coordination sphere in a deprotonated state was confirmed, and it was also proved that the ratio of CAPH and additional ligands in neutral complexes corresponds to the proposed (3:1). Analysis of the electronic spectra of Nd³⁺ complexes in the ⁴I_{9/2}—⁴G_{5/2}, ²G_{7/2} transition region confirms the realization of the coordination number of the central ion 8.

Conclusions. The new coordination compounds of lanthanides (III) with the following chemical formulas: Na[LnL₄], LnL₃phen, LnL₃bipy, where Ln = La, Nd, Eu, Tb, Er; HL = O,O'-dimethyl-N-(3-nitrobenzoyl)amidophosphate; phen = 1,10-phenanthroline; bipy = α,α'-bipyridine were successfully synthesized. The conclusions about bidentate coordination of ligands to the central atom with the realization of the central ion's coordination number 8 were made based on IR, electronic, ³¹P NMR, and ¹H NMR spectroscopy.

Keywords: carbacylamidophosphate, lanthanides, tetrakis complexes, mixed-ligand complexes, spectroscopy.

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

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

УДК 541.64

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).7](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).7)

Віталій СМОКАЛ, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0001-6832-8625

e-mail: vitalii.smokal@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Сергій СТУДЗИНСЬКИЙ, д-р хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0003-2497-7409

e-mail: studzynski@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Ганна СОЛОДУХА, асп.

ORCID ID: 0009-0001-5561-059X

e-mail: hanna.solodukha@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА НОВИХ ХІНОЛІНОВІСНИХ ПОЛІМЕТАКРИЛАТІВ З АЗОМЕТИНОВИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Вступ. Розробка нових матеріалів на основі азометин-вмісних похідних дає можливість створювати високоефективні оптичні перемикачі, оптичні хвилеводи та фоторезисти. Полімерні матеріали із хромофорними фрагментами дозволяють зменшити час відгуку та поліпшити контрастність рідкокристалічних дисплеїв і використовуються для оптичного зберігання даних.

Методи. ПМР-спектри (400 МГц) усіх сполук записано на спектрометрі Varian Mercury 400 у диметилсульфоксиді (ДМСО- d_6) і дейтерохлороформі ($CDCl_3$) відносно тетраметилсилану. Реєстрацію спектрів оптичного поглинання одержаних сполук виконували на спектрометрі Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 365 за кімнатної температури. Кінетику термоініційованої радикальної полімеризації досліджували дилатометричним методом. Товщину зразків голографічних носіїв вимірювали за допомогою інтерференційного мікроскопа MII-4.

Результати. Хінолін-4-іл-метилен-амінофеноли були отримані шляхом одностадійної реакції конденсації 4-амінофенолів із хінолін-4-карбальдегідами. На основі їхніх метакрилатів методом вільнорадикальної полімеризації було синтезовано гомополімери, а також кополімери з метилметакрилатом. Встановлено, що синтезовані мономерні полімеризуються зі швидкістю більшою, ніж для метилметакрилату, оскільки швидкість обриву ланцюга зменшується внаслідок стеричних перешкод. Склад кополімерів (мольне співвідношення мономерних ланок) було визначено за даними ПМР-спектроскопії, це значення є близьким до вихідного співвідношення мономерів. На основі синтезованих азометинових полімерів створені плівки для голографічного запису шляхом нанесення їхніх розчинів у 1,2-дихлоретані на скляні підкладки.

Висновки. Експериментальні результати, одержані під час термоініційованої радикальної полімеризації синтезованих мономерів, підтверджують здатність останніх до активної гомополімеризації. Дослідження спектрів поглинання синтезованих сполук демонструють індивідуальну фоточутливість у відповідному спектральному діапазоні.

Ключові слова: хінолін-вмісні мономерні, радикальна полімеризація, арил(мет)акрилати, фотохімічні властивості.

Вступ

Розробка нових полімерних матеріалів із широким діапазоном властивостей вимагає міждисциплінарних досліджень, що охоплюють хімію, фізику, матеріалознавство й інженерію. Моделювання властивостей полімерів на стадії синтезу має величезний потенціал для розвитку новітніх застосувань в оптоелектроніці та фотоніці (Lim, 2024; Shujahadeen et al., 2017). Варто зазначити, що основними найбільш перспективними напрямками досліджень в цій галузі є розробка нових високоефективних матеріалів для сонячної енергетики (Singh et al., 2023), фотоактивних сенсорів (Svitkova, & Palchetti, 2020), розумних матеріалів (Fattah-Alhosseini et al., 2024), високоефективних OLED-систем (Kang et al., 2021), матеріалів для очистки стічних вод (Saravanan et al., 2022), очищення повітря та біомедицини (зокрема фотодинамічної терапії та тканинної інженерії). Із широкого спектра полімерних матеріалів варто виділити фотоактивні полімери через їхній відносно простий синтез і точне відтворення змодельованих властивостей. Фоточутливі полімери змінюють фізичні або хімічні властивості під дією опромінення. Найбільш відомі фотоактивні полімери містять азобензолну, азометинову, діарилетилєнові та кумаринові фотоактивні групи. Серед усього різноманіття фотоактивних полімерів азометин-вмісні полімери є перспективними кандидатами для створення нових матеріалів для застосувань у фотоніці.

Азометин-вмісні сполуки є основою для отримання цінних лікарських засобів (Agbektas et al., 2023), таких як антибіотики (Sangar et al., 2024), протиалергічні засоби (Tawfeeq et al., 2019) і протизапальні засоби (Desai et al., 2022). Специфічні азометинові сполуки мають важливе значення в аналітичній хімії (Berhanu et al., 2019; Rosi et al., 2024; Goshisht et al., 2022) і хіміотерапії, і демонструють, зокрема, значну ефективність проти туберкульозу.

До того ж, азометин-вмісні ліганди та їх металокомплекси є перспективними кандидатами для створення на їхній основі нових лікарських засобів (Priyanka et al., 2024). Висока хелатуюча здатність дозволяє їм легко координуватися з іонами перехідних металів. Комплекси перехідних металів мають ряд переваг, включаючи кращу біологічну сумісність і знижену токсичність. Ці метали часто служать основними мікроелементами та кофакторами для різних металоферментів (Vornholt et al., 2024), що підкреслює важливість дизайну та синтезу відповідних комплексів металів. Варто зазначити, що для підвищення їхньої активності запропоновані різні модифікації архітектури лігандів. До того ж, матеріали, що містять азометинові металокомплекси, виявляють люмінесцентні (Purtaş et al., 2023), магнітні (Khayarov et al., 2021) та каталітичні властивості (Ganesh et al., 2024).

Полімери з азометиновим фрагментом, як і азометин-вмісні полімери, досліджені раніше (Derkowska-Zielinska et al., 2016) є багатообіцяючими завдяки їхнім оптичним і фотохімічним властивостям. Полімери, що містять естерні та азометинові ланки, демонструють чудові термічні, фізич-

ні та механічні властивості. Це робить їх ідеальними кандидатами для широкого спектру застосувань в електроніці, фотоніці та передових промислових матеріалах.

Це дослідження присвячене синтезу й характеристиці нових азометинхінолін-вмісних метакрилових мономерів і їхніх гомо- і кополімерів із метилметакрилатом (MMA), і є продовженням попередніх досліджень хіноліно-вмісних сполук (Waszkowska et al., 2021; Smokal et al., 2018). У цій роботі описано синтез і дослідження кінетики полімеризації нових мономерів із бічними азометиновими фрагментами. Результати цього дослідження сприятимуть глибшому розумінню кореляції між хімічною

структурою, полімеризаційною здатністю та фотохімічною поведінкою цих полімерів.

Методи

Відповідні хінолін-4-карбальдегіди **1,2** (рис. 1) були синтезовані за методикою, аналогічною описаній в роботі (Tong et al., 2018). Метилметакрилат промивали водним розчином NaOH для видалення інгібіторів і сушили над CaCl₂ в атмосфері азоту за зниженого тиску. 2,2'-Азобіс(ізобутиронітрил) (АІБН) двічі перекристалізовували з абсолютного метанолу. Усі інші реагенти й розчинники були комерційно доступні та використовувалися без додаткової очистки. Рисунок 1 відображає загальну схему синтезу азометин-вмісних сполук.

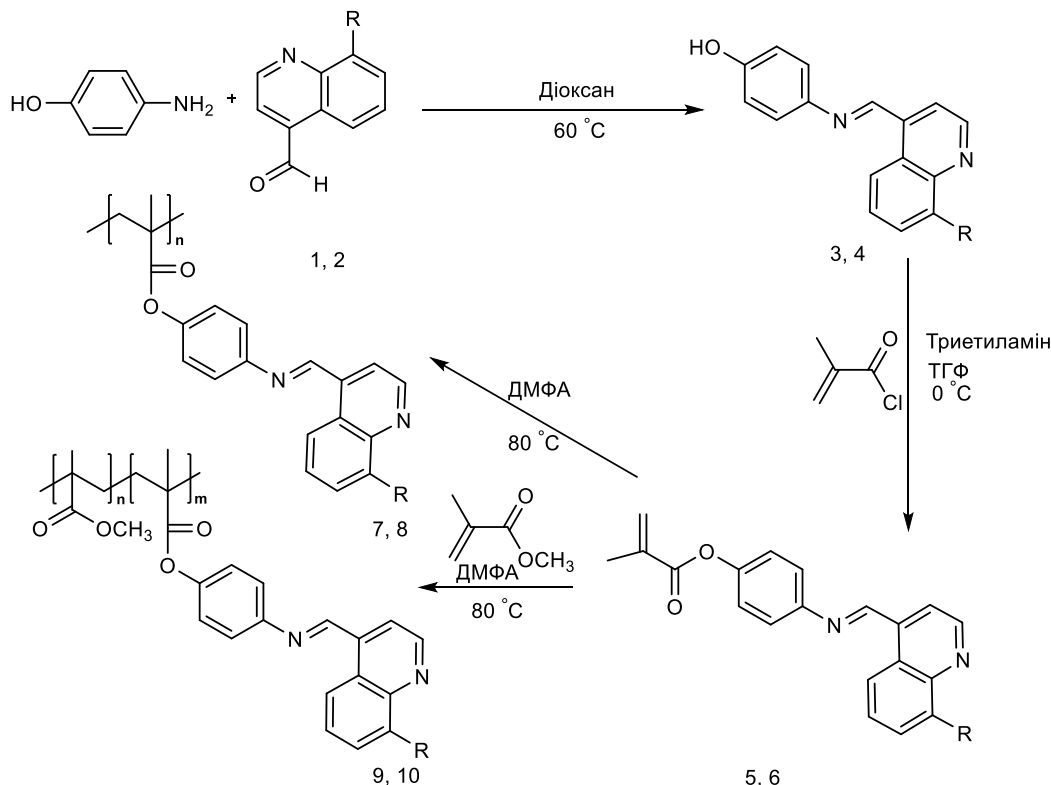


Рис. 1. Хімічні структури та схема синтезу азометин-вмісних сполук, де R=OCH₃ для сполук **1, 3, 5, 7, 9**; R=Cl для сполук **2, 4, 6, 8, 10**

Синтез азометинів із хіноліновим фрагментом відбувається за загальною методикою одержання азометинових сполук. Зокрема, гідроксіязометини були одержані реакцією конденсації 4-амінофенолів з відповідними хінолін-4-карбальдегідами **1, 2**. Реагенти розчиняли в діоксані, реакційну суміш нагрівали протягом 5 год на водяній бані за 95–100 °C. Після охолодження твердий продукт відфільтровували, промивали холодним етанолом і невеликою кількістю гексану, а потім висушували, одержуючи сполуки у вигляді жовтих твердих речовин. Синтезовані хінолін-4-іл-метиленамінофеноли **3, 4** перекристалізовували з етанолу.

Гомополімери **7, 8** і кополімери **9, 10** були синтезовані методом вільнорадикальної полімеризації. Метакрилові мономер **5, 6** кополімеризували з MMA в мольному співвідношенні 1:3. Реакції гомо- та кополімеризації проводили у розчині ДМФА за 80 °C, в атмосфері аргону, масова частка мономерів становила 10 %. Як ініціатор радикальної полімеризації використовували АІБН (1 мас. % від маси мономеру). Перед полімеризацією мономерну суміш дегазували багаторазовими циклами

заморожування-відкачування-розморожування. Після полімеризації реакційну суміш виливали в метанол для видалення сполук, що не прореагували. Очистку проводили методом переосадження. Одержані полімери відокремлювали від метанолу та сушили у вакуумі за 50 °C протягом 12 год. Кінетику термодеструкції радикальної полімеризації нових мономерів досліджували дилатометричним методом із використанням катетометра КМ-6. Структуру та склад кополімерів (мольне співвідношення мономерних ланок у відповідних кополімерах) визначали на основі даних ПМР-спектроскопії, одержане значення виявилось близьким до початкового співвідношення введених комономерів. Фотохімічні дослідження синтезованих полімерів проводили в розчинах, як розчинник використовувався ТГФ, спектри поглинання одержані за кімнатної температури. Тонкі плівки синтезованих азометин-вмісних полімерів були одержані методом спін-коатінгу (Collier et al., 1973). Плівки голографічних реєструючих середовищ (ГРС) на основі синтезованих азометинових гомополімерів отримували шляхом нанесення розчинів азометинів у 1,2-дихлоретані

на скляні підкладки та сушіння протягом 48 год у термошафі за температури 80 °С. Товщину зразків ГРС вимірювали за допомогою інтерференційного мікроскопу МІІ-4, вона становила 1–1,1 мкм. Для голографічних досліджень готували зразки плівок азометинових полімерів із вільною поверхнею (скляна підкладка – полімерна плівка). У плівках азометинових полімерів реєстрували голограми плоского хвильового фронту (ПХФ) для паралельної ($e_1||e_2$) та ортогональної ($e_1\perp e_2$) орієнтацій електричних векторів падаючих об'єктної (e_1) та опорної (e_2) світлових хвиль (Collier et al., 1973; Nikolova, 2009). Для запису голограм ПХФ використовували твердотільний напівпровідниковий лазер із довжиною хвилі випромінювання $\lambda_{\text{irr}} = 450$ нм зі співвідношенням інтенсивностей світла об'єктного (I_1) та опорного (I_2) променів 1:1. Інтенсивність світла $I_1 + I_2$ опромінення зразків голографічних реєструючих середовищ (ГРС) становила $5 \cdot 10^3$ Вт/м². Контрольованим параметром була дифракційна ефективність записаної голограми ПХФ, визначена у –1 порядку дифракції. Просторова частота запису голограм ω становила ~ 250 мм⁻¹. Значення дифракційної ефективності (η) голограм визначали стандартним методом (Nikolova, 2009; Davidenko et al., 2018) як відношення інтенсивності світла у –1 порядку дифракції до інтенсивності падаючого (відновлюючого) лазерного променя для паралельної ($e_1||e_2$) і перпендикулярної ($e_1\perp e_2$) орієнтацій електричних векторів записуючих лазерних променів (відповідно, $\eta_{||}$ та $\eta_{\perp}$). Залежності $\eta_{||}$ та $\eta_{\perp}$ вимірювали після початку та завершення експонування голограми. Після завершення експонування опорний промінь не вимикали. Кожне нове вимірювання проводили на новій ділянці плівки ГРС, щоб виключити вплив попереднього експерименту (ефект пам'яті голографічного запису). Усі вимірювання проводили за кімнатної температури 20 °С.

Результати

У цій роботі було синтезовано вихідні азометин-вмісні гідроксі похідні з –Cl та –OCH₃ замісниками у 8-му положенні хінолінового кільця, метакрилати на їхній основі, гомо- та кополімери останніх.

4-((8-метоксихінолін-4-іл)метилен)амінофенол 3

Вихід 80 %. ¹H NMR (DMSO-d₆; 400 МГц), м.д.: 4,0 (с, 3H, OCH₃), 6,8 (д, 2H, PhH), 7,1 (д, 1H, ArH), 7,3 (д, 2H, PhH), 7,5 (т, 1H, ArH), 7,9 (с, 1H, ArH), 8,4 (д, 1H, ArH), 8,9 (с, 1H, ArH), 9,2 (с, 1H, –CH=N–), 9,5 (ш.с, 1H, –OH).

4-((8-хлорхінолін-4-іл)метилен)амінофенол 4

¹H NMR (DMSO-d₆; 400 МГц), м.д.: 6,8 (д, 2H, PhH), 7,3 (д, 2H, PhH), 7,5 (т, 1H, ArH), 7,8 (д, 1H, ArH), 8,0 (с, 1H, ArH), 9,0 (д, 1H, ArH), 9,05 (с, 1H, ArH), 9,2 (с, 1H, –CH=N–), 9,4 (с, 1H, –OH).

4-((8-метоксихінолін-4-іл)метилен)амінофенілметакрилат 5

Вихід 60 %. ¹H NMR (CDCl₃; 400 МГц), м.д.: 2,08 (с, 3H, CH₃), 4,0 (с, 3H, OCH₃), 5,7 (с, 1H, =CH₂), 6,3 (с, 1H, =CH₂), 7,1 (д, 1H, ArH), 7,20–7,27 (д, 2H, PhH), 7,34–7,35 (д, 2H, PhH), 7,6 (т, 1H, ArH), 8,0 (с, 1H, ArH), 8,3 (д, 1H, ArH), 9,0 (д, 1H, ArH), 9,1 (с, 1H, –CH=N–).

4-((8-хлорхінолін-4-іл)метилен)амінофенілметакрилат 6

Для отримання мономеру 6 було використано ту саму процедуру, що й для 5. Жовту аморфну тверду речовину було отримано з виходом 70 %. ¹H NMR (CDCl₃; 400 МГц), м.д.: 2,09 (с, 3H, CH₃), 5,7 (с, 1H, =CH₂), 6,3 (с, 1H, =CH₂), 7,22–7,24 (д, 2H, PhH), 7,36–7,38 (д, 2H, PhH), 7,59 (т, 1H, ArH), 7,91–7,94 (д, 1H, ArH), 8,0 (д, 1H, ArH), 8,83–8,85 (д, 1H, ArH), 9,1 (с, 1H, –CH=N–), 9,18–9,19 (д, 1H, ArH).

Гомополімер 4-((8-метоксихінолін-4-іл)метилен)амінофенілметакрилату 7

¹H NMR (CDCl₃; 400 МГц), м.д.: метиленові протони основного макроланцюга мають широкий сигнал у діапазоні 1,0–1,3, протони CH₃ групи мають синглетний сигнал 1,65, протони групи –OCH₃ 3,52. Протони хінолінового фрагмента та фенільного кільця мають широкий сигнал у діапазоні 7,2–9,5.

Гомополімер 4-((8-хлорхінолін-4-іл)метилен)амінофенілметакрилату 8

¹H NMR (CDCl₃; 400 МГц), м.д.: метиленові протони основного макроланцюга мають широкий сигнал у діапазоні 1,0–1,3, протони CH₃ групи мають синглетний сигнал 1,65, протони групи –OCH₃ 3,52. Протони хінолінового фрагмента та фенільного кільця мають широкий сигнал у діапазоні 7,3–8,0.

Кополімер 4-((8-метоксихінолін-4-іл)метилен)амінофенілметакрилату з MMA 9

¹H NMR (CDCl₃; 400 МГц), м.д.: метиленові протони основного макроланцюга та CH₃ протони мають широкий сигнал у діапазоні 1,2–1,5, протони CH₃ MMA групи мають синглетний сигнал 1,6, протони групи –OCH₃ 3,5. Протони хінолінового фрагмента та фенільного кільця мають широкий сигнал у діапазоні 7,2–9,4.

Кополімер 4-((8-хлорхінолін-4-іл)метилен)амінофенілметакрилату з MMA 10

¹H NMR (CDCl₃; 400 МГц), м.д.: метиленові протони основного макроланцюга мають широкий сигнал у діапазоні 1,2–1,4, протони CH₃ групи мають сигнал у діапазоні 1,24, протони вгруппи MMA групи мають синглетний сигнал 1,7, протони хінолінового фрагмента та фенільного кільця мають широкі сигнали у діапазоні 7,6–8,0 і 8,4–9,1.

Синтез як гомополімерів, так і кополімерів із MMA (мольне співвідношення азометин-вмісного мономера до MMA 1:3) проводився методом термоініційованої радикальної полімеризації. У проведеному дослідженні за допомогою дилатометричного методу нами були визначені кінетичні характеристики реакції вільнорадикальної гомополімеризації для мономерів 5, 6. Для контролю перебігу полімеризації в часі, за певної температури, шляхом вимірювання контракцій розчинів мономеру використовували дилатометр. Відповідну зміну об'єму реакційної суміші визначали за допомогою катетометра КМ-6. Вихід гомополімерів під час процесу полімеризації мономеру 5 становив 70 % за 180 хв і 60 % за 180 хв для гомополімеру 6. Розраховані з експериментальних даних кінетичні параметри полімеризації, такі як вихід, швидкість полімеризації ($V_{\text{гр}}$), загальна константа швидкості полімеризації ($K_{\text{сум}}$) синтезованих мономерів, MMA та фенілметакрилату (ФМА) представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Кінетичні параметри гомополімеризації мономерів 5, 6, MMA та ФМА

Мономер	Вихід за 3 години, %	$V_{\text{гр}} \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$K_{\text{сум}} \cdot 10^3$, л ^{1/2} моль ^{-1/2} ·с ⁻¹
5	70	1,56	1,09
6	60	1,41	1,01
MMA	33	1,08	0,51
ФМА	–	0,9	1,10

Спектри поглинання розчинів азометин-вмісних гомополімерів наведені на (рис. 2). Вони характеризуються інтенсивними смугами поглинання в діапазонах 225–280 нм і 300–400 нм, які відносяться до π - π^* та n - π^* електронних переходів. Спектри поглинання кополімерних систем подібні до спектрів відповідних гомополімерів, що вказує на відсутність помітних специфічних взаємодій між азометиновими хромофорами у складі макромолекули.

У табл. 2 представлено результати відповідних голографічних вимірювань.

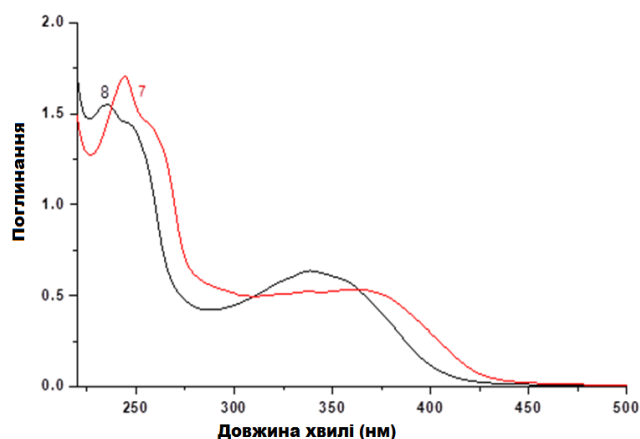


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання розчинів гомополімерів 7, 8 ($C=0,01$ г/л) у ТГФ

Таблиця 2

Результати голографічних вимірювань
максимальних досяжних значень

дифракційної ефективності $\eta_{\text{I-max}}$ і $\eta_{\text{L-max}}$ у створених ГРС

Полімер	$\eta_{\text{I}} (e_1 - e_2) \cdot 10^3 \%$	$\eta_{\text{L}} (e_1 - e_2) \cdot 10^3 \%$
7	$4,2 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$
8	$9,2 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,1$
9	$2,3 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$
10	$4,1 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$

Дискусія і висновки

Встановлено що швидкість гомополімеризації є відносно малочутливою до зміни замісників у хіноліновому ядрі для мономерів 5 і 6. Для мономерів 5 і 6 також визначені швидкості полімеризації, значення яких є вищими за швидкості полімеризації ММА і ФМА. Також встановлено що нові мономери активно кополімеризуються з ММА за обраних умов дослідження. Зміна положення максимумів поглинання полімерів з OCH_3 замісником у хіноліновому фрагменті для якого спостерігався батохромний зсув, порівняно з полімерами з Cl замісником, зумовлена тим, що введення замісника у 8-ме положення хінолінового фрагмента змінює розподіл електронної густини в межах спряженої системи. Група OCH_3 зменшує електронний дефіцит хінолінового кільця, що призводить до батохромного зсуву максимуму поглинання. Одержані результати досліджень доводять, що нові азометинові полімери, які містять хіноліновий фрагмент, можуть проявляти фоточутливість у спектральному діапазоні, що може бути цілеспрямовано заданий шляхом належного вибору замісників у хіноліновому фрагменті на етапі синтезу вихідних мономерів. Як відомо, у плівках багатьох сполук, що містять у своєму складі спроможні до E-Z-фотоізомеризації анізотричні хромофорні фрагменти (напр., такі як азо- або азометин-вмісні), під впливом активного світла тієї чи іншої поляризації, зокрема лінійно поляризованого, може

виникати фотоіндукована оптична анізотропія (ФОА) – ефект Вейгерта (Takase et al., 2018; Ovdenko et al., 2023; Delaire et al., 2000), що, зазвичай, пов'язується з орієнтацією відповідних дихроїчних хромофорних фрагментів шляхом їхньої E-Z-фотоізомеризації. Тому природно вважати, що у плівках досліджених полімерів під впливом лінійно поляризованого світла в зоні поглинання азометинових хромофорів також виникає ФОА. (Takase et al., 2018; Ovdenko et al., 2023; Delaire et al., 2000), зумовлена процесами E-Z-ізомеризації азометинових груп (Nikolova, 2009; Ebralidze et al., 2002). Цей ефект є визначальним для застосування досліджених матеріалів як ГРС для поляризаційної голографії (Nikolova, 2009). Саме тому методами поляризаційної голографії визначали перспективи створення на основі синтезованих полімерів ГРС. Хоча у досліджених ГРС нам вдалося зареєструвати голограми ПХВ із відносно низькою ефективністю, зазначені характеристики голографічного запису можуть бути суттєво поліпшені шляхом відповідного структурно-функціонального дизайну досліджуваних азометинових мономерів, зокрема зміни характеру заміщення в хіноліновому фрагменті мономерної молекули, а також оптимізації мономерного складу (співвідношення комономерів вихідної комономерної суміші) у разі кополімерних ГРС. Отже, азометинові полімери з хіноліновим фрагментом можуть використовуватись для створення модельних середовищ для розробки нових поляризаційно-чутливих голографічних матеріалів.

Внесок авторів: Віталій Смокал – концептуалізація, методологія, валідація даних, написання – оригінальна чернетка; Сергій Студзинський – концептуалізація, методологія, валідація даних, написання – перегляд і редагування; Ганна Солодуха – валідація даних, написання – перегляд і редагування.

Джерела фінансування. Фінансування проведеної авторами роботи було забезпечено Міністерством освіти і науки України в рамках проектів № 0124U001177 "Полімерні системи та наноккомпозити для використання в оптоелектроніці" та проекту № 0123U102126 "Фундаментальні засади створення нових полімерно-композиційних середовищ для інформаційних технологій і чистої енергетики з програмованими хімікофізичними властивостями".

Список використаних джерел

- Agbektas, T., Zontul, C., Ozturk, A., Huseynzada, A., Ganbarova, R., Hasanova, U., Cinar, G., Tas, A., Kaya, S., Chitla, S., & Silig, Y. (2023). Effect of azomethine group containing compounds on gene profiles in Wnt and MAPK signal patterns in lung cancer cell line: In silico and in vitro analyses. *Journal of Molecular Structure*, 1275, 134619. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134619>
- Berhanu, A. L., Mohiuddin, G. I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V., & Kim, K. (2019). A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116, 74. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.025>
- Collier, R. J., Burchardt, C. B., Lin, L. H. (1973). *Optical Holography*. Academic Press.
- Davidenko, N. A., Davidenko, I. I., Pavlov, V. A., & Tarasenko, V. V. (2018). Experimental investigations of the relaxation of polarization holograms in films of azobenzene polymers with chromophores with different substitutes. *Optik*, 165, 174–178. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.03.117>
- Delaire, J.A. and Nakatani, K. (2000). Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials. *Chemical Reviews*, 100(5), 1817–1845. <https://doi.org/10.1021/cr980078m>
- Derkowska-Zielinska, B., Krupka, O., Smokal, V., Grabowski, A., Naparty, M., & Skowronski, L. (2016). Optical properties of disperse dyes doped poly(methyl methacrylate). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 639(1), 87. <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1254585>
- Desai, S. R., Desai, V. G., & Pissurlenkar, R. R. (2022). Design, synthesis and molecular docking studies of new azomethine derivatives as promising anti-inflammatory agents. *Bioorganic Chemistry*, 120, 105595. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2021.105595>
- Ebralidze, T. D., Ebralidze, N. A., & Bazadze, M. A. (2002). Weigert's effect mechanism observed in dyes. *Applied Optics*, 41(1), 78–79. <https://doi.org/10.1364/AO.41.000078>

- Fattah-Alhosseini, A., Chaharmahali, R., Alizad, S., Kaseem, M., & Dikici B. (2024). A review of smart polymeric materials: Recent developments and prospects for medicine applications. *Hybrid Advances*, 5, 100178. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100178>
- Ganesh, M. K., Ajit, H. D., & Sanjay S. C. (2024). Heterobimetallic Cu(I)/Fe(II) azomethine bridged coordination-organometallic hybrid complexes: Synthesis, luminescence, electrochemical and catalytic properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1021, 123351. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2024.123351>
- Goshisht, M. K., Patra, G. K., & Tripathi, N. (2022). Fluorescent Schiff base sensors as a versatile tool for metal ion detection: strategies, mechanistic insights, and applications. *Materials Advances*, 3, 2612. <https://doi.org/10.1039/D1MA01175H>
- Kang, H., Kim, T., & Kim, T. (2021). Organic light-emitting devices based on conducting polymer treated with benzoic acid. *Scientific Reports*, 11, 3885. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82980-0>
- Khayarov, K., Pyataev, A., Saifutdinov, A., Galiakhmetova, D., Emelianov, D., Rakhmetova, E., Gubaidullin, A., Galkina, I., & Galkin, V. (2021). Structural, magnetic and fluorescence characterization of europium(III) azomethine complexes with asymmetric ligands. *Polyhedron*, 199, 115092. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115092>
- Lim, J. W. (2024). Polymer Materials for Optoelectronics and Energy Applications. *Materials*, 17, 3698. <https://doi.org/10.3390/ma17153698>
- Nikolova, L. (2009) *Polarization Holography*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511581489>
- Ovdenko, V., Vyshnevsky, D., Davidenko, N., Gryshchuk, L., & Pavlov, V. (2023). Synthesis, characterization, spectral properties and evaluation of the photophysical behavior of novel Congo Red based polymers. *Optical Materials*, 135, 113268. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113268>
- Priyanka A., & Poonia K. (2024). Synthesis, characterization and biological activities of novel Schiff base ligand and its Co(II) and Mn(II) complexes. *Results in Chemistry*, 7, 101221. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101221>
- Purtaş, F., Sayin, K., & Ceyhan, G. (2023). New azo-azomethine based copper(II) and zinc(II) complexes: Synthesis, electrochemistry, photoluminescence properties, density functional theory calculations and molecular docking. *Journal of Molecular Structure*, 1291, 135991. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135991>
- Rosi, V., Munusamy, S., Karunakaran, P., Rajesh, K., Bavani, T., & Almutairi T. M. (2024). Effect of Solvent on Donor and Acceptor Schiff Base of (E)-5-(diethylamino)-2-(4-nitrophenyl)methyl Phenol: Photophysical, Theoretical, Molecular Docking Studies, and Biological Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2, 738–755. <https://doi.org/10.1039/D2AY00552B>
- Saravanan, A., Thamarai, P., Senthil-Kumar P., & Rangasamy, G. (2022). Recent advances in polymer composite, extraction, and their application for wastewater treatment: A review. *Chemosphere*, 308(2), 136368. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136368>
- Shujahadeen, B., Abdullah, O. Gh., & Rasheed, M. A. (2017). A novel polymer composite with a small optical band gap: New approaches for photonics and optoelectronics. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(21), 448447. <https://doi.org/10.1002/app.44847>
- Singh, A., Umakanth, V., Tyagi, N., & Kumar, S. (2023). A comparative study of different polymer materials for the development of flexible crystalline silicon modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 255, 112259. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112259>
- Smokal, V., Krupka, A., Kharchenko, O., Krupka, O., Derkowska-Zielinska, B., & Kolendo, A. (2018). Synthesis and photophysical properties of new styrylquinoline-containing polymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 661(1), 38. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1460236>
- Svitkova, V., & Palchetti I. (2020). Functional polymers in photoelectrochemical biosensing. *Bioelectrochemistry*, 136, 107590. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107590>
- Takase, M., Yagi, S., Haraguchi, T., Noor, S., & Akitsu, T. (2018). Linearly Polarized UV Light-Induced Optical Anisotropy of PVA Films and Flexible Macrocyclic Schiff Base Ni(II), Cu(II), Zn(II) Dinuclear Complexes. *Symmetry*, 10(12), 760. <https://doi.org/10.3390/sym10120760>
- Tawfeeq, H. M., Muslim, R. F., Abid, O.H., & Owaidet, N. M. (2019). Synthesis and Characterization of Novel Five-membered Heterocycles and Their Activity Against Candida Yeasts. *Acta Chimica Slovenica*, 66, 552. <https://doi.org/10.17344/acsi.2018.4719>
- Tong, M., Wang, S., Zhuang, J., Qin, C., Li, H., & Wang, W. (2018). Direct Access of the Chiral Quinoliny Core of Cinchona Alkaloids via a Brønsted Acid and Chiral Amine Co-catalyzed Chemo- and Enantioselective α -Alkylation of Quinoliny methanols with Enals. *Organic Letters*, 20(4), 1195. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b00118>
- Vornholt, T., Leiss-Maier, F., Jeong, W. J., Zeymer, C., Song, W. J., Roelfes, G., & Ward, T. R. (2024). Artificial metalloenzymes. *Nature Reviews Methods Primers*, 4, 79. <https://doi.org/10.1038/s43586-024-00364-w>
- Waszkowska, K., Chtouki, T., Krupka, O., Smokal, V., Figá, V., & Sahraroui, B. (2021). Effect of UV-Irradiation and ZnO Nanoparticles on Nonlinear Optical Response of Specific Photochromic Polymers. *Nanomaterials*, 11(2), 492. <https://doi.org/10.3390/nano11020492>
- of azomethine group containing compounds on gene profiles in Wnt and MAPK signal patterns in lung cancer cell line: In silico and in vitro analyses. *Journal of Molecular Structure*, 1275, 134619. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134619>
- Berhanu, A. L., Mohiuddin, G. I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V., & Kim, K. (2019). A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 116, 74. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.025>
- Collier, R. J., Burchardt, C. B., & Lin, L. H. (1973). *Optical Holography*, Academic Press.
- Davidenko, N. A., Davidenko, I. I., Pavlov, V. A., & Tarasenko, V. V. (2018). Experimental investigations of the relaxation of polarization holograms in films of azobenzene polymers with chromophores with different substituents. *Optik*, 165, 174–178. <https://doi.org/10.1016/j.jlloe.2018.03.117>
- Delaire, J. A. & Nakatani, K. (2000). Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials. *Chemical Reviews*, 100(5), 1817–1845. <https://doi.org/10.1021/cr980078m>
- Derkowska-Zielinska, B., Krupka, O., Smokal, V., Grabowski, A., Naparty, M., & Skowronski, L. (2016). Optical properties of disperse dyes doped poly(methyl methacrylate). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 639(1), 87. <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1254585>
- Desai, S. R., Desai, V. G., & Pissurlenkar, R. R. (2022). Design, synthesis and molecular docking studies of new azomethine derivatives as promising anti-inflammatory agents. *Bioorganic Chemistry*, 120, 105595. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2021.105595>
- Ebraldize, T. D., & Ebraldize, N. A., & Bazadze, M. A. (2002). Weigert's effect mechanism observed in dyes. *Applied Optics*, 41(1), 78–79. <https://doi.org/10.1364/AO.41.000078>
- Fattah-Alhosseini, A., Chaharmahali, R., Alizad, S., Kaseem, M., & Dikici B. (2024). A review of smart polymeric materials: Recent developments and prospects for medicine applications. *Hybrid Advances*, 5, 100178. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100178>
- Ganesh, M. K., Ajit, H. D., & Sanjay S. C. (2024). Heterobimetallic Cu(I)/Fe(II) azomethine bridged coordination-organometallic hybrid complexes: Synthesis, luminescence, electrochemical and catalytic properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1021, 123351. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2024.123351>
- Goshisht, M. K., Patra, G. K., & Tripathi, N. (2022). Fluorescent Schiff base sensors as a versatile tool for metal ion detection: strategies, mechanistic insights, and applications. *Materials Advances*, 3, 2612. <https://doi.org/10.1039/D1MA01175H>
- Kang, H., Kim, T., & Kim, T. (2021). Organic light-emitting devices based on conducting polymer treated with benzoic acid. *Scientific Reports*, 11, 3885. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82980-0>
- Khayarov, K., Pyataev, A., Saifutdinov, A., Galiakhmetova, D., Emelianov, D., Rakhmetova, E., Gubaidullin, A., Galkina, I., & Galkin, V. (2021). Structural, magnetic and fluorescence characterization of europium(III) azomethine complexes with asymmetric ligands. *Polyhedron*, 199, 115092. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115092>
- Lim, J. W. (2024). Polymer Materials for Optoelectronics and Energy Applications. *Materials*, 17, 3698. <https://doi.org/10.3390/ma17153698>
- Nikolova, L. (2009) *Polarization Holography*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511581489>
- Ovdenko, V., Vyshnevsky, D., Davidenko, N., Gryshchuk, L., & Pavlov, V. (2023). Synthesis, characterization, spectral properties and evaluation of the photophysical behavior of novel Congo Red based polymers. *Optical Materials*, 135, 113268. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113268>
- Priyanka A., & Poonia K. (2024). Synthesis, characterization and biological activities of novel Schiff base ligand and its Co(II) and Mn(II) complexes. *Results in Chemistry*, 7, 101221. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101221>
- Purtaş, F., Sayin, K., & Ceyhan, G. (2023). New azo-azomethine based copper(II) and zinc(II) complexes: Synthesis, electrochemistry, photoluminescence properties, density functional theory calculations and molecular docking. *Journal of Molecular Structure*, 1291, 135991. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135991>
- Rosi, V., Munusamy, S., Karunakaran, P., Rajesh, K., Bavani, T., & Almutairi T. M. (2024). Effect of Solvent on Donor and Acceptor Schiff Base of (E)-5-(diethylamino)-2-(4-nitrophenyl)methyl Phenol: Photophysical, Theoretical, Molecular Docking Studies, and Biological Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2, 738–755. <https://doi.org/10.1039/D2AY00552B>
- Saravanan, A., Thamarai, P., Senthil-Kumar P., & Rangasamy, G. (2022). Recent advances in polymer composite, extraction, and their application for wastewater treatment: A review. *Chemosphere*, 308(2), 136368. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136368>
- Shujahadeen, B., Abdullah, O. Gh., & Rasheed, M. A. (2017). A novel polymer composite with a small optical band gap: New approaches for photonics and optoelectronics. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(21), 448447. <https://doi.org/10.1002/app.44847>
- Singh, A., Umakanth, V., Tyagi, N., & Kumar, S. (2023). A comparative study of different polymer materials for the development of flexible crystalline silicon modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 255, 112259. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112259>
- Smokal, V., Krupka, A., Kharchenko, O., Krupka, O., Derkowska-Zielinska, B., & Kolendo, A. (2018). Synthesis and photophysical properties of new

References

Agbektas, T., Zontul, C., Ozturk, A., Huseynzada, A., Ganbarova, R., Hasanova, U., Cinar, G., Tas, A., Kaya, S., Chtita, S., & Silig, Y. (2023). Effect

styrylquinoline-containing polymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 661(1), 38. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1460236>

Svitkova, V., & Palchetti I. (2020). Functional polymers in photoelectrochemical biosensing. *Bioelectrochemistry*, 136, 107590. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107590>

Takase, M., Yagi, S., Haraguchi, T., Noor, S., & Akitsu, T. (2018). Linearly Polarized UV Light-Induced Optical Anisotropy of PVA Films and Flexible Macrocyclic Schiff Base Ni(II), Cu(II), Zn(II) Dinuclear Complexes. *Symmetry*, 10(12), 760. <https://doi.org/10.3390/sym10120760>

Tawfeeq, H. M., Muslim, R. F., Abid, O.H., & Owaidet, N. M. (2019). Synthesis and Characterization of Novel Five-membered Heterocycles and Their Activity Against Candida Yeasts. *Acta Chimica Slovenica*, 66, 552. <https://doi.org/10.17344/acsi.2018.4719>

Tong, M., Wang, S., Zhuang, J., Qin, C., Li, H., & Wang, W. (2018). Direct Access of the Chiral Quinoliny Core of Cinchona Alkaloids via a Brønsted

Acid and Chiral Amine Co-catalyzed Chemo- and Enantioselective α -Alkylation of Quinolinylmethanols with Enals. *Organic Letters*, 20(4), 1195. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b00118>

Vornholt, T., Leiss-Maier, F., Jeong, W. J., Zeymer, C., Song, W. J., Roelfes, G., & Ward, T. R. (2024). Artificial metalloenzymes. *Nature Reviews Methods Primers*, 4, 79. <https://doi.org/10.1038/s43586-024-00364-w>

Waszkowska, K., Chtouki, T., Krupka, O., Smokal, V., Figà, V., & Sahraoui, B. (2021). Effect of UV-Irradiation and ZnO Nanoparticles on Nonlinear Optical Response of Specific Photochromic Polymers. *Nanomaterials*, 11(2), 492. <https://doi.org/10.3390/nano11020492>

Отримано редакцією журналу / Received: 10.08.25

Прорецензовано / Received: 08.09.25

Схвалено до друку / Accepted: 22.09.25

Vitalii SMOKAL, PhD, Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0001-6832-8625

e-mail: vitalii.smokal@knu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Sergey STUDZINSKY, DSc (Chem.), Assoc. Prof.

ORCID ID: 0000-0003-2497-7409

e-mail: studzynski@knu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Hanna SOLODUKHA, PhD Student

ORCID ID: 0009-0001-5561-059X

e-mail: hanna.solodukha@gmail.com

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW QUINOLINE-CONTAINING POLYMETHACRYLATES WITH AZOMETHINE FRAGMENTS

Background. The development of new materials based on azomethine-containing derivatives makes it possible to create highly efficient optical switches, optical waveguides, and photoresists. Polymeric materials with chromophore fragments allow for a reduction in response time and an improvement in the contrast of liquid crystal displays, and are used for optical data storage.

Methods. ^1H NMR spectra (400 MHz) of all compounds were recorded on a Varian Mercury 400 spectrometer in dimethyl sulfoxide (DMSO-d_6) and deuteriochloroform (CDCl_3) relative to tetramethylsilane. Optical absorption spectra of the obtained compounds were recorded on a Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 365 spectrometer at room temperature. The kinetics of thermoinitiated radical polymerization were investigated by the dilatometric method. The thickness of holographic media samples was measured using an MII-4 interference microscope.

Results. Quinolin-4-ylmethylene-aminophenols were prepared through a one-step condensation reaction of 4-aminophenols with quinoline-4-carbaldehydes. The corresponding methacrylates were subsequently homopolymerized and copolymerized with the methyl methacrylate by free-radical polymerization method. It was established that the synthesized monomers polymerize at a higher rate than methyl methacrylate, as the chain termination rate decreases due to steric hindrance. The copolymers composition (molar ratio of monomer units in the respective copolymers) was determined by ^1H NMR spectroscopy, and it was found that the calculated compositions were close to the initial monomer ratios. Based on the synthesized azomethine polymers, films for holographic recording were created by applying solutions of the azomethine polymers in 1,2-dichloroethane onto glass substrate.

Conclusions. Experimental results obtained during the thermoinitiated radical polymerization of the synthesized monomers confirm their ability for active homopolymerization. Investigations of the absorption spectra of the synthesized compounds demonstrate individual photosensitivity within the corresponding spectral range.

Keywords: quinoline-containing monomers, radical polymerization, aryl(meth)acrylates, photochemical properties.

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

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

УДК 543.426:(547.972.3+546.62+543.38)

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).8](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).8)

Любов КОРШЕНКО, асп.

ORCID ID: 0009-0007-7047-3515

e-mail: liubov_korshenko@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Ростислав ЛИННИК, канд. хім. наук, ст. дослідник

ORCID ID: 0000-0002-6401-8184

e-mail: rostyslavlinnik@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСУ АЛЮМІНІЮ(III) ІЗ 4'-КАРБОКСИМЕТОКСИФЛАВОНОЛОМ

Вступ. Флуоресцентна спектроскопія – високочутливий метод аналізу, що успішно використовується в біохімічних і медичних дослідженнях, для аналізу об'єктів довкілля, на підприємствах фармацевтичної та харчової промисловості. Для визначення речовин, що не мають власної флуоресценції, запропоновано різноманітні флуоресцентні зонди, чутливі до катіонів металів, неорганічних і органічних аніонів, біомакромолекул. 3-Гідроксифлавоноли і їхні комплекси з іонами перехідних металів активно використовуються для створення нових флуоресцентних зондів. Ефективне застосування таких комплексів в аналізі потребує комплексного дослідження їхніх хіміко-аналітичних властивостей, з'ясування механізму комплексоутворення, а також впливу іонів металу на такі, притаманні 3-гідроксифлавонолам явища, як внутрішньомолекулярне перенесення заряду та протону. У цій роботі наведено результати дослідження оптимальних умов утворення комплексу $Al(III)$ з 2-[4-(3-гідрокси-4-оксо-4Н-хромен-2-іл)фенокси]оцтовою кислотою ($F4O$), його стехіометричного складу, стійкості, флуоресцентних властивостей і можливості використання як оптичного зонда для детектування аніонів.

Методи. Спектральні характеристики $F4O$ у різних розчинниках, протолітичні властивості, особливості комплексоутворення $F4O$ з іонами $Al(III)$ і можливість використання комплексу для флуоресцентного визначення цитрат-аніонів досліджували спектрофлуориметричним і спектрофотометричним методами. Значення рН розчинів вимірювали потенціометричним методом із використанням скляного комбінованого електрода.

Результати. Взаємодія $Al(III)$ з $F4O$ супроводжується значним підвищенням інтенсивності флуоресценції. У водних розчинах оптимальне значення рН для утворення комплексу $F4O-Al$ міститься в межах 5,15–5,20. За цих умов у розчині утворюється комплекс найпростішої стехіометрії, середньої стійкості. Умовна константа стійкості комплексу, визначена за методом Бенесі – Гільдебранда, становить $6,44 \cdot 10^4$ л/моль. У присутності цитрат-аніонів інтенсивність свічення комплексу знижується. Відповідна крива гасіння флуоресценції лінеаризується в координатах модифікованого рівняння Штерна – Фольмера. Константа гасіння становить $4,88 \cdot 10^6$ л/моль.

Висновки. Досліджено оптимальні умови утворення й основні хіміко-аналітичні характеристики комплексу $Al(III)$ з $F4O$. На прикладі цитрат-аніонів показано, що комплекс $F4O-Al$ може бути перспективним як "On–Off" флуоресцентний зонд для визначення аніонів у водних розчинах. Гасіння свічення у присутності цитрату ймовірно зумовлене руйнуванням комплексу $Al(III)$ з 4'-карбоксиметоксифлавонолом унаслідок зв'язування аніона з металом.

Ключові слова: 3-гідроксифлавонол, комплексоутворення, флуориметрія, визначення аніонів, *ESIPT*, кетонольна таутомерія.

Вступ

3-Гідроксифлавоноли, або флавоноли – органічні сполуки, що належать до класу флавоноїдів. Представники природних флавонолідів, зокрема морин, кверцетин, кемпферол, фізетин тощо, широко розповсюджені в різноманітних рослинах і харчових продуктах рослинного походження. Вони є важливою складовою здорового харчування людини, оскільки здатні проявляти антиоксидантну, геропротекторну, протизапальну та антимікробну дію (Tong et al., 2021).

Природне походження флавонолідів зумовлює їхню високу біосумісність і низьку цитотоксичність, що робить їх привабливими для медичних і біохімічних досліджень. Природні та синтетичні 3-гідроксифлавоноли активно вивчаються науковцями та використовуються для розробки флуоресцентних зондів на їхній основі. Відомі зонди для визначення іонів металів, аніонів, малих біомолекул і біологічно активних сполук, амінокислот, білків і молекул ДНК (Pyrzynska, & Pełak, 2011; Sengupta, 2017; Gong et al., 2022; Qin et al., 2021). Серед переваг флавонолідів – здатність до двосмугової флуоресценції, яка зумовлена явищем внутрішньомолекулярного перенесення протона у збудженому стані (*ESIPT*). Таутомеризація відбувається внаслідок взаємодії 3-гідроксильної та 4-карбонільної груп і забезпечує флавонолам можливість

існування в розчині у двох формах – нормальній (кетон-) N^* - та таутомерній (енольній-) T^* -формі. На стабілізацію тієї чи іншої форми безпосередньо впливає природа розчинника, його полярність і протолітичні властивості. Це робить 3-гідроксифлавоноли високочутливими до мікрооточення та відкриває можливість розробки флуоресцентних зондів на їхній основі для дослідження протолітичних характеристик розчинника (Qin et al., 2021; Zhao et al., 2021).

3-Гідроксифлавоноли здатні утворювати з іонами металів хелатні комплекси, у яких катіони координуються до функціонального аналітичного угруповання, утвореного 3-гідроксильною та 4-карбонільною функціональними групами (Protti et al., 2008). Унаслідок комплексоутворення біологічна активність і терапевтична дія флавоноїдів досить часто посилюються (De Souza, & De Giovanni, 2004; Radu et al., 2024; Roshal, 2023). Однак інтерес до цих сполук не обмежується лише їхніми біохімічними і фармакологічними властивостями. Комплекси металів з органічними сполуками, зокрема й з 3-гідроксифлавонолами, знайшли застосування і як флуоресцентні зонди. Порівняно із зондами на основі незв'язаних органічних сполук, зонди на основі комплексів металів можуть мати потенційні переваги, серед яких більша тривалість життя збудженого стану (τ) і вищі квантові виходи люмінесценції

(Demas, & DeGraff, 1997). Один із напрямів використання комплексів металів із 3-гідроксифлавонами у аналізі – визначення аніонів (Qin et al., 2021). Часто визначення ґрунтується на взаємодії аніона з металом, що входить до складу комплексу, з подальшим його руйнуванням і вивільненням у розчин незв'язаного флавонолу (так звана стратегія витіснення) (Sathish et al., 2006; Du et al., 2018). Переваги такого підходу – простота отримання зонда (утворення комплексу відбувається за рахунок координаційних, а не ковалентних зв'язків), відсутність потреби в інтеграції флуорофора до складу рецептора, можливість гнучкого налаштування вибіркової шляхом вибору катіона та флуоресцентного ліганда. Попри відносну простоту описаного підходу та його широке практичне застосування, вплив природи флуоресцентного ліганда на сенсорну поведінку утвореного комплексу щодо аніонів досі залишається недостатньо з'ясованим, оскільки наявні результати досліджень свідчать про різну вибіковість зондів, що містять однаковий іон металу, але різні ліганди (Lou et al., 2012). Глибше розуміння механізму стратегії витіснення потребує детального дослідження чинників, що впливають на взаємодію між металом у складі комплексу й аніоном, і зумовлюють вибіковість флуоресцентного зонда.

Окрім визначення аніонів, подібні системи на основі хелатних комплексів металів з органічними лігандами можуть застосовуватися також для виявлення малих біомолекул, що мають безпосереднє значення для діагностики та лікування різноманітних захворювань. Наприклад, комплексні сполуки алюмінію проявляють сенсорні властивості щодо нуклеозидфосфатів, зокрема аденозин 5'-трифосфату (АТФ), який є основним джерелом енергії, необхідної для підтримання життєдіяльності та нормального функціонування клітин організму (Huang, Wang, & Xiao, 2020).

Отже, унікальні фотохімічні й комплексоутворювальні властивості 3-гідроксифлавонів роблять їх одними з найперспективніших органічних сполук для розробки нових флуоресцентних зондів. Водночас, як зазначено в роботі (Roshal, 2023), розширенню застосування флавоноїдів як флуоресцентних зондів сприятиме детальне дослідження процесів комплексоутворення за їхньої участі, вивчення спектральних характеристик флавоноїдів і їх комплексів, а також з'ясування зв'язку між структурою та сенсорними властивостями щодо аналітів різної природи. Розробка та впровадження нових флуоресцентних зондів у практику аналізу є *актуальним* завданням сучасної хімічної науки.

Метою нашої роботи було дослідження умов комплексоутворення між іонами Al(III) та однією з похідних флавонолу – 2-[4-(3-гідрокси-4-оксо-4Н-хромен-2-іл)фенокси]оцтовою кислотою (F4O) та оцінювання можливості використання комплексу, що утворюється, для флуоресцентного визначення аніонів.

Методи

Для приготування розчинів і виконання експериментальних досліджень використовували деіонізовану воду (18.2 МОм·см) та органічні розчинники: диметилсульфоксид (ДМСО) (Honeywell, Ізраїль, for HPLC, ≥99,7 %), ацетонітрил (Sigma Aldrich, for HPLC, ≥99,9 %), етилацетат (Merck KGaA, Німеччина, HPLC-grade).

F4O синтезували за методикою, наведеною в роботі (Zamotaiev et al., 2011). Використовували робочий розчин F4O у ДМСО з концентрацією 1,0 ммоль/л. Отриманий розчин зберігали в холодильнику.

Вихідний розчин алюмінію з концентрацією 5 ммоль/л готували шляхом розчинення необхідної наважки алюмокалійєвих галунів $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (Реахім, Україна, ч) у деіонізованій воді в мірній колбі місткістю 50,0 мл. Робочий розчин з концентрацією 1 ммоль/л готували шляхом розбавлення вихідного розчину.

Вихідний розчин цитрату з концентрацією 5 ммоль/л готували розчиненням наважки препарату $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$ (Реахім, Україна, чда) у деіонізованій воді в мірній колбі місткістю 25,0 мл. Робочий розчин з концентрацією 0,01 ммоль/л готували шляхом послідовного розбавлення вихідного розчину деіонізованою водою.

У роботі використовували буферні розчини: ацетатний, цитратний, уротропіновий, HEPES-KOH, TRIS-HCl, а також універсальну буферну суміш. Буферні розчини з концентрацією 0,05 моль/л готували шляхом розчинення в деіонізованій воді необхідних кількостей ацетату натрію (ТОВ "НВП «Альфарус»", Україна, хч), цитрату натрію (Реахім, Україна, чда), уротропіну (Carlo Erba, Франція, for analysis – ACS reagent), 2-[4-(2-гідроксіетил)піперазин-1-іл]етансульфонової кислоти (HEPES) (Sigma-Aldrich, США, ≥99,5 %), і тріс(гідроксиметил)амінометану (TRIS) (Merck KGaA, Німеччина, for analysis – ACS reagent, ≥99,8 %) у мірних колбах місткістю 100,0 мл. Для встановлення рН буферних розчинів використовували розчини HCl (Carlo Erba, Франція, 12 %, хч) і KOH (Реахім, Україна, осч) з концентрацією 0,01, 0,1 та 1,0 моль/л. Розчини універсальної буферної суміші готували згідно з рекомендаціями (Пурье, 1989) із суміші борної (Реахім, Україна, хч), фосфатної (Макрохім, Україна, чда) і ацетатної (ТОВ "Хімлаборреактив", Китай, ≥99,8 %) кислот з концентрацією 0,04 моль/л (за кожною з кислот) і розчину KOH.

Сpektри поглинання розчинів реєстрували з використанням двопробного спектрофотометра UV-2401PC (Shimadzu, Японія). Сpektри флуоресценції реєстрували за допомогою спектрофлуориметра LS-55 (Perkin Elmer, Велика Британія) з ксеноновою імпульсною лампою і детектором R928. Для проведення фотометричних і люмінесцентних вимірювань використовували кварцові кювети, $l = 1,0$ см. Значення рН досліджуваних розчинів вимірювали з використанням іономіра ST 3100 (OHAUS Corporation, США) зі скляним комбінованим рН-електродом ST 310 (OHAUS Corporation, США). Іономір попередньо калібрували за стандартними буферними розчинами. Зважування реактивів проводили на аналітичних вагах ABS 80-4 (Kern&Sohn GmbH, Німеччина) із точністю до 0,0001 г. Деіонізовану воду отримували за допомогою системи Direct – Q3 UV (Millipore, Німеччина).

Значення pK_a методом потенціометричного титрування визначали у водно-метанольному розчині ($\omega_{CH_3OH} = 30$ % об.) з використанням як титранта 0,1 моль/л розчину KOH. Титрували в напівавтоматичному режимі, з подальшою обробкою отриманих даних програмним забезпеченням. Спектрофотометрично pK_a визначали за методом Комаря (Альберт, & Сергент, 1964). Для цього готували серію розчинів F4O з концентрацією 20 мкмоль/л з різними значеннями рН у діапазоні 6,4–10,0 і реєстрували їхні спектри поглинання. Для створення необхідного рН використовували універсальну буферну суміш. Константу дисоціації розраховували за рівнянням Гендерсона – Гассельбаха:

$$pK_a = pH + \lg \frac{A_i - A}{A - A_m}$$

де рН – значення рН у розчині, що містить суміш аніонної та молекулярної форм сполуки, A_i – оптична густина розчину, що містить тільки аніонну форму сполуки, A – оптична густина розчину, що містить суміш аніонної та

молекулярної форм сполуки, A_m – оптична густина розчину, що містить лише молекулярну форму сполуки.

Для визначення оптимального для комплексоутворення рН готували серію розчинів з концентрацією F4O 5 мкмоль/л, концентрацією Al(III) 10 мкмоль/л і різним рН у діапазоні від 4,2 до 7,1. Необхідне значення рН встановлювали за допомогою буферних сумішей HEPES-уротропін-HCl. Реєстрували спектри флуоресценції отриманих розчинів з довжиною хвилі збудження 405 нм після досягнення рівноваги комплексоутворення (впродовж 8 хв).

Стехіометрію і стійкість комплексу вивчали з використанням методів ізомольної серії (Бабко, 1955) і Бенесі – Гільдебранда (Wang, & Yu, 2007). Для побудови діаграми ізомольної серії готували серію розчинів з різним співвідношенням концентрацій F4O:Al(III) так, щоб загальний об'єм і сумарний вміст компонентів залишався незмінним. Після досягнення рівноваги комплексоутворення (протягом 8 хв) реєстрували спектри флуоресценції отриманих розчинів і будували залежність $\Delta I^{470} = I - I_{F4O}$ від мольної частки компонентів суміші, де I – загальна інтенсивність флуоресценції системи F4O-Al при довжині хвилі 470 нм, I_{F4O} – інтенсивність флуоресценції розчинів F4O з концентрацією, що відповідає концентрації розчинів ізомольної серії, при тій самій довжині хвилі. Для визначення умовної константи стійкості комплексу F4O-Al обробляли залежність інтенсивності флуоресценції системи F4O-Al від концентрації Al(III) відповідно до рівняння Бенесі – Гільдебранда:

$$\frac{1}{I - I_{\min}} = \frac{1}{I_{\max} - I_{\min}} + \frac{1}{K_{B-H}(I_{\max} - I_{\min})C_{Al(III)}},$$

де I та $I_{\min}$ – інтенсивність флуоресценції у присутності та за відсутності іонів алюмінію в розчині відповідно, $I_{\max}$ – інтенсивність флуоресценції із вмістом алюмінію, що відповідає ділянці насичення кривої " $I_{F4O-Al} - C_{Al(III)}$ ", K_{B-H} – умовна константа стійкості комплексу, $C_{Al(III)}$ – мольна концентрація іонів алюмінію в розчині. Будували графік у координатах " $1/(I - I_{\min}) - 1/C_{Al(III)}$ ", отримували рівняння лінійної регресії. Умовну константу стійкості розраховували з отриманого рівняння як відношення Intercept/Slope.

Для дослідження взаємодії комплексу F4O-Al з цитрат-іонами, готували розчин, що містив буферну суміш HEPES-уротропін-HCl з рН 5,18, 10,0 мкмоль/л F4O та 1,0 мкмоль/л Al(III). До отриманого розчину піпет-дозатором додавали робочий розчин цитрату натрію з концентрацією 10,0 мкмоль/л і реєстрували спектри флуоресценції з довжиною хвилі збудження 405 нм після досягнення рівноваги взаємодії (впродовж 8 хв). Отриману залежність інтенсивності свічення комплексу від концентрації цитрат-аніонів обробляли за модифікованим рівнянням Штерна – Фольмера (Lakowicz, 2006):

$$\frac{I_0}{\Delta I} = \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_1 K_{MS-V} C_{Cit}},$$

де I_0 – інтенсивність флуоресценції комплексу за відсутності цитрату, $\Delta I = I_0 - I$ – різниця інтенсивності свічення за відсутності та у присутності цитрату, f_1 – частка флуорофора, доступна для гасника, K_{MS-V} – константа гасіння флуоресценції, C_{Cit} – мольна концентрація цитрату в розчині. Будували графік у координатах " $I_0/\Delta I - 1/C_{Cit}$ ", за отриманим рівнянням лінійної регресії розраховували константу гасіння K_{MS-V} . Межу виявлення (MB) цитрат-аніонів розраховували за початковою лінійною ділянкою кривої гасіння флуоресценції цитрат-аніонами за рівнян-

ням: $MB = 3\sigma/b$, де σ – стандартне відхилення вимірювань інтенсивності флуоресценції холостого розчину (розчину за відсутності цитрат-аніонів), b – тангенс кута нахилу (slope) залежності інтенсивності флуоресценції за 470 нм від концентрації цитрату.

Результати

Спектральні характеристики, флуоресцентні та протолітичні властивості F4O. 2-[4-(3-Гідрокси-4-оксо-4Н-хромен-2-іл)фенокси]оцтова кислота – похідна 3-гідрокси-4'-метоксифлавоноу, що раніше була запропонована як флуоресцентна мітка для дослідження взаємодії пептидів з олігонуклеотидами та нуклеїновими кислотами (Zamotaiev et al., 2011). Спектри поглинання сполуки у різних розчинниках містять смугу з максимумом при 350–360 нм (рис. 1). Як і для інших похідних 3-гідроксихромоноу, для F4O характерна двосмугова флуоресценція, зумовлена внутрішньомолекулярним перенесенням протона у збудженому стані. Дві смуги у спектрі флуоресценції, з максимумами при 440–450 нм і при 530–540 нм, спостерігаються для розчинів F4O у ДМСО і ацетонітрилі (рис. 1, б; 1, в). Одна смуга флуоресценції характерна для спектра емісії водного розчину (рН 7,8), а також для спектра розчину у етилацетаті (рис. 1А, 1Г). Максимуми свічення припадають відповідно на довжини хвиль 450 і 535 нм (табл. 1).

Досліджуваний 4'-карбоксиметоксифлавонол містить у своєму складі функціональні групи, здатні до електролітичної дисоціації: $-\text{COOH}$ та $-\text{OH}$. Методом потенціометричного титрування і спектрофотометричним методом Комаря встановлено значення pK_{a1} і pK_{a2} дисоціації цих функціональних груп (табл. 2). Значення pK_{a1} спектрофотометричним методом визначити не вдалося, імовірно, з огляду на віддаленість карбоксильної групи від хромофорної системи F4O. Отримані результати добре узгоджуються з результатами, наведеними в роботі (Zamotaiev et al., 2011), а також з даними, отриманими розрахунковим методом за допомогою програмного пакета Marvin 20.9.0 (ChemAxon).

Досліджено вплив рН розчину на інтенсивність свічення F4O. Встановлено, що зі збільшенням рН з 2,0 до 8,0 інтенсивність флуоресценції сполуки зростає. Подальше збільшення рН призводить до зменшення інтенсивності свічення (рис. 2).

Для водного розчину з рН 7,8 молярний коефіцієнт поглинання становить $\epsilon^{360} = 6,1 \cdot 10^3$ л/моль·см.

Взаємодія F4O з Al(III). Раніше було встановлено, що взаємодія F4O з іонами алюмінію супроводжується появою нових смуг на спектрах поглинання та флуоресценції, а також значним посиленням інтенсивності свічення (Корщенко та ін., 2024). Максимум смуги у спектрі флуоресценції комплексу припадає на довжину хвилі 470 нм.

У цій роботі нами досліджено оптимальні умови комплексоутворення F4O з іонами алюмінію. Вплив рН на утворення комплексу вивчали, використовуючи буферну суміш на основі HEPES, уротропіну та HCl. Такий склад суміші було обрано на підставі даних літератури (Ferreira et al, 2015) і результатів власних досліджень. Як бачимо з рис. 3, інтенсивність флуоресценції комплексу стрімко зростає зі збільшенням рН, досягаючи максимального значення при рН 5,15–5,20. Подальше збільшення рН призводить до різкого зменшення інтенсивності свічення. З огляду на це, подальші дослідження виконували у вказаному діапазоні рН з використанням буферної суміші HEPES–уротропін–HCl.

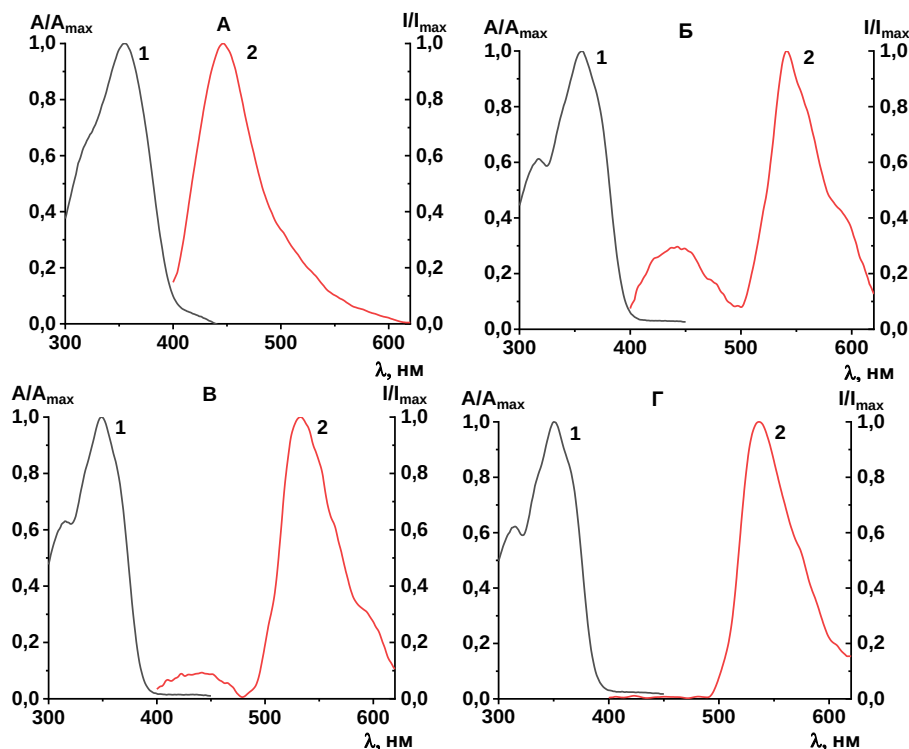


Рис. 1. Нормовані спектри поглинання (1) і флуоресценції (2) F4O у різних розчинниках: H₂O (pH 7,8) – А, ДМСО – Б, ацетонітрил – В, етилацетат – Г. $\lambda_{\text{ex}} = 360$ нм, C_{F4O} , мкмоль/л: 5,0 (спектри флуоресценції), 33 (спектри поглинання), $l = 1,0$ см

Таблиця 1

Спектральні характеристики F4O в різних розчинниках

Розчинник	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм		Стоксів зсув	
		N*-форма	T*-форма	$\Delta\lambda$, нм	$\Delta\nu$, см ⁻¹
Ацетонітрил	350	441	533	91 (183)	5896 (9810)
Етилацетат	350	—	535	185	9880
H ₂ O, pH 7,8	355	450	—	95	5947
ДМСО	360	450	540	90 (180)	5556 (9259)

Таблиця 2

Значення pK_a для F4O, отримані різними методами

	Метод визначення		
	Потенціометричний	Спектрофотометричний	Розрахунковий
pK_{a1}	3,5	—	3,0
pK_{a2}	9,8	9,2	9,2

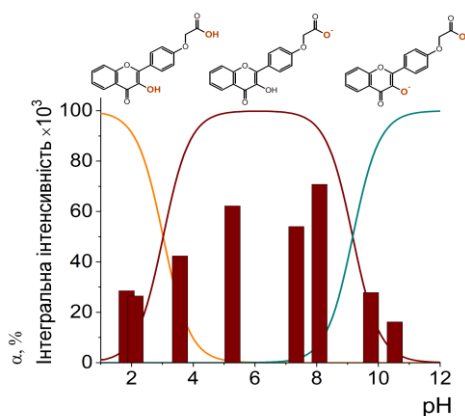


Рис. 2. Діаграма розподілу протолітичних форм F4O (криві) і інтегральна інтенсивність світіння F4O за різних pH (стовпчики). Діаграма розподілу протолітичних форм побудована за допомогою програмного пакета Marvin 20.9.0 (ChemAxon). $C_{\text{F4O}} = 2,0$ мкмоль/л

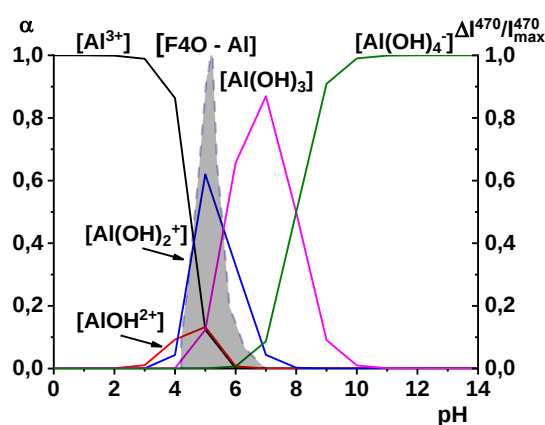


Рис. 3. Діаграма розподілу гідроксокомплексів алюмінію та нормована залежність інтенсивності флуоресценції комплексу F4O-Al від pH середовища. $C_{\text{F4O}} = 5,0$ мкмоль/л, $C_{\text{Al(III)}} = 10,0$ мкмоль/л

Стехіометрію і стійкість комплексу F4O з Al(III) за оптимального pH розчину встановлювали відповідно методами ізомольної серії та Бенесі – Гільдебранда. Отримана діаграма ізомольної серії вказує на утворення комплексної сполуки зі стехіометричним співвідношенням компонентів 1:1 (рис. 4).

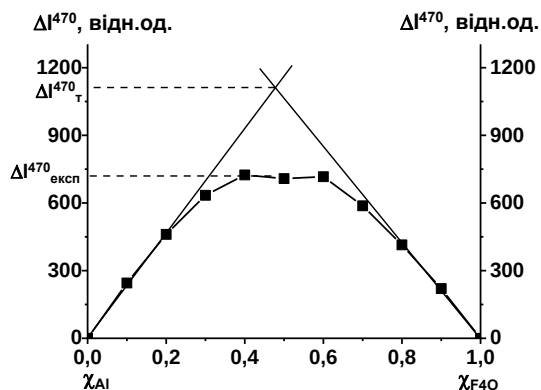


Рис. 4. Діаграма ізомольної серії для системи F4O-Al. $C_{i.c.} = 6,7$ мкмоль/л, pH 5,18, $\lambda_{ex} = 405$ нм, χ – мольна частка

Унаслідок побудови графічної залежності інтенсивності флуоресценції комплексу від концентрації іонів алюмінію в координатах Бенесі – Гільдебранда, отримали пряму (рис. 5), що описується рівнянням регресії:

$$\frac{1}{I-I_{min}} = (1,29 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} + (1,51 \pm 0,02) \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1}{C_{Al(III)}}, \text{ л/моль,}$$

$$R^2 = 0,999.$$

З отриманого рівняння розраховували умовну константу стійкості комплексу, яка становить $6,44 \cdot 10^4$ л/моль.

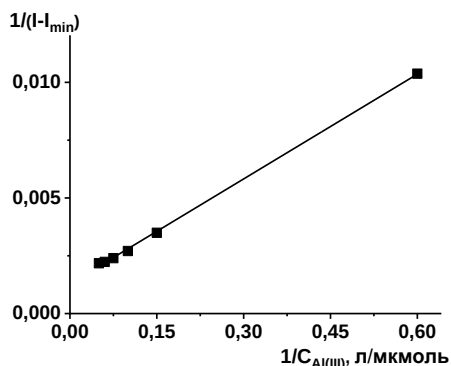


Рис. 5. Інтенсивність флуоресценції комплексу F4O-Al залежно від концентрації іонів Al^{3+} у координатах рівняння Бенесі – Гільдебранда. $C_{F4O} = 4,0$ мкмоль/л, pH 5,15, $\lambda_{ex} = 405$ нм, $\lambda_{max} = 470$ нм, $l = 1,0$ см

Взаємодія комплексу F4O-Al(III) з аніонами. Взаємодію комплексу F4O-Al з аніонами вивчали на прикладі цитрат-аніонів. У присутності цитрату спостерігалось істотне гасіння світіння комплексу (рис. 6). Так, уже за концентрації цитрату в розчині 0,6 мкмоль/л, інтенсивність флуоресценції знижувалась майже на 90 % (рис. 7).

Крива гасіння флуоресценції комплексу F4O-Al цитрат-іонами лінеаризується в координатах модифікованого рівняння Штерна – Фольмера (рис. 8). Отримана пряма описується рівнянням регресії:

$$\frac{I_0}{\Delta I} = (1,00 \pm 0,06) + (2,05 \pm 0,05) \cdot 10^{-7} \cdot \frac{1}{C_{Cit}}, \text{ л/мкмоль, } R^2 = 0,997.$$

Константа гасіння флуоресценції (K_{MS-V}) комплексу F4O-Al цитрат-аніонами, розрахована з наведеного вище рівняння, становить $4,88 \cdot 10^6$ л/моль.

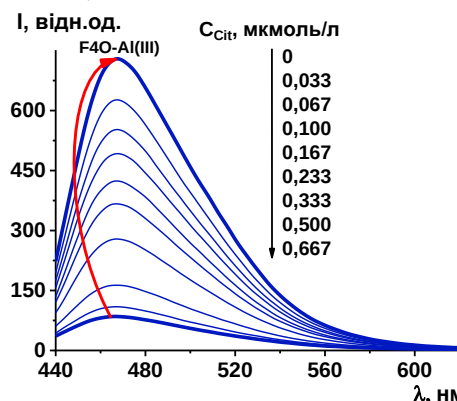


Рис. 6. Спектри флуоресценції комплексу F4O-Al за різної концентрації цитрат-іонів. $C_{F4O} = 10,0$ мкмоль/л, $C_{Al(III)} = 1,0$ мкмоль/л, $\lambda_{ex} = 405$ нм, pH 5,18

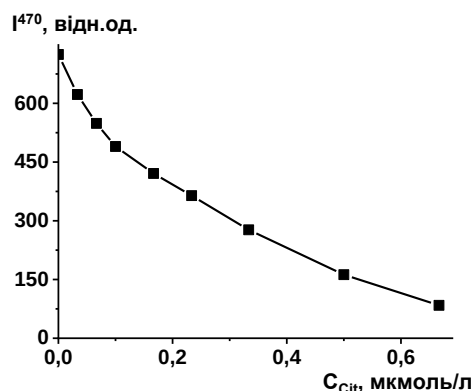


Рис. 7. Інтенсивність флуоресценції комплексу F4O-Al залежно від концентрації цитрат-іонів у розчині. $C_{F4O} = 10$ мкмоль/л, $C_{Al(III)} = 1,0$ мкмоль/л, $\lambda_{ex} = 405$ нм, pH 5,18, $l = 1,0$ см

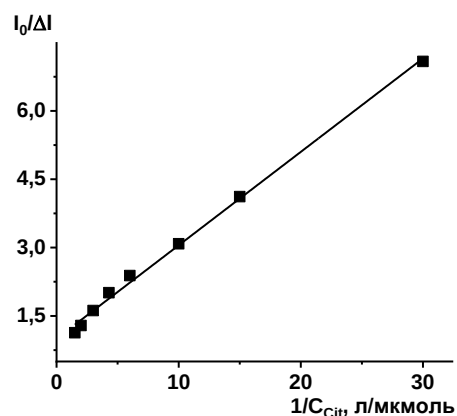


Рис. 8. Гасіння флуоресценції комплексу F4O-Al залежно від концентрації цитрат-іонів у координатах модифікованого рівняння Штерна – Фольмера. $C_{F4O} = 10$ мкмоль/л, $C_{Al(III)} = 1,0$ мкмоль/л, $\lambda_{ex} = 405$ нм, $\lambda_{max} = 470$ нм, pH 5,18, $l = 1,0$ см

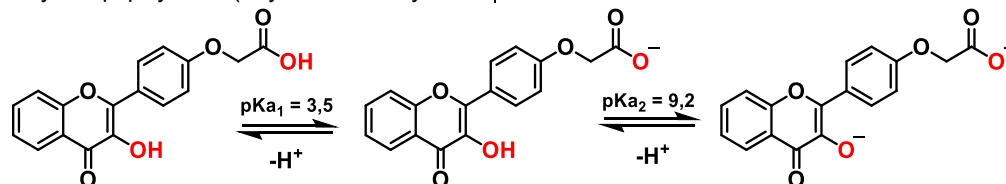
Дискусія і висновки

Досліджуваний 4'-карбоксиметоксифлавонол характеризується інтенсивною флуоресценцією як у протонних, так і в апротонних розчинниках. Завдяки здатності до перенесення протона в межах 3-гідрокси-4-кето функціонального угруповання, у збудженому стані молекула F4O

може існувати у двох таутомерних формах – N^* і T^* . Як наслідок, у спектрі флуоресценції спостерігатиметься дві смуги, що відповідають емісії кожної з таутомерних форм. Справді, для розчинів F4O у середньо полярних апротонних ДМСО і ацетонітрилі спектри флуоресценції містять дві смуги (табл. 1). Для водного розчину й розчину в етил-ацетаті у спектрах флуоресценції присутня лише одна смуга. Водночас вода, як сильно полярний протонний розчинник, пригнічує процес ESIPT внаслідок утворення водневих зв'язків між молекулами F4O і води, краще стабілізуючи збуджену N^* -форму F4O (смуга з максимумом

при 450 нм). Помірно полярний апротонний етилацетат, навпаки, стабілізує T^* -форму (смуга з максимумом при 535 нм). Це можна використати для розробки на основі F4O флуоресцентного зонда, чутливого до мікрооточення. Окрім цього, описане явище зумовлює значний Стоксів зсув у F4O (понад 180 нм), що є особливо цінним для біохімічних досліджень і біомедицинської візуалізації.

Згідно з установленними значеннями констант дисоціації гідроксильної і карбоксильної груп, залежно від pH, F4O може перебувати в розчині у таких протолітичних формах:

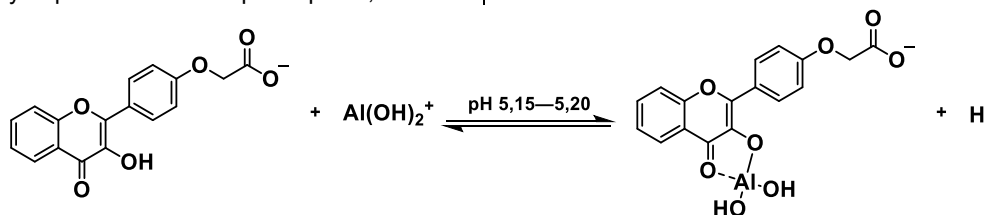


Для оцінювання флуоресцентних властивостей окремих протолітичних форм F4O отримані результати щодо впливу pH на інтенсивність флуоресценції порівняли з розподілом протолітичних форм сполуки (рис. 2). Найвища інтегральна інтенсивність флуоресценції досягається за pH 7,8, за якого F4O перебуває в розчині переважно у формі моноаніона.

Як уже зазначалось, взаємодія $Al(III)$ з 4'-карбоксиметоксифлавонолом у водних розчинах супроводжується значним посиленням інтенсивності свічення. Оптимальне значення pH для комплексоутворення розміщується в межах 5,15–5,20. Згідно з діаграмою ізомольної серії (рис. 4), за цих умов у розчині утворюється комплекс найпростішої стехіометрії ($F4O:Al = 1:1$), який, зважаючи на форму отриманої ізомольної кривої, можна

розглядати як комплекс середньої стійкості. Умовна константа стійкості комплексу, розрахована за методом Бенесі – Гільдебранда, становить $6,44 \cdot 10^4$ л/моль. Лінійність отриманої залежності (рис. 5) свідчить про утворення в розчині комплексної сполуки зі співвідношенням компонентів 1:1, що додатково підтверджує результат, отриманий на основі діаграми ізомольної серії.

Беручи до уваги те, що при pH 5,15–5,20 іони алюмінію перебувають у розчині у формі $Al(OH)_2^+$, F4O існує у формі моноаніона, а також, спираючись на дані літератури щодо регіоселективності утворення комплексних сполук 3-гідроксифлавонів з іонами металів (Roshal, 2023), можна зробити припущення про ймовірну будову комплексу F4O-Al:



Можливість застосування комплексу F4O-Al як флуоресцентного зонда для визначення аніонів продемонстровано на прикладі його взаємодії з цитратом натрію. Ефект гасіння свічення комплексу у присутності цитрат-іонів можна використати для кількісного їхнього визначення. Крива гасіння флуоресценції лінеаризується в координатах модифікованого рівняння Штерна – Фольмера. Межа виявлення цитрат-іонів досягає 0,02 мкмоль/л. Гасіння свічення у присутності цитрату ймовірно спричинене руйнуванням комплексу $Al(III)$ з F4O внаслідок утворення комплексу $Al(III)$ з цитратом і вивільненням флавонолу.

Отже, комплекс "4'-карбоксиметоксифлавонол – $Al(III)$ " може бути перспективним для визначення аніонів, зокрема цитрат-іонів, у різноманітних об'єктах за ефектом гасіння флуоресценції. Флуоресцентний зонд на основі такого комплексу може бути корисним для визначення аніонів у біологічних рідинах, пробах природних поверхневих вод, для контролю технологічних процесів і продукції фармацевтичної, харчової промисловості.

Внесок авторів: Любов Коршенко – формальний аналіз, валідація даних, написання (оригінальна чернетка); Ростислав Линник – концептуалізація, написання (перегляд і редагування).

Подяки. Автори висловлюють щирі подяку д-ру хім. наук, проф. кафедри органічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка Василю

Пивоваренку та його науковій групі за наданий для досліджень 4'-карбоксиметоксифлавонол, допомогу в інтерпретації отриманих результатів і участь у їхньому обговоренні.

Джерела фінансування. Це дослідження не отримало гранту від установ у публічному, комерційному або некомерційному секторах. Фінансування здійснювалось Київським національним університетом імені Тараса Шевченка за програмою підготовки доктора філософії.

Список використаних джерел

- Альберт, А., & Сергент, Е. (1964). *Константы ионизации кислот и оснований*. Химия.
- Бабко, А. К. (1955). *Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах*. АН УССР.
- Коршенко, Л. І., Замотаєв, О. М., Линник, Р. П., & Пивоваренко, В. Г. (2024). Флуоресцентний зонд на основі 4'-карбоксиметоксифлавонолу: хіміко-аналітичні властивості та застосування. *Сучасні проблеми хімії* (с. 13). Київський національний університет імені Тараса Шевченка. <https://conf.chem.knu.ua/arhiv/tezu/2024/all.pdf>
- Лурье, Ю. Ю. (1989). *Справочник по аналитической химии*. 6-е изд. Химия.
- De Souza, R. F. V., & De Giovanni, W. F. (2004). Antioxidant properties of complexes of flavonoids with metal ions. *Redox Report*, 9(2), 97–104. <https://doi.org/10.1179/135100004225003897>
- Demas, J. N., & DeGraff, B. A. (1997). Applications of Luminescent Transition Metal Complexes to Sensor Technology and Molecular Probes. *Journal of Chemical Education*, 74(6), 690. <https://doi.org/10.1021/ed074p690>
- Du, W., Jia, C., Zhang, Y., Chen, Q., Wang, Y., Huang, Y., & Zhang, Q. (2018). A Sc–3-HF complex as a fluorescent chemosensor for the selective detection of dihydrogen phosphate. *Analytical Methods*, 10(17), 1993–1998. <https://doi.org/10.1039/c8ay00048d>

- Ferreira, C. M. H., Pinto, I. S. S., Soares, E. V., & Soares, H. M. V. M. (2015). (Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review. *RSC Advances*, 5(39), 30989–31003. <https://doi.org/10.1039/c4ra15453c>
- Gong, S., Qin, A., Zhang, Y., Li, M., Liang, Y., Xu, X., Wang, Z., & Wang, S. (2022). A novel flavonol-based fluorescent probe for rapid detection of Cysteine in food samples and its applications in bioimaging systems. *Microchemical Journal*, 183, 108034. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108034>
- Huang, Q., Wang, T., & Xiao, N. (2020). Selective monitoring ATP using a fluorogenic Al(III)–probe complex in aqueous medium. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, 117946. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117946>
- Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
- Lou, X., Ou, D., Li, Q., & Li, Z. (2012). An indirect approach for anion detection: the displacement strategy and its application. *Chemical Communications*, 48(68), 8462. <https://doi.org/10.1039/c2cc33158f>
- Protti, S., Mezzetti, A., Lapouge, C., & Cornard, J.-P. (2008). Photochemistry of metal complexes of 3-hydroxyflavone: towards a better understanding of the influence of solar light on the metal–soil organic matter interactions. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 7(1), 109–119. <https://doi.org/10.1039/b709682h>
- Pyrzyska, K., & Pękal, A. (2011). Flavonoids as Analytical Reagents. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 41(4), 335–345. <https://doi.org/10.1080/10408347.2011.607077>
- Qin, T., Liu, B., Xu, Z., Yao, G., Xu, H., & Zhao, C. (2021). Flavonol-based small-molecule fluorescent probes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 336, 129718. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129718>
- Radu, C., Olteanu A.A., Aramă C.C., Uivarosî V. (2024). Hydroxyflavone complexes with biogenic and abiogenic metals. *Farmacia*, 72(4), 751–764. <https://doi.org/10.31925/farmacia.2024.4.3>
- Roshal, A. D. (2023). Complexation of Flavonoids: Spectral Phenomena, Regioselectivity, Interplay with Charge and Proton Transfer. *The Chemical Record*, e202300249. <https://doi.org/10.1002/tcr.202300249>
- Sathish, S., Narayan, G., Rao, N., & Janardhana, C. (2006). A Self-Organized Ensemble of Fluorescent 3-Hydroxyflavone-Al (III) Complex as Sensor for Fluoride and Acetate Ions. *Journal of Fluorescence*, 17(1), 1–5. <https://doi.org/10.1007/s10895-006-0137-1>
- Sengupta, P. K. (2017). Pharmacologically Active Plant Flavonols as Proton Transfer Based Multiparametric Fluorescence Probes Targeting Biomolecules: Perspectives and Prospects. *Reviews in Fluorescence* 2016, 45–70. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48260-6_4
- Tong, C., Shi, F., Tong, X., Shi, S., Ali, I., & Guo, Y. (2021). Shining natural flavonols in sensing and bioimaging. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 137, 116222. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116222>
- Wang, R., & Yu, Z. (2007). Validity and Reliability of Benesi-Hildebrand Method. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23(9), 1353–1359. [https://doi.org/10.1016/s1872-1508\(07\)60071-0](https://doi.org/10.1016/s1872-1508(07)60071-0)
- Zamotaiev, O. M., Postupalenko, V. Y., Shvadchak, V. V., Pivovarenko, V. G., Klymchenko, A. S., & Mély, Y. (2011). Improved Hydration-Sensitive Dual-Fluorescence Labels For Monitoring Peptide–Nucleic Acid Interactions. *Bioconjugate Chemistry*, 22(1), 101–107. <https://doi.org/10.1021/bc100434d>
- Zhao, X., Li, X., Liang, S., Dong, X., & Zhang, Z. (2021). 3-Hydroxyflavone derivatives: promising scaffolds for fluorescent imaging in cells. *RSC Advances*, 11(46), 28851–28862. <https://doi.org/10.1039/d1ra04767a>
- References**
- Albert, A., & Sergent, E. (1964). *Ionization constants of acids and bases*. Khimiya.
- Babko, A. K. (1955). *Physicochemical Analysis of Complex Compounds in Solutions*. Academy of Sciences of the Ukrainian SSR.
- de Souza, R. F. V., & De Giovani, W. F. (2004). Antioxidant properties of complexes of flavonoids with metal ions. *Redox Report*, 9(2), 97–104. <https://doi.org/10.1179/135100004225003897>
- Demas, J. N., & DeGraff, B. A. (1997). Applications of Luminescent Transition Metal Complexes to Sensor Technology and Molecular Probes. *Journal of Chemical Education*, 74(6), 690. <https://doi.org/10.1021/ed074p690>
- Du, W., Jia, C., Zhang, Y., Chen, Q., Wang, Y., Huang, Y., & Zhang, Q. (2018). A Sc–3-HF complex as a fluorescent chemosensor for the selective detection of dihydrogen phosphate. *Analytical Methods*, 10(17), 1993–1998. <https://doi.org/10.1039/c8ay00048d>
- Ferreira, C. M. H., Pinto, I. S. S., Soares, E. V., & Soares, H. M. V. M. (2015). (Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review. *RSC Advances*, 5(39), 30989–31003. <https://doi.org/10.1039/c4ra15453c>
- Gong, S., Qin, A., Zhang, Y., Li, M., Liang, Y., Xu, X., Wang, Z., & Wang, S. (2022). A novel flavonol-based fluorescent probe for rapid detection of Cysteine in food samples and its applications in bioimaging systems. *Microchemical Journal*, 183, 108034. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108034>
- Huang, Q., Wang, T., & Xiao, N. (2020). Selective monitoring ATP using a fluorogenic Al(III)–probe complex in aqueous medium. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, 117946. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117946>
- Korshenko, L. I., Zamotaiev, O. M., Linnik R. P., & Pyvovarenko V. G. (2024). Fluorescent probe based on 4'-carboxymethoxyflavonol: chemical-analytical properties and application. *Modern Chemistry Problems* (p. 13). Taras Shevchenko National University of Kyiv. <https://conf.chem.knu.ua/arhiv/tezu/2024/all.pdf>
- Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
- Lou, X., Ou, D., Li, Q., & Li, Z. (2012). An indirect approach for anion detection: the displacement strategy and its application. *Chemical Communications*, 48(68), 8462. <https://doi.org/10.1039/c2cc33158f>
- Lurie, Y. Y. (1989). *Handbook of Analytical Chemistry*. 6th ed. Khimiya.
- Protti, S., Mezzetti, A., Lapouge, C., & Cornard, J.-P. (2008). Photochemistry of metal complexes of 3-hydroxyflavone: towards a better understanding of the influence of solar light on the metal–soil organic matter interactions. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 7(1), 109–119. <https://doi.org/10.1039/b709682h>
- Pyrzyska, K., & Pękal, A. (2011). Flavonoids as Analytical Reagents. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 41(4), 335–345. <https://doi.org/10.1080/10408347.2011.607077>
- Qin, T., Liu, B., Xu, Z., Yao, G., Xu, H., & Zhao, C. (2021). Flavonol-based small-molecule fluorescent probes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 336, 129718. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129718>
- Radu, C., Olteanu A.A., Aramă C.C., & Uivarosî V. (2024). Hydroxyflavone complexes with biogenic and abiogenic metals. *Farmacia*, 72(4), 751–764. <https://doi.org/10.31925/farmacia.2024.4.3>
- Roshal, A. D. (2023). Complexation of Flavonoids: Spectral Phenomena, Regioselectivity, Interplay with Charge and Proton Transfer. *The Chemical Record*, e202300249. <https://doi.org/10.1002/tcr.202300249>
- Sathish, S., Narayan, G., Rao, N., & Janardhana, C. (2006). A Self-Organized Ensemble of Fluorescent 3-Hydroxyflavone-Al (III) Complex as Sensor for Fluoride and Acetate Ions. *Journal of Fluorescence*, 17(1), 1–5. <https://doi.org/10.1007/s10895-006-0137-1>
- Sengupta, P. K. (2017). Pharmacologically Active Plant Flavonols as Proton Transfer Based Multiparametric Fluorescence Probes Targeting Biomolecules: Perspectives and Prospects. *Reviews in Fluorescence* 2016, 45–70. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48260-6_4
- Tong, C., Shi, F., Tong, X., Shi, S., Ali, I., & Guo, Y. (2021). Shining natural flavonols in sensing and bioimaging. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 137, 116222. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116222>
- Wang, R., & Yu, Z. (2007). Validity and Reliability of Benesi-Hildebrand Method. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23(9), 1353–1359. [https://doi.org/10.1016/s1872-1508\(07\)60071-0](https://doi.org/10.1016/s1872-1508(07)60071-0)
- Zamotaiev, O. M., Postupalenko, V. Y., Shvadchak, V. V., Pivovarenko, V. G., Klymchenko, A. S., & Mély, Y. (2011). Improved Hydration-Sensitive Dual-Fluorescence Labels For Monitoring Peptide–Nucleic Acid Interactions. *Bioconjugate Chemistry*, 22(1), 101–107. <https://doi.org/10.1021/bc100434d>
- Zhao, X., Li, X., Liang, S., Dong, X., & Zhang, Z. (2021). 3-Hydroxyflavone derivatives: promising scaffolds for fluorescent imaging in cells. *RSC Advances*, 11(46), 28851–28862. <https://doi.org/10.1039/d1ra04767a>

Отримано редакцію журналу / Received: 22.08.25
Прорецензовано / Revised: 19.09.25
Схвалено до друку / Accepted: 26.09.25

Liubov KORSHENKO, PhD Student
ORCID ID: 0009-0007-7047-3515
e-mail: liubov_korshenko@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Rostyslav LINNIK, PhD (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0002-6401-8184
e-mail: rostyslavlinnik@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

CHEMICAL-ANALYTICAL PROPERTIES OF A FLUORESCENT PROBE BASED ON ALUMINIUM(III) COMPLEX WITH 4'-CARBOXYMETHOXYFLAVONOL

Background. Fluorescence spectroscopy is a highly sensitive analytical method that is successfully used in biochemical and medical research, for environmental objects analysis, in the pharmaceutical and food industries. For the determination of substances without their own fluorescence, various fluorescent probes sensitive to metal cations, inorganic and organic ions, and biomacromolecules have been proposed. 3-Hydroxyflavones and their transition metal complexes are actively used for creating new fluorescent probes. The effective use of such complexes in analysis requires a comprehensive study of their chemical and analytical properties, clarification of the complex formation mechanism, and the influence of metal ions on phenomena inherent in 3-hydroxyflavones, such as intramolecular charge and proton transfer. This work presents the results of a study of the optimal conditions for the formation of a Al(III) with 2-[4-(3-hydroxy-4-oxo-4H-chromen-2-yl)phenoxy]acetic acid (F4O) complex, its stoichiometric composition, stability, fluorescent properties, and the possibility of its use as an optical probe for anion detection.

Methods. The spectral characteristics of F4O in different solvents, its protolytic properties, the features of its complex formation with Al(III) ions, and the possibility of using the complex for the fluorescent determination of citrate anions were investigated using spectrofluorimetric and spectrophotometric methods. The pH values of the solutions were measured by the potentiometric method using a combined glass electrode.

Results. The interaction between Al(III) and F4O is accompanied by a significant increase in fluorescence intensity. In aqueous solutions, the optimal pH value for the formation of the F4O-Al complex is in the range of 5.15–5.20. In these conditions, in the solution, a complex with the simplest stoichiometry and medium stability forms. The conditional stability constant of the complex, determined by the Benesi – Hildebrand method, is $6,44 \cdot 10^4$ L/mol. In the presence of citrate anions, the luminescence intensity of the complex decreases. The corresponding fluorescence quenching curve is linearized in the coordinates of the modified Stern-Volmer equation. The quenching constant is $4,88 \cdot 10^6$ L/mol.

Conclusions. The optimal conditions for the formation and the main chemical-analytical characteristics of the Al(III) complex with F4O were investigated. Using citrate anions as an example, it was shown that the F4O-Al complex can be promising as an "On-Off" fluorescent probe for the determination of anions in aqueous solutions. The quenching of luminescence in the presence of citrate is probably due to the destruction of the Al(III) complex with 4'-carboxymethoxyflavonol as a result of the anion binding to the metal.

Keywords: 3-hydroxyflavone, complex formation, fluorimetry, anions determination, ESIPT, keto-enol tautomerism.

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

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

УДК 543.4:544.6:544.5

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).9](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).9)

Андрій ШАБЕЛЬКО, асп.

e-mail: shabelko98@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Катерина ТОКАРЕВА, студ.

e-mail: w.nn.sl.p@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Оксана ТАНАНАЙКО, д-р хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0001-5109-3823

e-mail: tananaiko@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ІНДОПОЛІКАРБОЦІАΝІНОВІ БАРВНИКИ ЯК АНАЛІТИЧНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ БРОМАТ-ІОНІВ

Вступ. Індополікарбоціанінові барвники – перспективні аналітичні реагенти, що мають широке використання в методах молекулярної спектроскопії. Вони характеризуються високим молярним коефіцієнтом екстинкції, що збільшується з подовженням поліметинового ланцюга, і високими квантовими виходами. Велику увагу привертають окисно-відновні властивості таких барвників. За взаємодії з окисниками суттєво змінюються їхні спектрофотометричні і люмінесцентні властивості, що сприяє додатковим можливостям детектування ряду аналітів із зазначеними барвниками з використанням окисно-відновних реакцій. Серед окисників, вміст яких вимагає суворого контролю на рівні мікрокілостей, варто відзначити бромат-іон. Метою цієї роботи була розробка чутливої спектрофотометричної методики визначення бромату у воді з використанням, як аналітичного реагенту, індополікарбоціанінових барвників.

Методи. У роботі використано методи спектрофотометрії та потенціометрії.

Результати. Досліджено спектрофотометричні характеристики ряду індополікарбоціанінових барвників, що відрізняються довжиною метинового ланцюга, у присутності бромату натрію. Встановлено зменшення оптичної густини розчинів досліджених барвників після контакту з броматом натрію. Найпомітніша зміна оптичної густини спостерігається для індодикарбоціанінового гомологу (Су2). Оптимальне рН взаємодії дорівнює 1,5–2,0. Швидкість та інтенсивність знебарвлення Су2 броматом натрію суттєво поліпшується у присутності кореагенту калій броміду. Оптимальний час проходження реакції становить 20 хв. Нагрівання розчину до 70 °С протягом 20 хв сприяє покращенню відтворюваності результатів. Розроблена методика кількісного спектрофотометричного визначення броматів із використанням індодикарбоціанінового барвника, що характеризується межею виявлення та межею кількісного визначення: 0,01 і 0,038 мМ бромат-іону відповідно.

Висновки. Індополікарбоціанінові барвники – перспективні аналітичні реагенти для спектрофотометричного визначення бромату. У присутності бромату оптична густина розчину індополікарбоціанінових барвників зменшується, що було використано як аналітичний сигнал для визначення бромату. Найінтенсивніше окиснення барвника броматом відбувається у присутності KBr (оптимальне молярне співвідношення бромат : бромід не нижче за 1:50) у діапазоні рН = 1,5–2,0 під час нагрівання реакційної суміші до 70 °С протягом 20 хв. Зменшення оптичної густини розчину барвника у присутності суміші бромату та броміду відбувається найбільш інтенсивно для індодикарбоціанінового барвника (Су2). Розроблена методика спектрофотометричного визначення бромату з барвником Су2 у присутності броміду. Лінійність градуального графіка спостерігається в межах концентрацій бромат-іона 0,02–1,0 мМ, межа виявлення (МВ) і межі кількісного визначення (МКВ) дорівнюють 0,01 і 0,038 мМ (1,3 і 5,0 мг/л) відповідно.

Ключові слова: спектрофотометрія, індополікарбоціанінові барвники, бромат-іон.

Вступ

Ціанінові барвники, зокрема індополікарбоціанінові, мають широкі перспективи використання в аналітичній хімії завдяки низькій токсичності, високим коефіцієнтам екстинкції, зазвичай $n \cdot 10^6$ л моль⁻¹·см⁻¹, що збільшуються з подовженням поліметинового ланцюга (Ishchenko et al., 1998, Mustroph et al., 2019). Барвники такого класу беруть участь в окисно-відновних реакціях, що супроводжуються знебарвленням їх розчинів. Зазначені особливості роблять їх багатообіцяючими аналітичними реагентами в біохімічних дослідженнях, зокрема під час визначення окисників (Marcelo et al., 2023, Ishchenko et al., 2023). Структурна модифікація ціанінових барвників дозволяє легко регулювати їхні спектрофотометричні й окисно-відновні властивості (Ishchenko et al., 1998, Mustroph et al., 2019). Структурний елемент поліметинових барвників являє собою спряжений ланцюг метинових (–СХ=) груп, що з'єднує функціональні групи. Зазвичай, Х являє собою Н, але може бути й алкільним радикалом, галогеном, арильною або гетероарильною системою, а також функціональними групами на

основі гетероатомів азоту, кисню або сірки. Поліметини мають непарну кількість $2n+3$ π -центрів і $2n+4$ π -електронів (де n – це кількість вінілових груп –СН=СН–). Кожна додаткова вінілова група в поліметинах призводить до батохромного зсуву вібронного переходу 0–0 приблизно на 100 нм (так званий вініленовий зсув) (Mustroph et al., 2019, Tyutyulkov et al., 1991). Скручування поліметинового ланцюга спричиняє батахромний зсув вібронного переходу 0–0 (ефект Брюнінга – Корвіна) (Gorika et al., 2021). Поліметинові барвники поділяють на три категорії: катіонні, аніонні та нейтральні.

Серед окисників, слідові кількості яких необхідно визначати, варто виділити бромат-іон. Всесвітня організація охорони здоров'я визначає бромат як потенційний канцероген для організму людини. Окрім того, отруєння броматом призводить до ниркової недостатності. У природній воді можуть міститись броміди, які після її пробопідготовки хлоруванням і озонуванням можуть зазнавати окиснення до більш небезпечних броматів (Michalski et al., 2013). ГДК бромату у питній воді складає 10 мкг/л (World Health Organization (WHO), 1996). Також

у деяких країнах є дозвіл на додавання калій бромату до борошна з метою поліпшення якості випічки. Зважаючи на вплив бромату на організм людини існує гостра проблема розробки зручного, чутливого й доступного методу його визначення (Shanmugavel et al., 2020). Найвідоміший спосіб визначення бромату – іонна хроматографія (Michalski et al., 2013). Метод не є доступним і зручним через високу вартість і складність використання обладнання. Також у літературі описано методики визначення броматів за допомогою проточно-інжекційного аналізу, капілярного електрофорезу й газової хроматографії. Методики, що ґрунтуються на мас-спектрометричному визначенні броматів, – дуже чутливі і селективні, мають високу точність і відтворюваність (Michalski et al., 2013). Проте зазначені методи вимагають високоякісного обладнання та високої кваліфікації персоналу. Ці недоліки обмежують доступність використання вказаних методик. Виникає проблема розробки доступних, чутливих, селективних і відтворюваних методик визначення слідових кількостей бромату. Ідеальний метод визначення броматів має характеризуватися межею виявлення не більше 25 % від гранично допустимою концентрації, мінімальною пробопідготовкою, низькою вартістю, невеликим часом проведення аналізу, доступністю обладнання. Таким вимогам відповідає спектрофотометричний метод (Skoog et al., 2013).

Зазвичай, спектрофотометричні методики визначення бромату ґрунтуються на його окисно-відновних властивостях (Michalski et al., 2013; Williams et al., 1979; Запорожець та ін., 2009; Погребняк та ін., 2021). Описано високочутливий метод твердофазно-спектрофотометричного визначення бромату у природних водах, що ґрунтується на утворенні іонного асоціату між окисненою

формою фуксину та додецилсульфатом натрію (Мазна та ін., 2014). Метод характеризується високою чутливістю щодо бромату (0,5 мкг/л), проте вимагає сорбційного концентрування утвореного асоціату мембранним фільтром.

Метою цієї роботи була розробка чутливої спектрофотометричної методики визначення бромату у воді із використанням, як аналітичного реагенту, індополікарбоціанінових барвників. Для досягнення мети необхідно було розв'язати такі завдання: дослідити вплив бромату на спектри поглинання ціанінових барвників; дослідити вплив відновників на реакцію окиснення барвників броматом; оптимізувати умови проходження реакції; розробити методику спектрофотометричного визначення бромату й оцінити метрологічні характеристики розробленої методики.

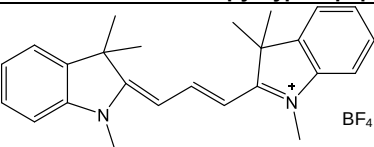
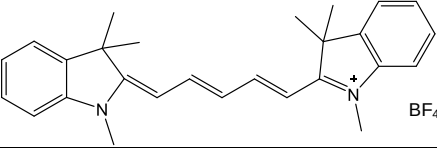
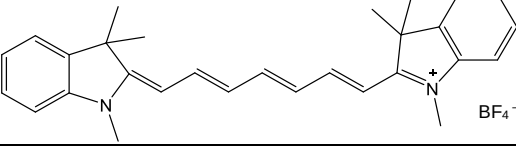
Методи

Структурні формули та умовні позначення досліджених у роботі індополікарбоціанінових барвників наведено в табл. 1. Барвники, що досліджувались, були синтезовані в Інституті органічної хімії НАН України (Іщенко, О. О., 1991). Розчини барвників, готувалися розчиненням відповідної наважки барвника в етанолі. Концентрації вихідних розчинів становили $1,0 \cdot 10^{-4}$ М. Отримані розчини зберігалися у темному місці. Розчини меншої концентрації отримували шляхом розбавлення вихідних розчинів водою в день проведення експерименту.

У роботі було досліджено три катіонних барвники, що відрізнялися довжиною метинового ланцюга й містили відповідно дві, три і чотири метинові групи у своєму складі (табл. 1):

Таблиця 1

Досліджені в роботі індополікарбоціанінові барвники та їхні умовні позначення

Назва	Умовне позначення	Структурна формула
Індокарбоціанін	Cy1	
Індодикарбоціанін	Cy2	
Індотрикарбоціанін	Cy3	

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

Спектри поглинання розчинів барвників записували на спектрофотометрі Shimadzu UV-VIS 2401 PC (Японія) в УФ і видимій діапазонах довжин хвиль із використанням кварцових кювет з товщиною шару 1,0 см, холостий розчин – вода.

Результати

Спектр поглинання індодикарбоціанінового барвника Cy2 наведено на рис. 1. Максимум поглинання складає

637 нм. Окрім того, у спектрі спостерігається невелике плече при 590 нм, що є наслідком вібронних збуджень (Mustroph et al., 2019; Tyutyulkov et al., 1991). Спектр барвника практично не змінюється в діапазоні рН 1,0–4,0. У присутності бромату оптична густина в максимумі поглинання зменшується на 0,07 одиниці (рис. 1). З літератури відомо, що у присутності броміду окиснення органічних барвників відбувається більш інтенсивно (Запорожець та ін., 2009; Погребняк та ін., 2021). Оптична густина максимуму поглинання помітно зменшується після контакту з розчинами бромату і броміду (рис. 1).

Це пов'язано із взаємодією броміду з броматом з утворенням бромиду, який надалі активніше взаємодіє з барвником, ніж бромат. Причинами більш активної взаємодії бромиду, ніж бромату з органічними барвниками є кінетичні особливості перебігу реакції бромовання (Бабко та ін., 1974), а також збільшення концентрації окисника внаслідок реакції: $5\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Br}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Подібний ефект був описаний раніше під час фотометричного визначення бромату за допомогою барвників різного класу (Запорожець та ін. 2009; Michalski et al., 2013; Погребняк та ін., 2021). Бромід у такій реакції виступає кореагентом.

Досліджено вплив інших потенційних кореагентів на реакцію бромату з Cy2, зокрема, нітриту натрію, формальдегіду та 2,2,6,6-тетраметилпіридин-1-оксиду (TEMPO) (Soham M. et al., 2013). Розраховано відсоток

знебарвлення розчину барвника після взаємодії з броматом і відповідним кореагентом. Знебарвлення розраховували за формулою:

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

де $A_{\max}^0$ – оптична густина розчину барвника при максимумі поглинання без бромату й кореагенту; $A_{\max}^t$ – оптична густина розчину барвника при максимумі поглинання після 20 хв контакту із сумішшю бромату й кореагенту.

З результатів, наведених на рис. 2, бачимо, що найбільше знебарвлення реагенту спостерігається у присутності KBr і TEMPO. Надалі дослідження проводили у присутності KBr.

Досліджено вплив концентрації броміду на відсоток знебарвлення розчину барвника.

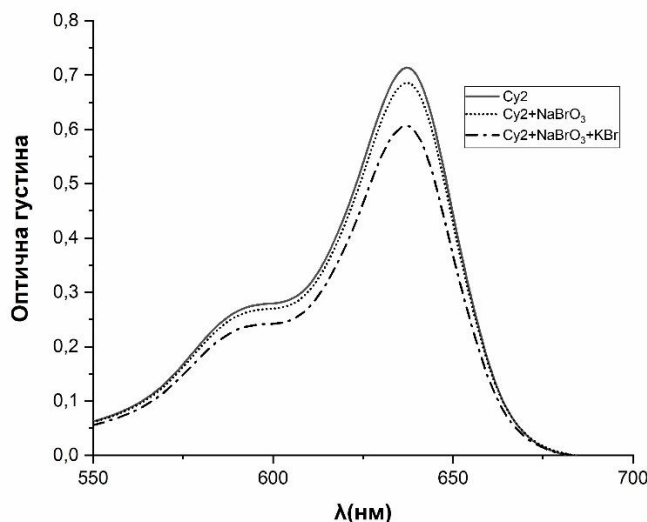


Рис. 1. Спектри поглинання барвника Cy2 за відсутності та у присутності бромату та суміші бромату і броміду. Концентрації: Cy2 = $3 \cdot 10^{-6}$ М; NaBrO₃ = $3 \cdot 10^{-5}$ М, KBr = $1,5 \cdot 10^{-3}$ М рН=2,0, T=18 °С, час контакту 20 хв

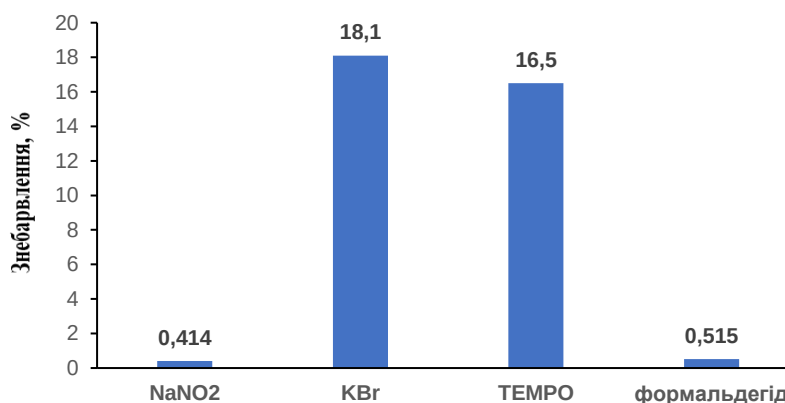


Рис. 2. Знебарвлення розчину барвника Cy2 у присутності бромату залежно від типу кореагента. Концентрації: Cy2 = $3 \cdot 10^{-6}$ М; NaBrO₃ = $3 \cdot 10^{-5}$ М; NaNO₂ = $1,5 \cdot 10^{-3}$ М; KBr = $1,5 \cdot 10^{-3}$ М; TEMPO = $1,5 \cdot 10^{-3}$ М; формальдегід = $3 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda_{\max}$ = 637 нм, рН = 2,0; T = 20 °С, час контакту t = 20 хв

З рис. 3. бачимо, що максимальне знебарвлення Cy2 у присутності $6 \cdot 10^{-5}$ М бромату спостерігається за молярного співвідношення BrO₃⁻ : Br⁻ = 1: 50.

Вивчено вплив кислотності розчину на знебарвлення Cy2 у присутності суміші бромату і броміду. У діапазоні рН 1,5–4 оптична густина розчину Cy2 за відсутності бромату і броміду майже не змінюється й коливається в межах 0,72–0,74. Залежність максимуму поглинання

барвника у присутності бромату і броміду від рН розчину наведено на рис. 4.

Максимальне зменшення оптичної густини розчину барвника у присутності бромату і броміду відбувається в діапазоні рН 1,5–2,0. Надалі вимірювання проводили за рН 2,0.

На рис. 5 наведено кінетику зміни оптичної густини розчину барвника з броматом за відсутності та у присутності KBr.

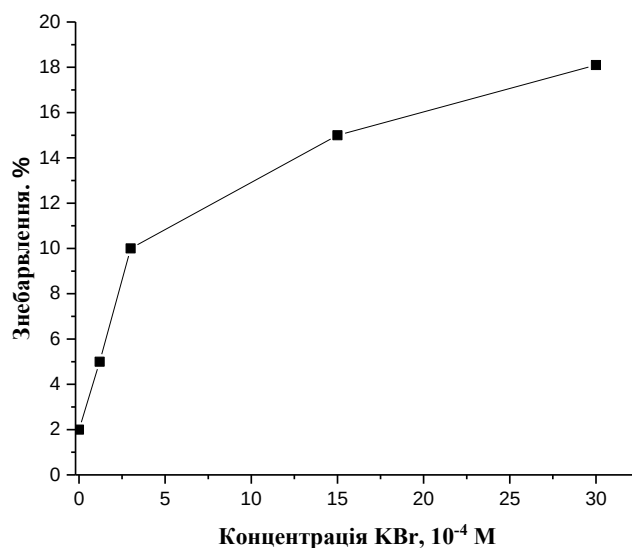


Рис. 3. Залежність оптичної густини при максимумі поглинання розчину барвника Cy2 у присутності бромату від концентрації броміду. $C(\text{Cy}2) = 3 \cdot 10^{-6}$ M, $C(\text{NaBrO}_3) = 6 \cdot 10^{-5}$ M, $\lambda_{\text{max}} = 637$ нм, pH = 2,0, $T = 16$ °C, час контакту $t = 20$ хв

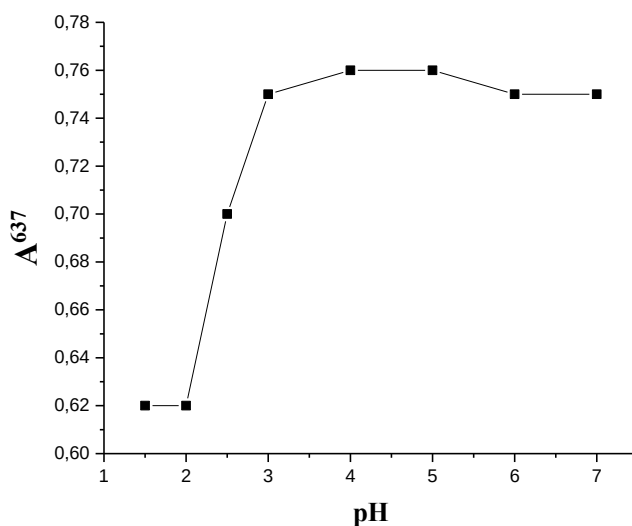


Рис. 4. Залежність оптичної густини розчинів барвника Cy2 при максимумі поглинання у присутності суміші бромату і броміду від pH розчину. Концентрації: $\text{Cy}2 = 3 \cdot 10^{-6}$ M, $\text{NaBrO}_3 = 3 \cdot 10^{-5}$ M, $\text{KBr} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 20$ °C, час контакту $t = 20$ хв

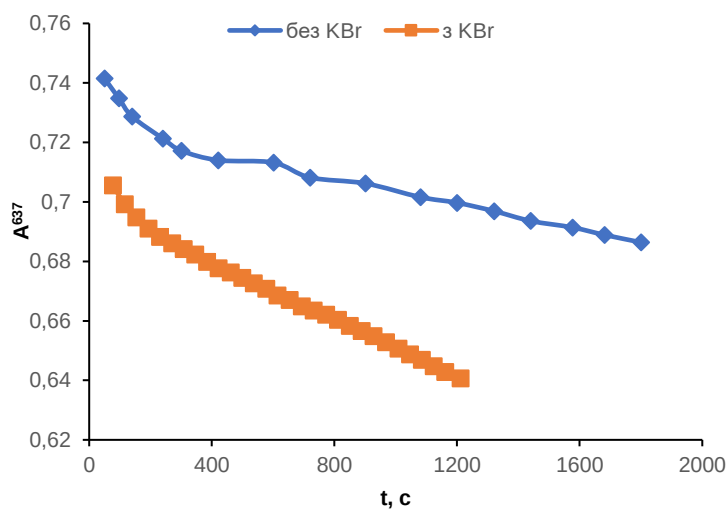


Рис. 5. Зміна оптичної густини барвника Cy2 від часу контакту з броматом за відсутності та у присутності KBr. Концентрації: $\text{Cy}2 = 3 \cdot 10^{-6}$ M; $\text{NaBrO}_3 = 3 \cdot 10^{-5}$ M; $\text{KBr} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ M, $\lambda_{\text{max}} = 637$ нм, pH = 2,0, $T = 18,5$ °C

Бачимо, що у присутності KBr зміна оптичної густини барвника з броматом більша, ніж за його відсутності за однаковий проміжок часу. Отже, окиснення Cu^{2+} у присутності суміші бромату і броміду відбувається активніше.

Порівняно вплив довжини метинових ланцюг досліджених індополікарбоціанінових барвників на зміну оптичної густини їхніх розчинів після контакту із сумішшю $3 \cdot 10^{-5}$ М бромату і $1,5 \cdot 10^{-3}$ М броміду протягом 20 хв. Для індокарбоціаніну ($\text{Cu}1$) знебарвлення практично не спостерігається, що свідчить про його стійкість до дії окисників. Для індодикарбоціаніну ($\text{Cu}2$) та індотрикарбоціаніну ($\text{Cu}3$), знебарвлення розчинів складає 18 і 15 % відповідно. Схожі результати спостерігалися раніше під час дії нітриту натрію на розчини $\text{Cu}1$ і $\text{Cu}2$ (Shabelko et. al., 2024). Надалі дослідження проводили з барвником $\text{Cu}2$.

Досліджено вплив нагрівання розчину на проходження реакції. Нагрівання до 70°C призводить до кращої лінійності градувального графіка і відтворюваності паралельних вимірювань. Зокрема, коефіцієнт кореляції (R^2) для лінійної залежності зміни оптичної густини розчину барвника від концентрації бромату, отриманої за кімнатної температури, становив 0,882, а відтворюваність паралельних вимірювань для середньої точки градувального графіка складала

$RSD = 7,5\%$, $n=3$. Під час попереднього нагрівання суміші до 70°C упродовж 20 хв метрологічні характеристики методики суттєво поліпшилися. Визначення бромату за температури $70\text{--}90^\circ\text{C}$ рекомендовано також іншими авторами (Запорожець та ін., 2009; Michalski et al., 2013; Погребняк та ін., 2021).

Отримано градувальну залежність для спектрофотометричного визначення бромату за реакцією окиснення Cu^{2+} у присутності броміду, що описується рівнянням прямої: $\Delta A^{637} = (0,008 \pm 0,002) + (4,43 \pm 0,03) \cdot C(\text{BrO}_3^-)$, mM $R^2 = 0,992$; Лінійність графіка міститься в діапазоні від 0,02 до 1,0 мМ бромату (2,6–127,9 мг/л). Нижня межа виявлення (МВ) = 0,01 мМ (3s-критерій), або 1,3 мг/л; нижня межа кількісного визначення: $\text{МКВ} = 0,038$ мМ (10s-критерій), або 5,0 мг/л. Метрологічні характеристики спектрофотометричної методики визначення бромату з барвником $\text{Cu}2$ наведено в табл. 2.

З табл. 2 бачимо, що відносне стандартне відхилення не перевищує похибку спектрофотометричного методу аналізу, $RSD \leq 5\%$ (Skoog et al., 2013).

У табл. 3 наведено порівняння розробленої й описаних у літературі фотометричних методик визначення бромату за реакцією окиснення барвників різних класів.

Таблиця 2

Статистична обробка результатів спектрофотометричного визначення бромату у присутності броміду з барвником $\text{Cu}2$.

Концентрації: $\text{Cu}2 = 3 \cdot 10^{-6}$ М, $\text{KBr} = 3 \cdot 10^{-2}$ М, $\text{NaBrO}_3 = 7,5 \cdot 10^{-4}$ М, $\text{pH} = 2,0$, $t = 20$ хв $T = 70^\circ\text{C}$, $P = 0,95$

Розчин, №	$C(\text{NaBrO}_3)$, мМ	$C_{\text{сер}}(\text{NaBrO}_3)$, мМ	Довірчий інтервал $\pm \Delta x$	RSD, %
1	0,79	0,78	0,03	1,41
2	0,77			
3	0,78			

Таблиця 3

Порівняння розробленої методики визначення бромат-іона з індополікарбоціаніновими барвниками та відомими спектрофотометричними методиками

№	Система	МВ, мг/л	Діапазон лінійності ГГ, мг/л	Час аналізу, хв	Література
1	$\text{Cu}2 + \text{KBr} + \text{HCl}$	1,3	2,6–128	25	Ця робота
2	солянокислий 1,2,3-трис(2-діетиламіноетокси)-бензол	60	64–640	5-10	Williams W. J., 1979
3	прометазин, 0,25 М HCl	0,03	0,5–5,0	15	El harti J., et al., 2011
4	N,N -діетиламінін + $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$	0,91	2–50	40	Запорожець О. А. та ін., 2009
5	2-бromo- N,N -диметиламінін + $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$	0,39	0,5–45	10	Погребняк О. С. та ін., 2021

Розроблена методика мало поступається за своїми характеристикам описаним у літературі спектрофотометричним методикам, відповідає вимогам "зеленої хімії", завдяки використанню малотоксичних речовин. До того ж, детектування оптичної густини розчину відбувається в довгохвильовій ділянці спектра $\lambda_{\text{max}} = 637$ нм) на відміну від описаних у літературі методик, де оптичні густини вимірюються у близькій УФ і короткохвильовій видимій ділянках спектра. У довгохвильовій ділянці спектра вплив інших речовин, присутніх у досліджуваних об'єктах, зокрема біологічних, суттєво менший. Чутливість розробленої методики недостатня для визначення бромату на рівні ГДК у питній воді (10 мкг/л), проте вона може використовуватись для визначення бромату у стічних водах текстильних комбінатів (після перевірки заважаючого впливу компонентів матриці). Для поліпшення чутливості визначення бромату перспективним є дослідження інших похідних індополікарбоціанінових барвників, які активніше взаємодіятимуть з окисниками.

Дискусія і висновки

Порівняння отриманих результатів свідчить, що індодикарбоціаніновий барвник $\text{Cu}2$ є більш перспективним серед досліджених катіонних поліметинових барвників для визначення бромату за реакцією окиснення. У присутності кореагенту броміду оптична густина розчину

індополікарбоціанінового барвника зменшується, пропорційно концентрації бромату в діапазоні концентрацій 0,02–1,0 мМ. Найінтенсивніше окиснення барвника броматом відбувається у присутності KBr (оптимальне мольне співвідношення бромат: бромід має бути не меншим, за 1:50) у діапазоні $\text{pH} = 1,5\text{--}2,0$. Довжина метинових ланцюгів впливає на реакційну здатність ціанінового барвника. Зі зростанням довжини метинових ланцюгів реакційна здатність барвника під час дії окисника зростає. Відтворюваність результатів суттєво поліпшується під час нагрівання реакційної суміші до 70°C протягом 20 хв. Отримано градувальні залежності знебарвлення барвника від концентрації бромату. У майбутніх дослідженнях варто дослідити інші похідні індополікарбоціанінових барвників на реакцію окиснення броматом у присутності броміду, а також вплив заважаючих іонів на результати визначення бромату.

Отже, індополікарбоціанінові барвники – перспективні аналітичні регенти для фотометричного визначення окисників, зокрема, бромат-іонів. Розроблена методика спектрофотометричного визначення бромату з індодикарбоціаніновим барвником $\text{Cu}2$ у присутності броміду. Лінійність градувального графіка міститься в межах 0,02–1,0 мМ; нижня межа виявлення бромату (МВ) становить 0,01 мМ (3s-критерій), або 1,3 мг/л; нижня межа

кількісного визначення бромату (МКВ) становить 0,038 мМ (10 σ -критерій), або 5,0 мг/л. Чутливість розробленої методики недостатня для визначення бромату на рівні ГДК у воді (10 мг/л). Для поліпшення чутливості визначення бромату перспективним є дослідження інших похідних індополікарбоціанінових барвників. Методика може використовуватись для аналізу стічних промислових вод текстильних підприємств, де концентрація бромату вища за 5 мг/л і деяких сортів борошна, де допустимий вміст бромату складає 50 мг/кг (Michalski et al., 2013). Проте попередньо необхідно провести додаткові дослідження щодо впливу компонентів матриці на результати визначення бромату.

Внесок авторів: Андрій Шабелько – методологія, формальний аналіз, написання (оригінальна чернетка); Катерина Токарева – валідація даних, формальний аналіз; Оксана Тананайко – концептуалізація, формальний аналіз, написання (перегляд і редагування).

Подяки. Автори висловлюють подяку співробітникам відділу кольору і будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України, зокрема Надії Дерев'яно, за надані для досліджень індополікарбоціанінові барвники, синтезовані під керівництвом д-ра хім. наук, проф., академіка НАН України Олександра Іщенко.

Джерела фінансування. Це дослідження не отримало жодного гранту від жодної фінансової установи в державному, комерційному або некомерційному секторах.

Список використаних джерел

- Бабко, А. К., & П'ятницький, І. В. (1974). *Кількісний аналіз*. Вища школа.
- Запорожець, О. А., Погребняк, О. С., Візір, М. М. (2009). Спектрофотометричне визначення броматів(V) N,N-діетиланіліном. *Методи і об'єкти хімічного аналізу*, 4(1), 48–55. <http://moca.net.ua/09/pdf/04012009-048.pdf>
- Іщенко, О. О. (1991). *Будова та спектрально-люмінесцентні властивості поліметинових барвників*. Наукова думка.
- Мазна, Ю. І., Зуй, О. В., Васильчук, Т. А., & Гончарук, В. В. (2014). Визначення бромат-іонів у водах спектроскопією дифузного відбиття. *Хімія і технологія води*, 36(4), 322–332. http://nbuv.gov.ua/UJRN/KhTV_2014_36_4_5
- Погребняк, О. С., Мінаєв, Б. П., Шевченко, О. П., & Лут, О. А. (2021). Спектрофотометричне визначення броматів 2-бromo-N,N-диметиланіліном. *Питання хімії та хімічної технології*, 2, 104–109. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-104-109>
- El harti, J., Rahali, Y., Benmoussa, A., Ansar, M., Benziane, H., Lamsaouri, J., Idrissi, M. O. B., Draoui, M., Zahidi, A., & Taoufik, J. (2011). A simple and rapid method for spectrophotometric determination of bromate in bread. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2(1), 71–76. <https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol2/9-JMES-54-2010-harti.pdf>
- Gopika, G. S., Prasad, P. M. H., Lekshmi, A. G., Lekshmypriya, S., Sreesaila, S., Arunima, C., & Pillai, Z. S. (2021). Chemistry of cyanine dyes-A review. *Materials Today: Proceedings*, 46, 3102–3108. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.622>
- Ishchenko, A. A., & Syningina, A. T. (2023). Structure and photosensitizer ability of polymethine dyes in photodynamic therapy: A Review. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 58(6), 373–401. <http://doi.org/10.1007/s11237-023-09754-9>
- Ishchenko, A. A. (1998). Physicochemical aspects of the creation of modern light-sensitive materials based on polymethine dyes (reviews). *Theoretical and Experimental Chemistry*, 34(4), 191–210. <https://doi.org/10.1007/BF02523249>
- Marcelo, G. A., Galhano, J., & Oliveira, E. (2023). Applications of cyanine-nanoparticle systems in science: Health and environmental perspectives. *Dyes and Pigments*, 208, 110756. <http://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110756>
- Mazna, Y. I., Zuy, O. V., Vasylychuk, T. A., & Goncharuk, V. V. (2014). Determination of bromate ions in water by diffuse reflectance spectroscopy. *Chemistry and Technology of Water*, 36(4), 322–332. http://nbuv.gov.ua/UJRN/KhTV_2014_36_4_5 [in Ukrainian].
- Michalski, R., & Łyko, A. (2013). Bromate Determination: State of the Art. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 43(2), 100–122. <http://dx.doi.org/10.1080/10408347.2012.747792>
- Mustroph, H. (2019). Polymethine dyes. *Physical Sciences Reviews*, 5(3). <http://doi.org/10.1515/psr-2019-0084>
- Pogrebnyak, O. S., Minaev, B. P., Shevchenko, O. P., & Lut, O. A. (2021). Spectrophotometric determination of bromates with 2-bromo-N,N-dimethylaniline. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2, 104–109 [in Ukrainian]. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-104-109>
- Shabelko, A. R., Derevyanko, N. A., Ishchenko, A. A., & Tananaiko, O. Y. (2024). Indopolycarbocyanine dyes as perspective analytical reagents for spectrophotometric determination of nitrite by radical nitration. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 321, 124728. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124728>
- Shanmugavel, V., Santhi, K. K., Kurup, A. H., Kalakandan, S., Anandharaj, A., & Rawson, A. (2020). Potassium bromate: effects on bread components, health, environment and method of analysis: a review. *Food Chemistry*, 311. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125964>
- Skoog, D., West, D., Holler, F., & Crouch, S. (2013). *Fundamentals of Analytical chemistry*, 9th ed, Mary Finch.
- Soham, M., Togati, N., Upendra, S., Debabrata, M. (2013). Stereoselective Nitration of Olefins with tBuONO and TEMPO: Direct Access to Nitroolefins under Metal-free Conditions. *Organic Letters*, 15(13), 3384–3387. <https://doi.org/10.1021/ol401426p>
- Tyutyulkov, N., Fabian, J., Mehlhorn, A., Dietz, F., & Tadjer, A. (1991). *Polymethine dyes – structure and properties*. St Kliment Ohridski University Press. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)90013-B](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)90013-B)
- Williams, W. J. (1979). *Handbook of Anion Determination*, 1st Ed., Elsevier Ltd., Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-06303-7>
- World Health Organization (WHO). (1996). *Guidelines for Drinking-Water Quality: Health Criteria & Other Supporting Information*. World Health Organization, 2, 3.
- References**
- Babko, A. K., & Pyatnitsky, I. V. (1974). *Quantitative analysis*. Vishcha school.
- El harti, J., Rahali, Y., Benmoussa, A., Ansar, M., Benziane, H., Lamsaouri, J., Idrissi, M. O. B., Draoui, M., Zahidi, A., & Taoufik, J. (2011). A simple and rapid method for spectrophotometric determination of bromate in bread. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2(1), 71–76. <https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol2/9-JMES-54-2010-harti.pdf>
- Gopika, G. S., Prasad, P. M. H., Lekshmi, A. G., Lekshmypriya, S., Sreesaila, S., Arunima, C., & Pillai, Z. S. (2021). Chemistry of cyanine dyes-A review. *Materials Today: Proceedings*, 46, 3102–3108. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.622>
- Ishchenko, A. A., & Syningina, A. T. (2023). Structure and photosensitizer ability of polymethine dyes in photodynamic therapy: A Review. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 58(6), 373–401. <http://doi.org/10.1007/s11237-023-09754-9>
- Ishchenko, A. A. (1998). Physicochemical aspects of the creation of modern light-sensitive materials based on polymethine dyes (reviews). *Theoretical and Experimental Chemistry*, 34(4), 191–210. <https://doi.org/10.1007/BF02523249>
- Ishchenko, O. O. (1991). *Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes*. Naukova Dumka [in Ukrainian].
- Marcelo, G. A., Galhano, J., & Oliveira, E. (2023). Applications of cyanine-nanoparticle systems in science: Health and environmental perspectives. *Dyes and Pigments*, 208, 110756. <http://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110756>
- Mazna, Y. I., Zuy, O. V., Vasylychuk, T. A., & Goncharuk, V. V. (2014). Determination of bromate ions in water by diffuse reflectance spectroscopy. *Chemistry and Technology of Water*, 36(4), 322–332. http://nbuv.gov.ua/UJRN/KhTV_2014_36_4_5 [in Ukrainian].
- Michalski, R., & Łyko, A. (2013). Bromate Determination: State of the Art. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 43(2), 100–122. <http://dx.doi.org/10.1080/10408347.2012.747792>
- Mustroph, H. (2019). Polymethine dyes. *Physical Sciences Reviews*, 5(3). <http://doi.org/10.1515/psr-2019-0084>
- Pogrebnyak, O. S., Minaev, B. P., Shevchenko, O. P., & Lut, O. A. (2021). Spectrophotometric determination of bromates with 2-bromo-N,N-dimethylaniline. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2, 104–109 [in Ukrainian]. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-104-109>
- Shabelko, A. R., Derevyanko, N. A., Ishchenko, A. A., & Tananaiko, O. Y. (2024). Indopolycarbocyanine dyes as perspective analytical reagents for spectrophotometric determination of nitrite by radical nitration. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 321, 124728. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124728>
- Shanmugavel, V., Santhi, K. K., Kurup, A. H., Kalakandan, S., Anandharaj, A., & Rawson, A. (2020). Potassium bromate: effects on bread components, health, environment and method of analysis: a review. *Food Chemistry*, 311. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125964>
- Skoog, D., West, D., Holler, F., & Crouch, S. (2013). *Fundamentals of Analytical chemistry*, 9th ed, Mary Finch.
- Soham, M., Togati, N., Upendra, S., Debabrata, M. (2013). Stereoselective Nitration of Olefins with tBuONO and TEMPO: Direct Access to Nitroolefins under Metal-free Conditions. *Organic Letters*, 15(13), 3384–3387. <https://doi.org/10.1021/ol401426p>
- Tyutyulkov, N., Fabian, J., Mehlhorn, A., Dietz, F., & Tadjer, A. (1991). *Polymethine dyes – structure and properties*. St Kliment Ohridski University Press. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)90013-B](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)90013-B)
- Williams, W. J. (1979). *Handbook of Anion Determination*, 1st Ed., Elsevier Ltd., Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-06303-7>
- World Health Organization (WHO). (1996). *Guidelines for Drinking-Water Quality: Health Criteria & Other Supporting Information*. World Health Organization, 2, 3.
- Запорожцет, О. А., Погребняк, О. С., & Візір, М. М. (2009). Спектрофотометричне визначення броматів(V) з N,N-діетиланіліном. *Методи і об'єкти хімічного аналізу*, 4(1), 48–55 [in Ukrainian]. <http://moca.net.ua/09/pdf/04012009-048.pdf>

Отримано редакцією журналу / Received: 02.09.25
Прорецензовано / Received: 29.09.25
Схвалено до друку / Accepted: 02.10.25

Andriy SHABELKO, PhD Student
e-mail: shabelko98@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Kateryna TOKAREVA, Student
e-mail: w.nn.sl.p@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Oksana TANANAİKO, DSc (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0001-5109-3823
e-mail: tananaiko@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

INDOPOLYCARBOCYANINE DYES AS ANALYTICAL REAGENTS FOR THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF BROMATE IONS

B a c k g r o u n d . *Indopolycarbo cyanine dyes are promising analytical reagents widely used in molecular spectroscopy. They are characterized by high molar extinction coefficients, which increase with the extension of the polymethine chain, and high quantum yields. The redox properties of these dyes have attracted significant attention. Upon interaction with oxidizing agents, their spectrophotometric and luminescent properties change markedly, enabling the development of new redox-based methods for detecting various analytes. Bromate ion is among the oxidants that requires strict control at the microquantities level. The aim of this work was to develop a sensitive spectrophotometric method for determining bromate in water using indopolycarbo cyanine dyes as an analytical reagent.*

M e t h o d s . *Spectrophotometric and potentiometric methods were used in the investigation.*

R e s u l t s . *The spectrophotometric characteristics of indopolycarbo cyanine dyes, differing in the length of the methine chain, in the presence of sodium bromate were investigated. A decrease in the optical density of the dye solutions was observed upon interaction with bromate. The most noticeable change in optical density was observed for the indodicarbo cyanine homologue. (Cy2). The optimal pH of the interaction was 1.5–2.0. The presence of coreagent potassium bromide enhanced the rate and intensity of decolorization of Cy2 by sodium bromate. The optimal reaction time was 20 min. Heating of the solution to 70 °C for 20 min helps to improve the reproducibility of the results. A spectrophotometric method for the quantitative determination of bromate was developed using an indodicarbo cyanine dye containing three methine groups.*

C o n c l u s i o n s . *Indopolycarbo cyanine dyes are promising analytical reagents for the spectrophotometric determination of bromate. In the presence of bromate, the optical density of the dye solution decreases, serving as the analytical signal of bromate. The most intensive oxidation of the dye by bromate occurs in the presence of KBr (the optimal molar ratio of bromate: bromide is not lower than 1:50) in the pH range = 1.5–2.0 with heating of the reaction mixture to 70 °C for 20 min. The decrease of the optical density of the dye solution in the presence of a mixture of bromate and bromide occurs most intensively for the indodicarbo cyanine dye. A method for the spectrophotometric determination of bromate with the dye Cy2 in the presence of co-reagent bromide has been developed. The linearity of the calibration graph is observed within the range of bromate ion concentrations of 0.02–1.0 mM, the limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) are 0.01 and 0.038 mM (1,3 and 5,0 mg/l), respectively.*

K e y w o r d s : *spectrophotometry; indopolycarbo cyanine dyes; bromate ion.*

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

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

UDC 546.3-386:547.771.057

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).10](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).10)

Yuliia DAVYDENKO, PhD (Chem.)

ORCID ID: 0000-0003-0223-0363

e-mail: y.davydenko@knu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF TRANSITION METALS BASED ON 5-METHYL-3-(TRIFLUOROMETHYL)-1H-PYRAZOLE

Background. The design of coordination compounds using pyrazole-based ligands is of fundamental importance in contemporary materials chemistry due to their versatile coordination modes and diverse applications. Introducing trifluoromethyl groups onto such ligands is a powerful strategy to modulate the electronic and steric properties of the resulting metal complexes, significantly influencing their acidity, stability, and reactivity. In this context, 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole stands out as a particularly promising ligand whose coordination chemistry with transition metals remains surprisingly underexplored. Despite its potential, a systematic investigation into the synthesis, structural diversity, and properties of its coordination compounds is largely absent from recent literature. This gap presents a missed opportunity, as the unique electronic profile of this ligand could unlock new functionalities in molecular materials. To address this, we present a comprehensive study on the synthesis and characterization of a new family of coordination compounds of first-row transition metals (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) with the 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole ligand. This work aims to systematically explore its coordination landscape, providing fundamental insights for the future design of advanced functional materials.

Methods. In this work, the coordination compounds with transition metals were obtained using the 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole ligand. A variety of techniques were used to identify and characterize the complexes and the ligand, including infrared, UV/Vis, and NMR spectroscopy, as well as microanalyses.

Results. The interaction of 3d metals such as Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) with 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole in non-aqueous solutions was found to be solvent-dependent. In a solvent environment CH_3CN and CH_3OH ($\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{L} - \text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}$ systems) at M:L ratios of 1:1 and 1:2, products with the composition $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{L}$ were formed. Meanwhile, in dimethylformamide ($\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{L} - \text{DMF}$ systems) under the same ratios, the complex $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{L} \cdot \text{DMF}$, which incorporated a solvent molecule, was isolated.

Conclusions. An organic ligand, 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole, was synthesized. The interaction of 3d metals ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$) $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ with 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole in non-aqueous (CH_3CN , CH_3OH and DMF) solutions was investigated. Methods for the synthesis of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) compounds with 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole were developed. Based on the data of elemental analysis and methods of IR, NMR, and electronic spectroscopy, the composition and structure of the obtained complexes have been proposed. It has been shown that in the obtained complexes: the most typical method of coordination of the pyrazole cycle is realized: monodentate - through the pyridine nitrogen atom; the formation of two types of mononuclear Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes is observed: $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{L}$ and $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot \text{L} \cdot \text{DMF}$; in the obtained complexes $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{L}$ and $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot \text{L} \cdot \text{DMF}$ complexes, a six-coordinate environment of the central atom is realized due to four oxygen atoms from bidentate chelate coordinated acetate groups and two nitrogen atoms from molecules of a non-deprotonated ligand.

Keywords: 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole, complexes, 3d metals, ^1H NMR spectroscopy, IR spectroscopy.

Background

The design and synthesis of coordination compounds using nitrogen-containing heterocyclic ligands are of fundamental importance in contemporary inorganic and materials chemistry. Among these, pyrazole-based ligands have been extensively employed to construct a diverse range of metal complexes with fascinating structural topologies and functional properties (Davydenko et al., 2024). The versatility of the pyrazole core, with its two adjacent nitrogen atoms, allows for various coordination modes acting as a monodentate ligand (Davydenko et al., 2023; Vynohradov et al., 2022), a bridging unit to form polynuclear clusters (Davydenko, 2012; 2022; 2024; 2025;), or as a component of more complex chelating systems (Mezei et al., 2007; Pandolfo et al., 2017). This adaptability has led to the development of coordination compounds with remarkable applications in catalysis (Annes et al., 2022; Titi et al., 2023), magnetism (Li et al., 2023; Wang et al., 2023), luminescent sensing (Sun et al., 2023; Zhang et al., 2024), and the construction of metal-organic frameworks (MOFs) (Roy et al., 2023).

The strategic introduction of fluorine atoms or trifluoromethyl groups onto organic ligands has emerged as a powerful tool to modulate the electronic and steric properties of the resulting metal complexes. The strong electron-withdrawing nature of the CF_3 group can significantly influence the acidity of the N-H proton of the pyrazole ring, the donor ability of the nitrogen atoms, and the overall stability and reactivity of the coordination

compounds. Furthermore, the presence of fluorine can enhance the volatility, thermal stability, and solubility of the complexes in non-polar solvents, and can lead to unique solid-state packing through non-covalent interactions. In this context, 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole stands out as a particularly promising ligand. The CF_3 group is expected to significantly lower the pK_a of the pyrazole proton, thereby facilitating deprotonation and the formation of pyrazolate-based complexes. Moreover, the electronic and steric effects of CF_3 substituents are anticipated to impart unique characteristics to the resulting coordination compounds, potentially leading to novel properties.

Despite the considerable potential of 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole as a ligand, a survey of recent literature reveals that the coordination chemistry of this ligand with a broad range of transition metals remains surprisingly underexplored. Foundational studies have demonstrated the ability of fluorinated pyrazoles to form stable complexes (Fustero et al., 2014; Mykhailiuk, 2020), and recent research has touched upon related systems for applications such as photoswitching (Park et al., 2020; Kieffer et al., 2022; Kolarski et al., 2020) and catalysis with other fluorinated ligands (Sánchez-Cantú et al., 2018; Titi et al., 2023). However, a systematic investigation into the synthesis, structural diversity, and functional properties of coordination compounds based on 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole in the last 5 years is largely absent. This represents a significant gap in the field, as the unique electronic profile of this ligand could unlock new

opportunities in the design of functional molecular materials. For instance, the electron-poor nature of the pyrazolate ring could influence the magnetic exchange interactions in polynuclear complexes or tune the redox potentials of catalytically active metal centers.

Herein, we present a comprehensive study on the synthesis and characterization of a new family of coordination compounds of first-row transition metals (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) with the 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole ligand.

This work aims to systematically explore the coordination landscape of 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole, providing fundamental insights that will pave the way for the future design of advanced functional materials based on this versatile building block.

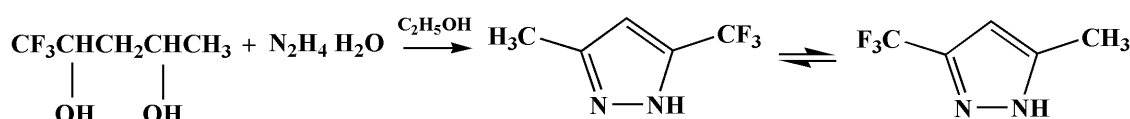
Methods

All chemicals and solvents were commercial products of reagent grade and used without further purification. Microanalyses were performed with a Perkin-Elmer 2400 CHN. IR spectra (KBr pellets) were recorded with a Perkin-

Elmer Spectrum BX FT-IR in the range of 400–4000 cm^{-1} . Absorbance UV/Vis spectra were registered with a Varian Cary 50 spectrometer in the range of 200–1000 nm at room temperature. ^1H NMR spectra were recorded on a Bruker AC-400 spectrometer (400 MHz) at room temperature.

Results

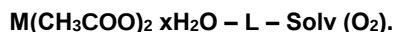
The synthesis of 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole (L). The synthesis of 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole was carried out according to the following scheme 1. 12.95 g (0.084 mol) of 1,1,1-trifluoro-2,4-pentadiol in 110 mL of ethanol was added dropwise, with constant stirring, 4.1 mL (4.2 g; 0.084 mol) of hydrazine hydrate. The reaction mixture was stirred for 3 hours while cooling on an ice bath. After complete addition of the hydrazine hydrate solution, the reaction mixture was left overnight. The solvents were completely distilled off on a rotary evaporator. The product was obtained in the form of light yellow crystals, which are highly soluble in DMF, acetonitrile, and methanol.



Scheme 1. Synthesis of 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole

The yield of the product was 77 %. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 2.30 (s., 3H; CH_3), 6.22 (s., 1H; pz-CH), 13.07 (br. s., 1H; NH). Elemental analysis: calculated (%): C 40.01; H 3.36; N 18.66. Found: C 40.04; H 3.35; N 18.70. IR (KBr disk, cm^{-1} , selected bands): 3194s, 3120s, 2890s, 2814m, 2562w, 1587s, 1504s, 1254s, 1159s.

The general method of the synthesis of the coordination compounds. The synthesis of coordination compounds with 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole (L) was performed with $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ of different 3d-metals (scheme 2).



L – 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole.

M = Mn, Zn, Cu, Co, Ni.

Solv – CH_3CN , DMF, CH_3OH .

Scheme 2. Synthesis of the coordination compounds

The synthesis of coordination compounds was carried out in a flat-bottomed reactor with a volume of 25 mL. A pre-dissolved salt (0.001 mol; 0.002 mol) was added to the reactor, to which a pre-dissolved ligand (0.001 mol; 0.002 mol) was slowly added dropwise. Metal : ligand ratios of both 1:1 and 1:2 were used. The amount of solvent was varied between 2 and 9 ml, depending on the nature of the solvent and the solubility of the reagents. The reaction mixture was stirred on a magnetic stirrer for 15 minutes at a temperature of 21–60 $^{\circ}\text{C}$ until the complete conversion of the starting reagents. When an insoluble reaction product was formed, it was filtered off and dried in air. If a product in the form of a solution was formed, it was left to crystallize slowly in air at room temperature. The composition of the products obtained from the interaction of 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole with non-aqueous solutions of 3d-metal acetates (Mn, Zn, Cu, Co, and Ni) and the elemental analysis data are presented in tabl. 1.

Discussion and conclusions

Thus, as a result of the interaction between 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole and non-aqueous solutions of 3d-metal acetates (Mn, Zn, Cu, Co, Ni), different products were obtained. Specifically, in $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{L} - \text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}$

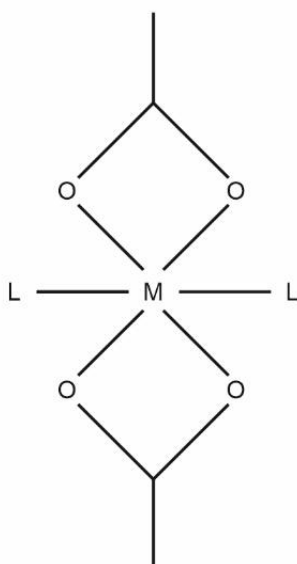
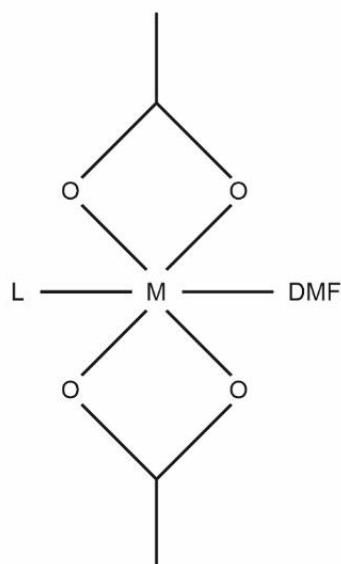
systems with M:L ratios of 1:1 and 1:2, compounds with the composition $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{L}$ were formed (fig. 1, a). In contrast, in the systems with dimethylformamide ($\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{L} - \text{DMF}$) at similar ratios, $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{L} \cdot \text{DMF}$ was obtained (fig. 1, b), where the solvent became part of the complex. These conclusions are based on data from elemental analysis, IR, UV/Vis, and NMR spectroscopy.

NMR spectroscopy. ^1H NMR spectra of the ligand (^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 2.30 (s., 3H; CH_3), 6.22 (s., 1H; pz-CH), 13.07 (br. s., 1H; NH)) (fig. 2), as a reference sample, and compound obtained as a result of synthesis $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{L} - \text{Solv}$ (fig. 3), demonstrate the fact of complex formation. ^1H NMR spectrum of the complex ($\text{DMSO}-d_6$) indicates the presence of the peaks are observed at δ : 2.30 and 3.10 (two singlets corresponding to three hydrogen atoms from two metal groups, two singlets at δ : 6.24 and 6.26 from two 1H pyrazole nuclei and a broadened singlet at 13.07 from the 1H group NH (fig. 3), which indicates the formation of a mixture of two zinc complexes. This is associated with a change in the position of the CH_3 and CF_3 substituents in the 3rd and 5th positions of the pyrazole nucleus.

IR spectroscopy. In the comparative analysis of the IR spectra of the synthesized complexes and ligand, the main attention was paid to the absorption bands corresponding to the oscillations of the functional groups of the ligand (IR (KBr disk, cm^{-1} , selected bands): 3194s, 3120s, 2890s, 2814m, 2562w, 1587s, 1504s, 1254s, 1159s). In the IR spectra of synthesized compounds of general composition $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{L}$ and $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot \text{L} \cdot \text{DMF}$, absorption bands are observed in the region of 3300–3200 cm^{-1} , which is characteristic of valence vibrations of the NH group and indicates the presence of unprotonated molecules of the ligand 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole. The following bands indicate the presence of acetate groups: $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) = 1510\text{--}1520 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}) = 1450\text{--}1460 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 4, 5). In $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot \text{L} \cdot \text{DMF}$ complexes, the presence of a narrow intense absorption band at 1640 cm^{-1} attributed to the valence vibrations of the CO group indicates the coordination of dimethylformamide molecules (fig. 6).

Table 1

The original system	M:L:Solv	Composition of the extracted product	C, % calc./exp.	H, % calc./exp.	N, % calc./exp.
Mn(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- CH ₃ CN	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×2L	34,78/34,52	2,89/2,86	10,14/10,08
Mn(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- CH ₃ OH	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×2L	34,78/35,12	2,89/2,83	10,14/10,04
Mn(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- DMF	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×L×DMF	35,82/35,23	3,88/3,83	12,53/12,31
Mn(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- CH ₃ CN	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×2L	34,78/34,17	2,89/2,84	10,14/9,87
Mn(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- CH ₃ OH	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×2L	34,78/34,56	2,89/2,87	10,14/10,02
Mn(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- DMF	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×L×DMF	35,82/34,89	3,88/3,81	12,53/12,20
Zn(Ac) ₂ ×2H ₂ O- L- CH ₃ OH	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×2L	33,56/33,13	2,79/2,64	9,79/9,55
Zn(Ac) ₂ ×2H ₂ O-L- CH ₃ CN	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×2L	33,56/33,28	2,79/2,58	9,79/9,12
Zn(Ac) ₂ ×2H ₂ O-L- DMF	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×L×DMF	34,78/34,34	3,76/3,59	12,17/11,49
Zn(Ac) ₂ ×2H ₂ O-L- CH ₃ CN	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×2L	33,56/33,12	2,79/2,66	9,79/9,47
Zn(Ac) ₂ ×2H ₂ O- L- CH ₃ OH	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×2L	33,56/33,43	2,79/2,54	9,79/9,52
Zn(Ac) ₂ ×2H ₂ O-L- DMF	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×L×DMF	34,78/33,28	3,76/3,22	12,17/12,01
Cu(Ac) ₂ ×H ₂ O-L-CH ₃ CN	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×2L	33,74/32,98	2,81/2,56	9,84/9,51
Cu(Ac) ₂ ×H ₂ O-L-CH ₃ OH	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×2L	33,74/33,15	2,81/2,67	9,84/9,26
Cu(Ac) ₂ ×H ₂ O-L-DMF	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×L×DMF	34,93/34,58	3,78/3,41	12,22/12,00
Cu(Ac) ₂ ×H ₂ O-L-CH ₃ CN	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×2L	33,74/33,46	2,81/2,48	9,84/9,56
Cu(Ac) ₂ ×H ₂ O-L-CH ₃ OH	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×2L	33,74/33,27	2,81/2,56	9,84/9,49
Cu(Ac) ₂ ×H ₂ O-L-DMF	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×L×DMF	34,93/34,26	3,78/3,63	12,22/11,98
Co(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L-CH ₃ CN	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×2L	34,28/33,98	2,85/2,78	10,00/9,68
Co(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L-CH ₃ OH	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×2L	34,28/33,82	2,85/2,81	10,00/9,74
Co(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L-DMF	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×L×DMF	35,39/34,91	3,83/3,76	12,38/12,23
Co(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- CH ₃ CN	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×2L	34,28/34,02	2,85/2,74	10,00/9,84
Co(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- CH ₃ OH	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×2L	34,28/33,83	2,85/2,68	10,00/9,76
Co(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- DMF	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×L×DMF	35,39/33,78	3,83/3,71	12,38/12,23
Ni(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- CH ₃ CN	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×2L	34,28/33,96	2,85/2,78	10,00/9,79
Ni(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- CH ₃ OH	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×2L	34,28/33,81	2,85/2,81	10,00/9,68
Ni(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- DMF	1 : 1: 9mL	M(Ac) ₂ ×L×DMF	35,39/34,99	3,83/3,69	12,38/12,02
Ni(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- CH ₃ CN	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×2L	34,28/33,46	2,85/2,71	10,00/9,82
Ni(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- CH ₃ OH	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×2L	34,28/33,96	2,85/2,76	10,00/9,74
Ni(Ac) ₂ ×4H ₂ O-L- DMF	1 : 2: 11mL	M(Ac) ₂ ×L×DMF	35,39/34,59	3,83/3,69	12,38/12,18

Fig. 1, a. Scheme of the proposed structure for the obtained complexes M(Ac)₂·2LFig. 1, b. Scheme of the proposed structure for the obtained complexes M(Ac)₂·L·DMF

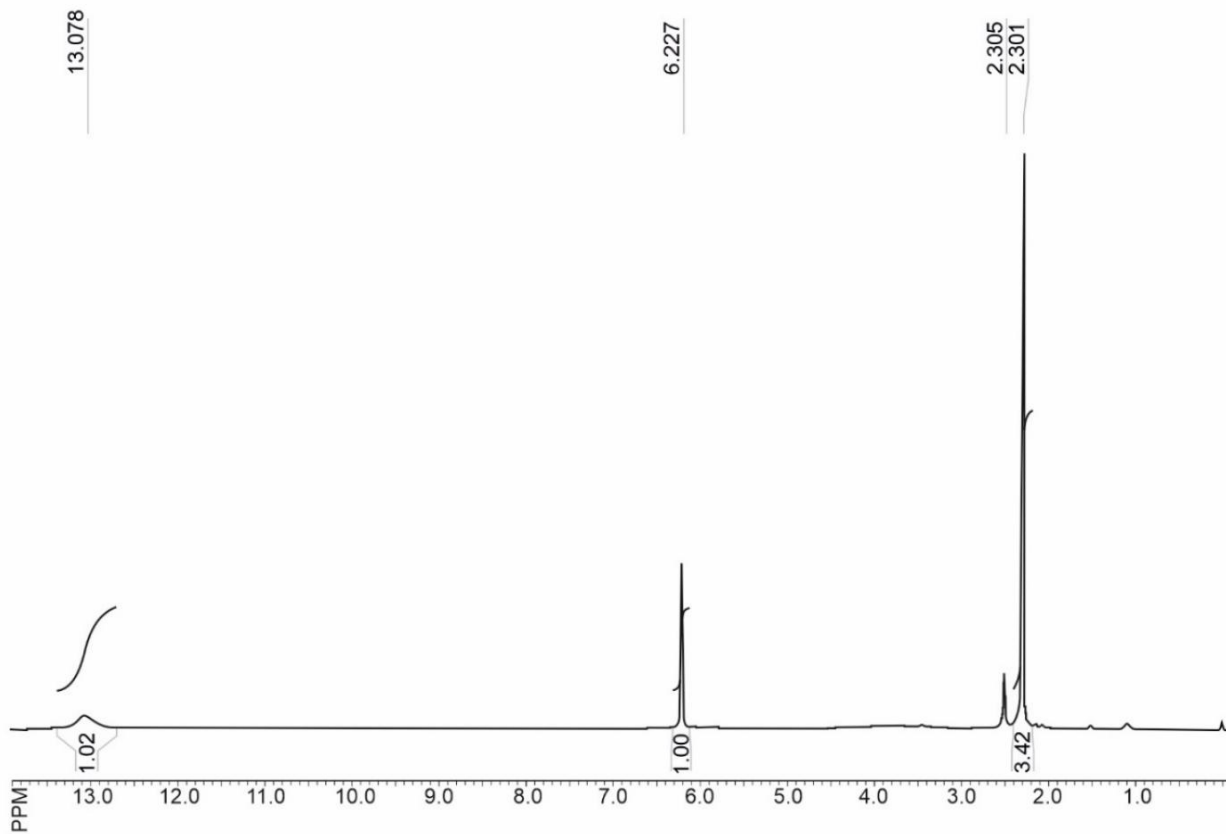


Fig. 2. ^1H NMR of 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole

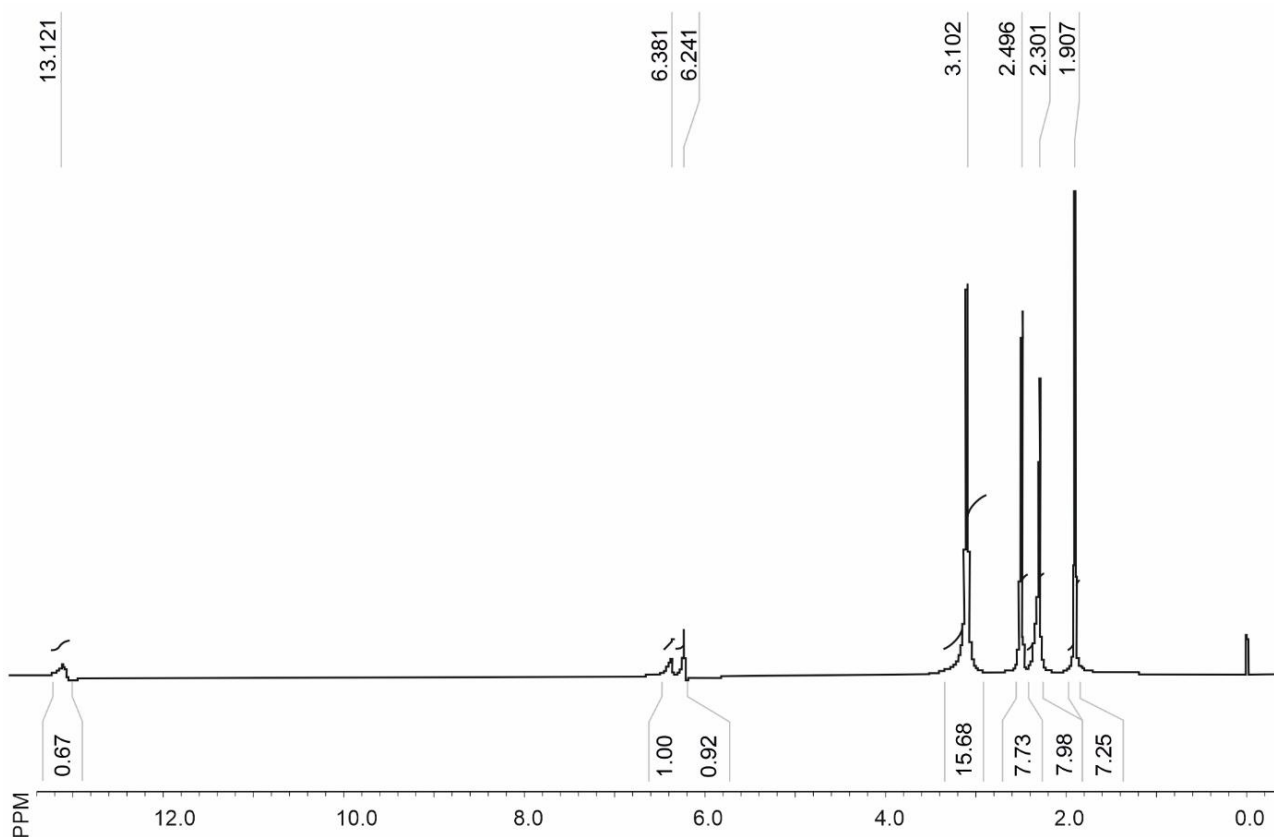


Fig. 3. ^1H NMR of the mixture of the zinc complexes $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -L-Solv with 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole

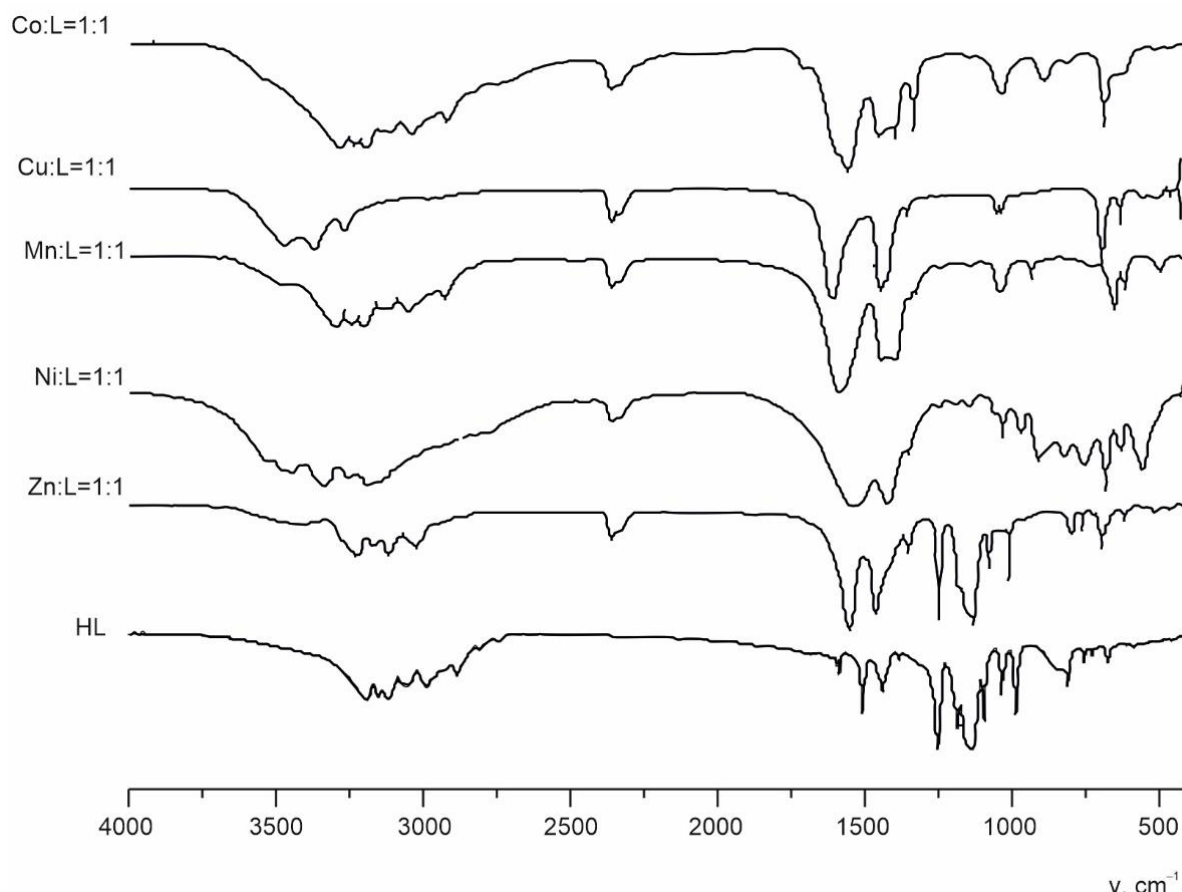


Fig. 4. IR spectra of the complexes $M(\text{Ac})_2 \cdot 2L$ in the systems $M(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot L \cdot \text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_3\text{CN}$ at a ratio of $M:L = 1:1$

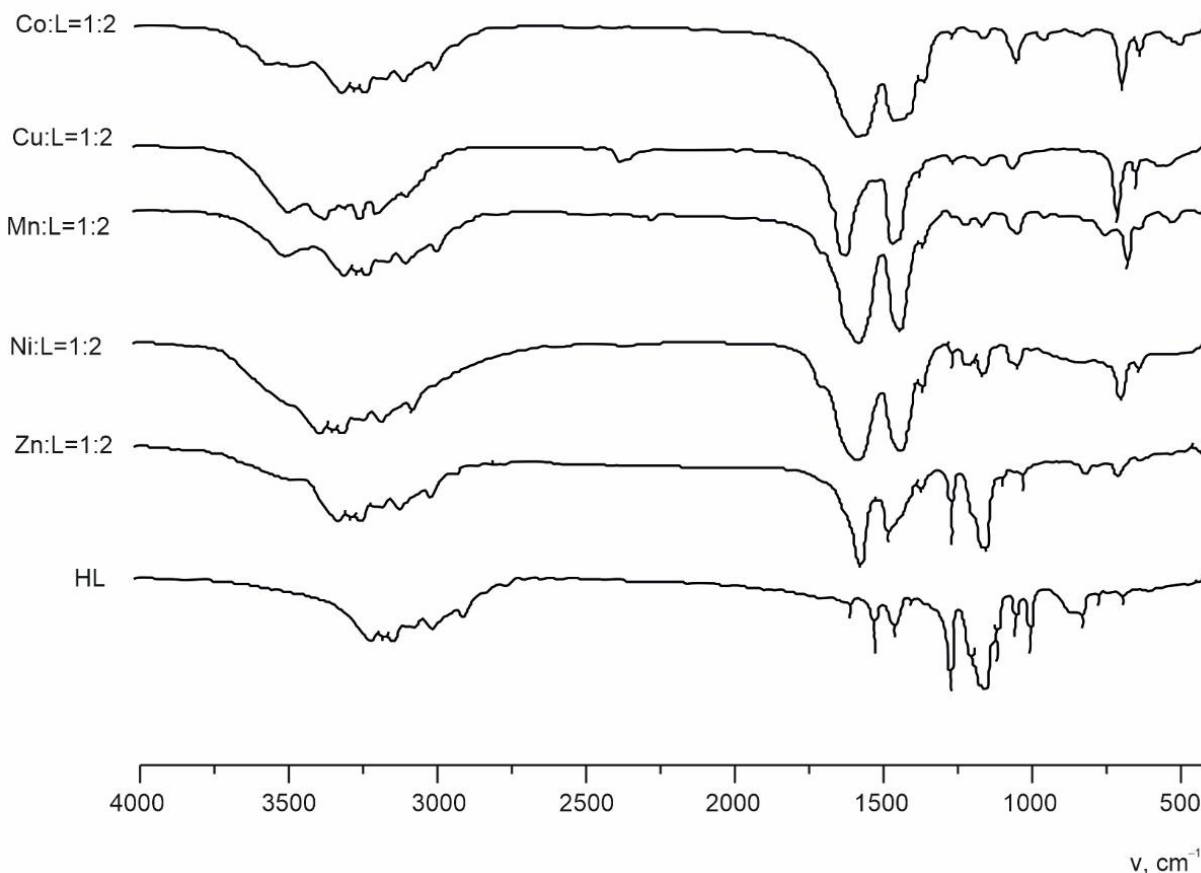


Fig. 5. IR spectra of the complexes $M(\text{Ac})_2 \cdot 2L$ in the systems $M(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot L \cdot \text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_3\text{CN}$ at a ratio of $M:L = 1:2$

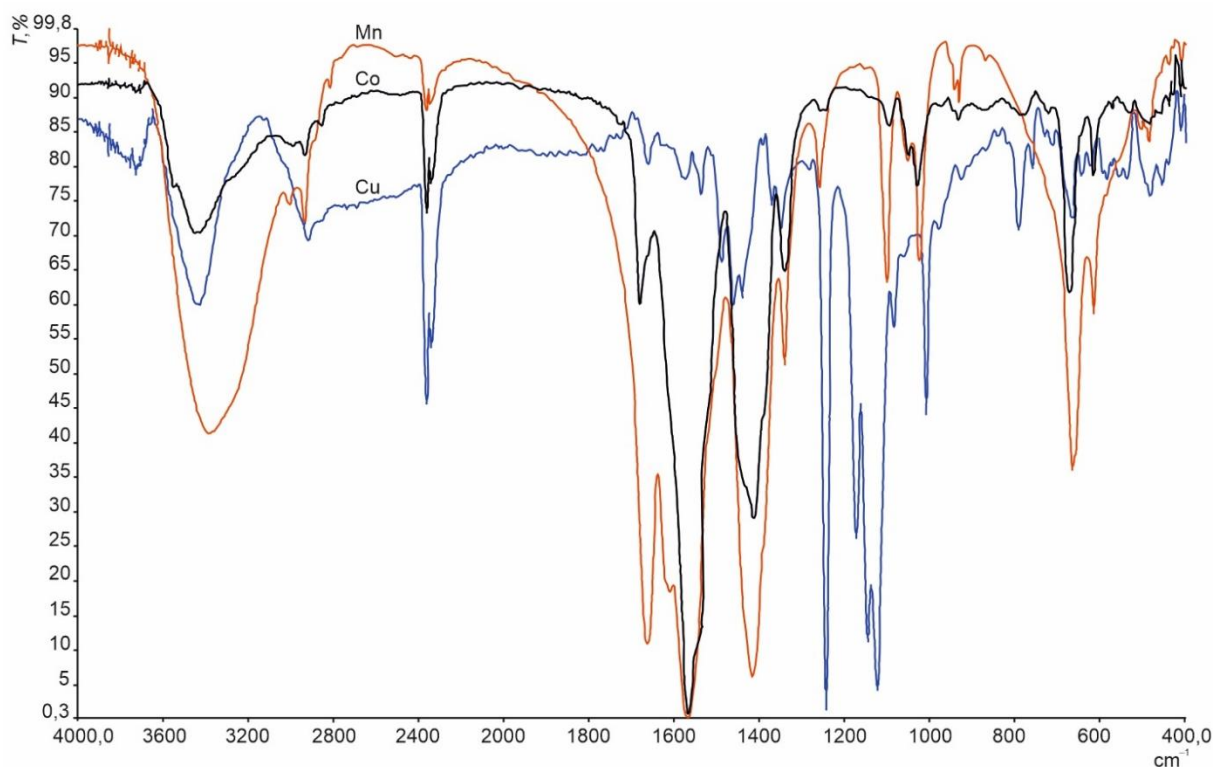


Fig. 6. IR spectra of the complexes $M(\text{Ac})_2 \cdot \text{L} \cdot \text{DMF}$ in the systems $M(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{L} \cdot \text{DMF}$ at a ratio of $M:L = 1:1$ and $1:2$

UV-Vis spectroscopy. Diffuse reflection electron spectra were obtained for the synthesized compounds. Thus, the electronic spectrum of diffuse reflection for the copper powder sample of the obtained $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{L}$ complex (fig. 7)

showed the presence of a broad absorption band in the 550–700 nm region, which is attributed to the d-d transition and is characteristic of Cu^{2+} complexes.

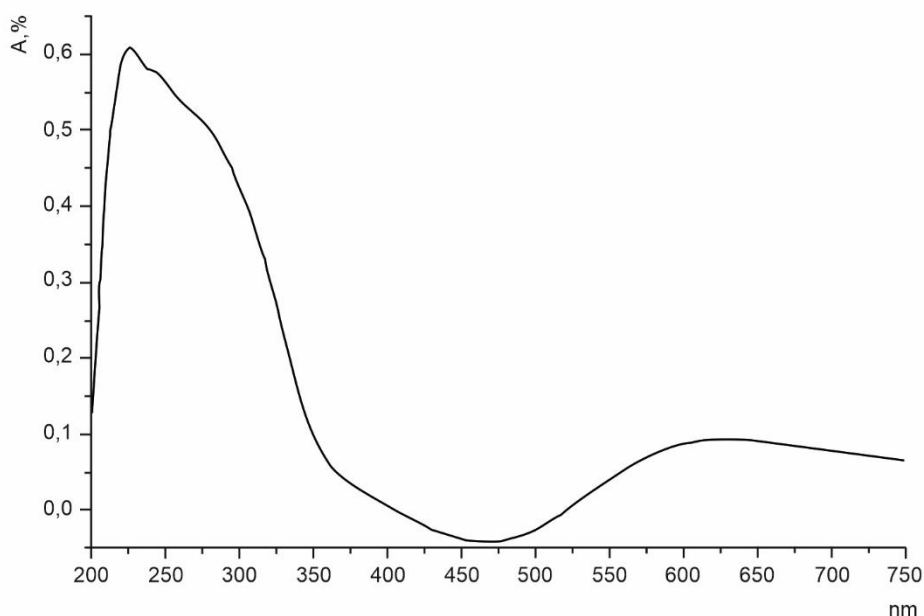


Fig. 7. Electronic spectrum of diffuse reflection for the complex $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{L}$

The theoretical data for octahedral cobalt complexes are 400–500 nm (chromophore $\text{CoO}_6\text{--CoN}_6$), while for tetrahedral complexes it is 600–700 nm (chromophore CoN_4), the results obtained confirm the tetrahedral structure of the complex.

In the case of the cobalt (II) complex, a diffuse reflection electron spectrum was obtained, which showed a maximum

absorption in the region of 12000 cm^{-1} , indicating an octahedral coordination environment of the metal ion. Literature data for octahedral complexes indicate a transition from the $\{\text{CoO}_6\}$ chromophore $\sim 12000\text{ cm}^{-1}$ to the $\{\text{CoN}_6\}$ chromophore $\sim 17000\text{ cm}^{-1}$, and a transition from the $\{\text{CoO}_6\}$ chromophore ($\sim 12455\text{ cm}^{-1}$) to $\{\text{CoN}_2\}$ ($\sim 14770\text{ cm}^{-1}$) (fig. 8).

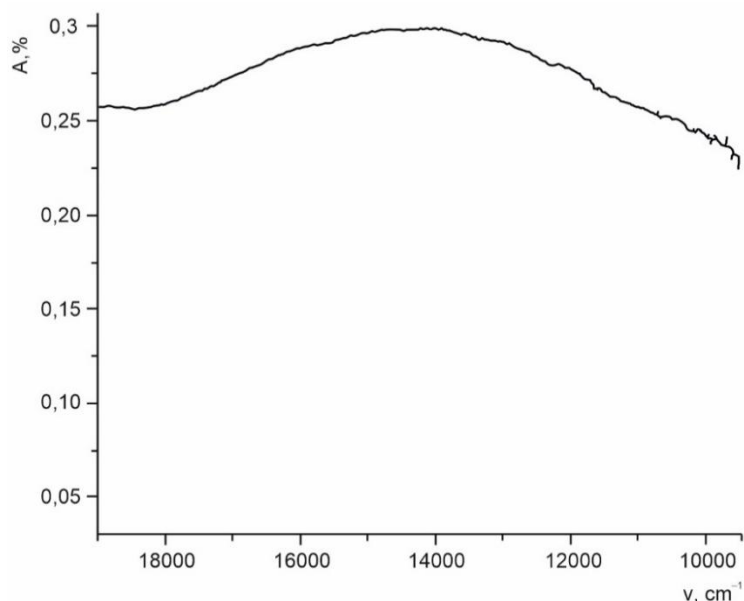


Fig. 8. Electronic spectrum of diffuse reflection for the complex $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{L}$

Therefore, it can be concluded that cobalt is in an octahedral nitrogen-oxygen donor environment.

The similarity in the structure of manganese and nickel complexes is evidenced by their diffuse reflection electron spectra. The presence of a broad band in the 450–550 nm

region, which is attributed to the d-d transition and is characteristic of manganese and nickel complexes. The bands in the 250 nm and 300 nm regions are attributed to charge transfer from the ligand to the metal (fig. 9).

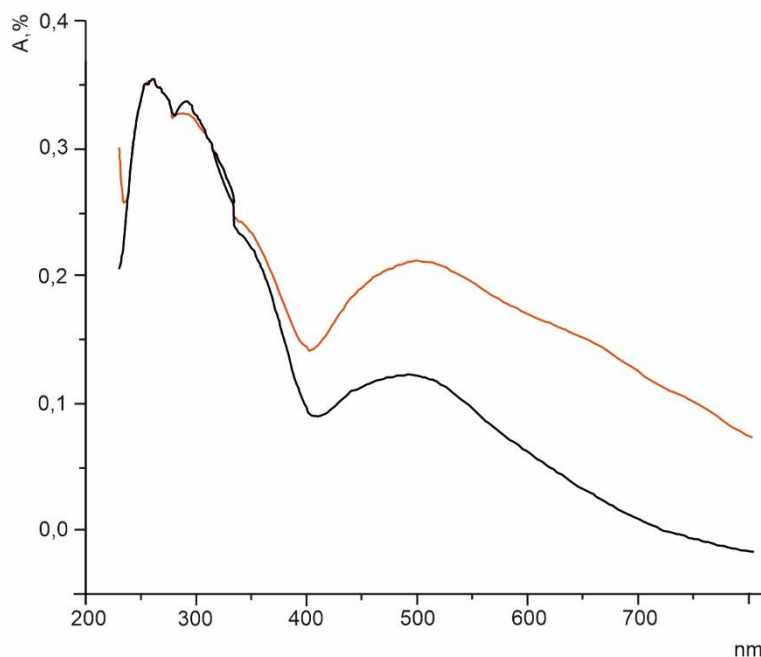


Fig. 9. Electronic diffuse reflection spectra for $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{L}$ (top) and $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{L}$ (bottom) complexes

Therefore, in this paper, an organic ligand 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole, was synthesized. The compound was identified by elemental analysis, IR and ^1H NMR spectroscopy. The interaction of 3d metals such as Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) with 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole was investigated. Methods for the synthesis of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) compounds with 5-methyl-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole were developed. Based on the data of elemental analysis and methods of IR, NMR, and electronic spectroscopy, the composition and structure of the obtained complexes have

been proposed. It has been shown that in the obtained complexes: the most typical method of coordination of the pyrazole cycle is realized: monodentate - through the pyridine nitrogen atom; the formation of two types of mononuclear Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes is observed: $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{L}$ and $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot \text{L} \cdot \text{DMF}$; in the obtained complexes $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{L}$ and $\text{M}(\text{Ac})_2 \cdot \text{L} \cdot \text{DMF}$ complexes, a six-coordinate environment of the central atom is realized due to four oxygen atoms from bidentate chelate coordinated acetate groups and two nitrogen atoms from molecules of a non-deprotonated ligand.

Acknowledgements. The author is grateful to the II European Chemistry School for Ukrainians for providing a comprehensive overview of current trends in European chemical science. <https://acmin.agh.edu.pl/en/detail/s/ii-european-chemistry-school-for-ukrainians>.

Sources of funding. This study did not receive any grant from a funding institution in the public, commercial, or non-commercial sectors. Funding provided by Taras Shevchenko National University of Kyiv.

References

- Annes, M. R. B., da Silva, M. A. P., & Soares, V. M. D. (2022). Recent advances on the use of fluorinated ligands in transition metal-catalyzed reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 455, 214368. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214368>
- Davydenko, Y. (2025). Synthesis and Characterization of Coordination Compounds of Transition Metals Based on 5-Methyl-3-(Trifluoromethyl)-1H-Pyrazole. *ChemRxiv*. Preprint. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2025-0brf5>
- Davydenko, Y. M., Vynohradov O. S., Gural'skiy I. A., Fritsky I. O., & Pavlenko V. O. (2024). Coordination Compounds of Copper (II) with Pyrazole Ligands. GRIN Verlag. <https://www.grin.com/document/1508817>
- Davydenko, Y. M., Vynohradov, O. S., Pavlenko, V. A., & Fritsky, I. O. (2023). Synthesis, structural and spectroscopic characterizations, hirshfeld surface analysis of two coordination compounds assembled from copper and carboxylates, 3, 5-dimethyl-1H-pyrazole. *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(3), 468–476. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.276647>
- Davydenko, Y. M. (2011). Coordination compounds of 3d metals with non-chelating pyrazole ligands [Candidate dissertation of chemical sciences, Taras Shevchenko National University of Kyiv]. <https://ir.library.knu.ua/handle/123456789/6746>
- Davydenko, Y. M., Vynohradov, O. S., Pavlenko, V. O., Fesyeh, I. V., Fritsky, I. O., Naumova, D. D., & Shova, S. (2024). Synthesis, crystal structure, thermal stability and Hirshfeld surface analysis of azametallacrown copper(II) compounds with 4-iodopyrazole. *Journal of Chemistry and Technologies*, 32(3), 554–569. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i3.305413>
- Davydenko, Y. M., Vynohradov, O. S., Pavlenko, V. A., & Fritsky, I. O. (2025). Hirshfeld surface analysis of a mononuclear pyrazole-containing copper (II) complex obtained by oxidative dissolution method. *Journal of Chemistry and Technologies*, 33(2), 342–351. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i2.312363>
- Davydenko, Y. M., Vitske, V. A., Pavlenko, V. A., Hauka, M., Vynohradov, O. S., & Fritsky, I. O. (2022). Synthesis, crystal structure and properties of coordination polymers based on (3, 5-dimethyl-1H-pyrazole-4-yl)-acetic acid. *Journal of Chemistry and Technologies*, 30(2), 174–183. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.252517>
- Fustero, S., Simón-Fuentes, A., Delgado, O., & Román, R. (2014). Fluorinated Pyrazoles and Indazoles. In V. Nenajdenko (Ed.), *Fluorine in Heterocyclic Chemistry* (Vol. 1, pp. 279–321). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-04346-3_7
- Kieffer, M., Wally, T., Nguyen, T. K. T., Papper, V., Kathan, M., & Hecht, S. (2022). A unidirectional bipyrazolic photoswitch driven by an acido-catalyzed E/Z isomerization. *Journal of the American Chemical Society*, 144(25), 11470–11478. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c04026>
- Kolarski, D., Feringa, B. L., Buma, W. J., & Szymanski, W. (2020). Visible-light-driven pyrazole photoswitches with near-quantitative photoconversion and high thermal stability. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(32), 13398–13404. <https://doi.org/10.1002/anie.202003882>
- Li, Y., Wang, L., & Feng, S. (2023). Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a new dinuclear copper(II) complex with 3-methyl-5-(trifluoromethyl)pyrazolate. *Inorganica Chimica Acta*, 555, 121585. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121585>
- Mezei, G., Zaleski, C. M., & Pecoraro, V. L. (2007). Structural and functional evolution of metallacrowns. *Chemical reviews*, 107(11), 4933–5003. <https://doi.org/10.1021/cr078200h>
- Mykhailiuk, P. K. (2020). Fluorinated pyrazoles: From synthesis to applications. *Chemical Reviews*, 121(3), 1670–1715. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01015>
- Pandolfo, L., & Pettinari, C. (2017). Trinuclear copper (ii) pyrazolate compounds: A long story of serendipitous discoveries and rational design. *CrystEngComm*, 19(13), 1701–1720.
- Park, H. S., Jeong, S. M., Han, J. T., & Lee, K. M. (2020). Fluorinated azopyrazoles as negative-type photoswitchable liquid crystal dopants. *ChemPhotoChem*, 4(6), 381–387. <https://doi.org/10.1002/cptc.202000030>
- Roy, S., Dutta, P. K., & Konar, S. (2023). A series of 3D metal-organic frameworks based on a pyrazole-dicarboxylate ligand: Synthesis, structure, and gas adsorption properties. *Inorganic Chemistry*, 62(1), 234–243. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03381>
- Sánchez-Cantú, M. A., García-López, M., & Mendoza-Espinosa, D. (2018). The Role of Pyrazole-Based Ligands in Olefin Polymerization. *Coordination Chemistry Reviews*, 363, 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.012>
- Sun, L., Chen, Y., & Li, X. (2023). Luminescent lanthanide-organic frameworks constructed from a fluorinated pyrazole-carboxylate ligand for sensing of metal ions. *Crystal Growth & Design*, 23(8), 5678–5686. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00424>
- Tití, A., Zaidi, K., Alzahrani, A. Y., El Kodadi, M., Yousfi, E. B., Moliterni, A., ... & Abboud, M. (2023). New in situ catalysts based on nitro functional pyrazole derivatives and copper (II) salts for promoting oxidation of catechol to o-quinone. *Catalysts*, 13(1), 162. <https://doi.org/10.3390/catal13010162>
- Vynohradov, O. S., Davydenko, Y. M., Pavlenko, V. A., Naumova, D. D., Shova, S., & Petlovanyi, D. (2022). Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of dichloridotetrakis (4-methyl-1H-pyrazole-kN2) nickel (II) acetonitrile disolvate. *Structure Reports*, 78(12), 1156–1160. <https://doi.org/10.1107/S2056989022010362>
- Wang, X., Liu, J., & Gao, S. (2023). A family of tetranuclear manganese(II) pyrazolate complexes: Exploring magneto-structural correlations. *Chemistry – A European Journal*, 29(40), e202300654. <https://doi.org/10.1002/chem.202300654>
- Zhang, L., Wu, B., & Li, G. (2024). A luminescent 3D zinc(II) metal-organic framework based on a bis(pyrazolyl) ligand for selective sensing of Fe³⁺ ions. *CrystEngComm*, 26(5), 724–731. <https://doi.org/10.1039/D3CE01234F>

Отримано редакцією журналу / Received: 10.09.25
Прорецензовано / Revised: 01.10.25
Схвалено до друку / Accepted: 13.10.25

Юлія ДАВИДЕНКО, канд. хім. наук

ORCID ID: 0000-0003-0223-0363

e-mail: y.davydenko@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ 5-МЕТИЛ-3-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-1Н-ПІРАЗОЛУ

Вступ. Синтез координаційних сполук на основі піразолів є надзвичайно важливим у сучасній хімії, оскільки ці сполуки мають універсальні властивості та різноманітне практичне застосування в таких сферах: каталіз, матеріалознавство, оптоелектроніка та медицина. Введення трифторметильних груп у такі ліганди є потужною стратегією для модуляції електронних і стеричних властивостей комплексів, що значно впливає на їхню кислотність, стабільність і реакційну здатність. У цьому контексті 5-метил-3-(трифторметил)-1H-піразол виділяється як особливе перспективний ліганд, координаційна хімія якого з перехідними металами залишається напролюд недосягнутою. Незважаючи на потенціал 5-метил-3-(трифторметил)-1H-піразолу, систематичне дослідження синтезу, структурної різноманітності та властивостей його координаційних сполук в основному відсутнє в сучасній літературі. Ця прогалина є втраченою можливістю, оскільки унікальний електронний профіль цього ліганду може відкрити нові функціональні можливості в молекулярних матеріалах. Щоб розв'язати цю проблему, пропонується комплексне дослідження синтезу та характеристик нового сімейства координаційних сполук перехідних металів першого ряду (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) з лігандом 5-метил-3-(трифторметил)-1H-піразол. Ця робота має на меті систематично дослідити його координаційний ландшафт, надаючи фундаментальні знання для майбутнього проєктування передових функціональних матеріалів.

Методи. Для ідентифікації отриманих сполук було використано різні методи, такі як: інфрачервона, електронна та ЯМР-спектроскопія. Усі матеріали були отримані з комерційних джерел без додаткового очищення. ІЧ-спектри синтезованих сполук записували на ІЧ-Фур'є-спектрометрі Perkin-Elmer BX (400–4000 см⁻¹) у таблетках KBr. Електронні спектри дифузії отриманих зразків в УФ і видимому діапазоні реєстрували на спектрометрі Varian Cary 50. Інтенсивність вимірювали відносно KBr. Розчинники очищали за стандартними методиками. Спектри ЯМР ¹H записували на спектрометрі Bruker AC-400.

Результати. Взаємодія 5-метил-3-(трифторметил)-1H-піразолу (L) з ацетатами 3d-металів (Mn, Zn, Cu, Co, Ni) у неводних розчинах виявилася залежною від розчинника. У середовищі розчинників CH₃CN і CH₃OH (системи M(AC)₂·4H₂O–L–CH₃OH/CH₃CN) при співвідношенні M:L 1:1 і 1:2 утворювалися продукти зі складом M(AC)₂·2L. Тим часом у диметилформаміді (системи M(AC)₂·4H₂O–L–DMF) за тих самих співвідношень були виділені комплекси M(AC)₂·L·DMF, що містили молекулу розчинника. Склад сполук було підтверджено елементним аналізом, а також інфрачервоною, електронною та ЯМР-спектроскопією.

В и с н о в к и . Синтезовано органічний ліганд, 5-метил-3-(трифторметил)-1H-піразол. Сполука ідентифікувалась за допомогою елементного аналізу, ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії. Було досліджено взаємодію 3d-металів, таких як Mn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) і Zn(II) , з 5-метил-3-(трифторметил)-1H-піразолом. Розроблено методи синтезу сполук Mn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) та Zn(II) з 5-метил-3-(трифторметил)-1H-піразолом. На основі даних елементного аналізу й методів ІЧ, ЯМР та електронної спектроскопії запропоновано склад і будову отриманих комплексів. Було показано, що в отриманих комплексах: реалізовано найбільш типовий спосіб координації піразольного циклу: монодентатний – через піридиновий атом нітрогену; отримано два типи моноядерних комплексів Mn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) та Zn(II) : $\text{M(Ac)}_2 \cdot 2\text{L}$ та $\text{M(Ac)}_2 \cdot \text{L} \cdot \text{DMF}$; в отриманих комплексах $\text{M(Ac)}_2 \cdot 2\text{L}$ та $\text{M(Ac)}_2 \cdot \text{L} \cdot \text{DMF}$ реалізується шестикоординаційне оточення центрального атома завдяки чотирьом атомам кисню від бідентатно-хелатно координованих ацетатних груп і двох атомів нітрогену від молекул недепротонованого ліганду.

К л ю ч о в і с л о в а : 5-метил-3-(трифторметил)-1H-піразол, комплекси, 3d-метали, ^1H ЯМР-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія.

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

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

УДК 541.122

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).11](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).11)

Олексій ЯКОВЕНКО, канд. хім. наук

ORCID ID: 0000-0003-4948-5101

e-mail: oleksii.yakovenko@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Олександр РОЙК, д-р хім. наук, проф.

ORCID ID: 0000-0001-9705-1100

e-mail: oleksandr_roik@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Ярославна КАШИРІНА, д-р філософії

ORCID ID: 0000-0002-2901-6140

e-mail: yasya.loba@gmail.com

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, Україна

ЛОКАЛЬНЕ АТОМНЕ ВПОРЯДКУВАННЯ РОЗПЛАВІВ Al – Fe 20 ат. % – Sn

Вступ. Легування антифрикційних сплавів на основі алюмінію дозволяє підвищити зносостійкість і термічну стабільність. У промисловості вже широко використовуються мідь, кобальт, хром як добавки до алюмінієво-оловяних сплавів, але в науковій літературі відсутні роботи щодо впливу заліза. Встановлення закономірностей атомного впорядкування у розплавах Al-Fe-Sn дозволить спрогнозувати фазовий склад відповідних композитів.

Методи. Було отримано криві розсіювання рентгенівського випромінювання розплавів складу $Al_{67}Fe_{20}Sn_{13}$, $Al_{60}Fe_{20}Sn_{20}$ та $Al_{52}Fe_{20}Sn_{28}$ за 1500 °C. Проведено реконструкцію структурних моделей розплавів за допомогою методу оберненого Монте Карло, для характеристики яких застосовано статистично-геометричний метод Вороного – Делоне.

Результати. Підтверджено мікронеоднорідну будову розплавів $Al_{80-x}Fe_{20}Sn_x$ ($x=13, 20, 28$) за 1500 °C. Завдяки аналізу отриманих структурних моделей встановлено закономірності локального оточення атомів зі зміною концентрації.

Висновки. Показано, що за низького вмісту олова для сплавів $Al_{80-x}Fe_{20}Sn_x$ під час охолодження розплаву можливе отримання збагачених на Fe та Sn фаз в алюмінієвій матриці, що погіршуватиме експлуатаційні характеристики антифрикційних матеріалів, у зв'язку з чим рекомендовано використовувати склад $Al_{60}Fe_{20}Sn_{20}$ та $Al_{52}Fe_{20}Sn_{28}$.

Ключові слова: рентгенівська дифракція; металічний розплав; метод оберненого Монте Карло; ближній порядок.

Вступ

Алюмінієві сплави широко застосовуються як антифрикційні матеріали в авто- та літакобудуванні вже майже століття (Stuczynski, 1997). Їхньому впровадженню сприяла здатність витримувати значно вищі навантаження та краща стійкість до корозії, ніж у випадку поширених раніше сплавів на основі системи Sn-Pb (бабітів). Алюмінієві антифрикційні матеріали мають композитну будову і складаються з матриці із твердої фази й рівномірно розподілених вкраплень м'якої фази, наприклад, олова. Під час експлуатації м'яка фаза витискується на поверхню тертя і виступає як змащувальний матеріал, підвищуючи термін служби деталей. Для поліпшення стійкості за високих температур застосовують легування сплавів Al-Sn добавками кремнію, кобальту, магнію, міді, хрому тощо (Harris et al., 2000; Summer et al., 2019; Bhat et al., 2019; Huang et al., 2022).

Перспективною добавкою до антифрикційних алюмінієвих сплавів є залізо, оскільки у процесі отримання композитного матеріалу можливе формування твердих тугоплавких інтерметалідів Al_3Fe у складі матриці (Turchanin et al., 2014). Для потрібної системи Al-Fe-Sn проведені дослідження не показали утворення стабільних потрібних фаз (Fartushna et al., 2022; Wang et al., 2022), але необхідно врахувати можливу присутність станідів феруму, що негативно впливатиме на характеристики композиту. Оскільки компоненти системи Al-Sn не змішуються у твердому стані й мають значну різницю в температурах плавлення (McAlister & Kahan, 1983), то отримання рівномірного розподілу олова в алюмінієвій матриці є непростою технологічним завданням. Серед запропонованих методів варто виокремити швидке загартування (Harris et al., 2000), осадження з газової фази (Bangert et al., 1996), порошкову металургію (Dixon, &

Skelly, 1973), механічне легування (Liu et al., 2008) і лиття з перемішуванням (Pathak, & Mohan, 2003). Для останнього методу попереднє встановлення особливостей атомного впорядкування в рідкій фазі дає змогу передбачити фазовий склад готового композиту. Враховуючи викладене, нами було проведено синтез сплавів системи Al-Fe-Sn і досліджено їхню будову після процесу плавлення.

Методи

Досліджувані потрібні сплави були отримані шляхом плавлення у дуговій печі КПМТМ-2 з безвитратним вольфрамовим електродом у інертній аргонів атмосфері чистих компонентів: алюмінію (чист. 99,999 %), карбонільного заліза (99,95 %) та олова (99,999 %). Зважування зразків до та після виплавки показало, що зменшення маси зразка не перевищувало 0,2 мас. %.

Отримання кривих інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання проводилось за допомогою високотемпературного рентгенівського θ - θ дифрактометра в діапазоні кутів розсіювання 6–94°. Генерація рентгенівського випромінювання здійснювалась трубкою БСВ-28 з молібденовим анодом ($\lambda(K\alpha) = 0,71069$ Å). Монохроматизацію випромінювання забезпечували пара збалансованих диференціальних Zr-Y-фільтрів. Досліджуваний зразок масою близько 10 г поміщали в корундовий тигель і нагрівали в атмосфері гелію до 1500 °C за допомогою вольфрамового нагрівача. Температура під час експерименту підтримувалась автоматично з точністю ± 5 °C. З метою гомогенізації розплаву перед початком отримання кривих розсіювання рентгенівського випромінювання систему витримували протягом 15 хв. Згідно з методикою, для кожного зразка було послідовно отримано три криві, які усереднювались, після чого проводились інтерполяція з кроком 0,25° у

© Яковенко Олексій, Ройк Олександр, Каширіна Ярославна, 2025

всьому кутовому інтервалі, нормування з урахуванням дисперсійних поправок у атомних факторах (Cromer, & Waber, 1965; Cromer, & Liberman, 1970), кутової залежності інтенсивності некогерентного розсіювання (Bol, 1967) і поляризації випромінювання. Подальша математична обробка полягала в розрахунку структурного фактора (СФ) $a(S)$, функції парного розподілу атомів (ФПРА) $g(r)$ (Казіміров та ін., 2009).

Для реконструювання структурних моделей розплавів було використано метод оберненого Монте Карло (McGreevy, & Pusztai, 1988; McGreevy, 2001), а саме – програмний пакет програм RMCA 3.14. Під час розрахунку кількість атомів у основній комірці становила 10^4 , а стехіометричне співвідношення ними відповідало складу розплаву. Як обмеження у процесі моделювання було використано атомні густини розплавів, а також розраховані відстані найближчого підходу атомів: для взаємодії атомів одного типу відповідні величини були отримані з ФПРА розплавів простих речовин як точки перетину кривої з віссю абсцис перед першим максимумом ($d_{\min}(Al-Al) =$

$2,15 \text{ \AA}$, $d_{\min}(Fe-Fe) = 2,05 \text{ \AA}$, $d_{\min}(Sn-Sn) = 2,55 \text{ \AA}$), тоді як для гетероатомних взаємодій під час вибору значень було враховано ентальпії змішування відповідних подвійних систем ($(d_{\min}(Al-Fe) = 2,10 \text{ \AA}$, $d_{\min}(Al-Sn) = 2,35 \text{ \AA}$, $d_{\min}(Fe-Sn) = 2,30 \text{ \AA}$). Після розрахунку парціальні СФ і ФПРА були усереднені по п'яти комірках, а тривимірні моделі були проаналізовані за допомогою статистично-геометричного методу Вороного – Делоне.

Результати

Розраховані з кривих інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання структурні фактори та функції парного розподілу атомів розплавів $Al_{67}Fe_{20}Sn_{13}$, $Al_{60}Fe_{20}Sn_{20}$ та $Al_{52}Fe_{20}Sn_{28}$ наведені на рис. 1. Для порівняння також вказані відповідні залежності досліджених раніше подвійних розплавів $Fe_{20}Sn_{80}$ за 1110°C (Казіміров, & Смик, 2000) та $Al_{78}Fe_{22}$ за 1380°C (Roik et al., 2014). Структурні параметри розплавів, а саме положення та висота першого максимуму СФ (S_1 та $a(S_1)$), положення та висота першого максимуму ФПРА (R_1 і $g(R_1)$), положення першого мінімуму ФПРА наведені в табл. 1.

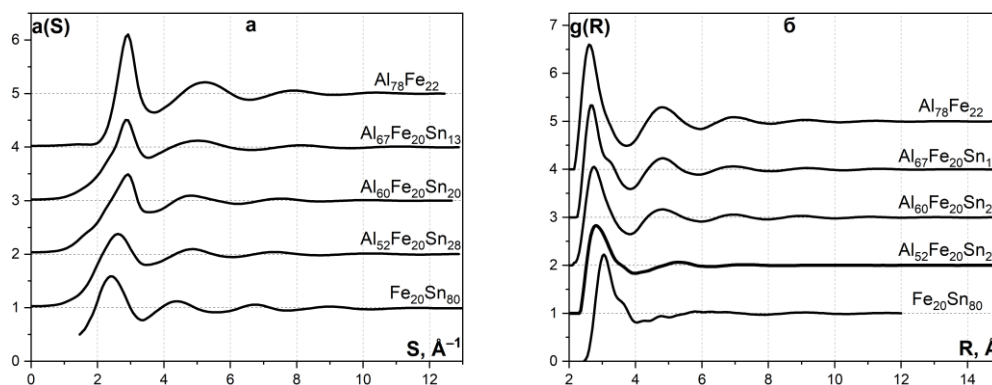


Рис. 1. СФ (а) і ФПРА (б) розплавів уздовж перерізу $Al_{80-x}Fe_{20}Sn_x$

Під час переходу від подвійного розплаву $Al_{78}Fe_{22}$ до потрійного розплаву з 13 ат. % та 20 ат. % олова спостерігається зміна форми першого максимуму СФ (рис. 1а), а саме – поява напливу на лівій гілці, незначний зсув положення в бік менших значень вектора розсіювання та значне зменшення інтенсивності. Висоти другого та наступних максимумів СФ також різко зменшуються, а положення зміщується до менших значень S . Зі збільшенням вмісту олова до 28 ат. % асиметрія першого максимуму СФ зменшується, його положення різко

зміщується в бік характерних для розплавів із високим вмістом олова значень, що можна пояснити зростанням мікронеоднорідності розплаву та збільшення внеску в загальну дифракційну картину від мікроугруповань з атомів Sn. Різка зміна інтенсивності першого максимуму СФ пояснюється набагато більшою розсіювальною здатністю атомів Sn порівняно з атомами Al та Fe, оскільки розсіювання рентгенівських променів відбувається на електронній оболонці атома і значно зростає зі збільшенням порядкового номера елемента.

Таблиця 1

Структурні параметри розплавів $Al_{80-x}Fe_{20}Sn_x$ за 1500°C

Склад	$S_1, \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$	$a(S_1)$	$R_1, \pm 0,02 \text{ \AA}$	$g(R_1)$	$R_{\min}, \pm 0,05 \text{ \AA}$
$Al_{78}Fe_{22}$	2,90	2,11	2,61	2,60	3,75
$Al_{67}Fe_{20}Sn_{13}$	2,89	1,53	2,67	2,35	3,85
$Al_{60}Fe_{20}Sn_{20}$	2,88	1,49	2,74	2,06	3,85
$Al_{52}Fe_{20}Sn_{28}$	2,61	1,38	2,81	1,83	4,00
$Fe_{20}Sn_{80}$	2,44	1,59	3,05	2,23	4,00

Зі зростанням вмісту олова в розплавах $Al_{80-x}Fe_{20}Sn_x$ спостерігається різке зменшення інтенсивності першого максимуму ФПРА (рис. 1, б) і монотонне зміщення положення в бік більших значень. Оскільки R_1 корелює з найбільш очікуваною найближчою відстанню між атомами, то збільшення R_1 із заміною атомів алюмінію на більші атоми олова є закономірним. Збільшення значень $R_{\min}$ свідчить про зростання об'єму простору, який можна зарахувати до найближчого оточення атома. Друга та наступні осциляції ФПРА швидко затухають за високих концентрацій олова в розплаві, але це не свідчить про

загальне зменшення рівня структурної організації розплаву та відсутність кластерів, оскільки накладання парціальних ФПРА у протифазі також може призводити до спостережуваного ефекту.

Дискусія і висновки

Додаткову інформацію про особливості взаємодії атомів у розплаві можна отримати за допомогою комп'ютерного моделювання, зокрема застосовуючи метод оберненого Монте Карло, який у випадку представленої роботи полягав у ітераційному зменшенні відхилення між експериментальним структурним фактором і СФ

модельної комірки. За низьких значеннях фактора збіжності та хорошому відтворенні особливостей форми, висоти й положення максимумів досягається структурна відповідність отриманих моделей дослідженням розпла-

вам. Найкраще зміни в міжатомній взаємодії зі збільшенням вмісту олова в розплаві простежуються на парціальних структурних факторах взаємодії в парах атомів Стануму ($a_{\text{SnSn}}(S)$) (рис. 2, а) і парах атомів Феруму ($a_{\text{FeFe}}(S)$) (рис. 2, б).

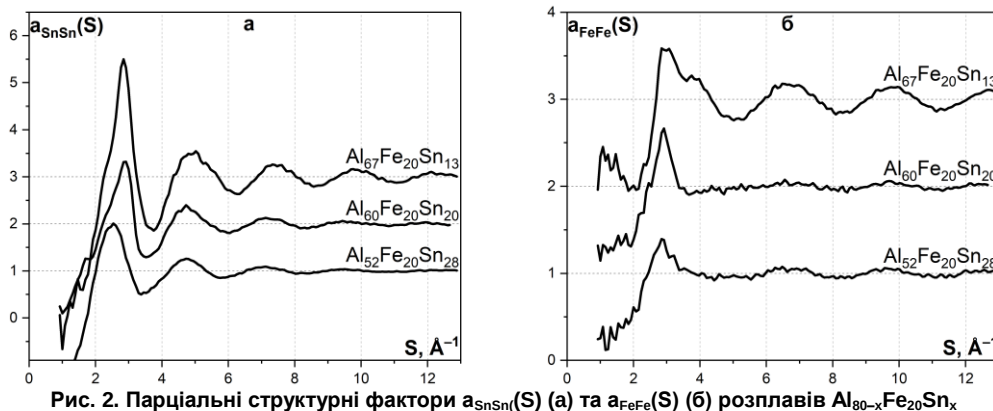


Рис. 2. Парціальні структурні фактори $a_{\text{SnSn}}(S)$ (а) та $a_{\text{FeFe}}(S)$ (б) розплавів $\text{Al}_{80-x}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_x$

Для розплаву складу $\text{Al}_{67}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{13}$ необхідно наголосити на значній висоті першого максимуму $a_{\text{SnSn}}(S)$, що вказує на високий рівень структурної організації. Також перші максимуми $a_{\text{SnSn}}(S)$ розплавів складу $\text{Al}_{67}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{13}$ та $\text{Al}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{20}$ є асиметричними, причому внесок від мікрогрупувань із структурою рідкого олова зростає зі збільшенням вмісту Sn. Парціальний структурний фактор $a_{\text{FeFe}}(S)$ розплаву $\text{Al}_{67}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{13}$ характеризується роздвоєнням першого максимуму, тобто реалізуються два різні типи структурної організації. Парціальні $a_{\text{FeFe}}(S)$ розплавів $\text{Al}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{20}$ та $\text{Al}_{52}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{28}$ подібні між собою і практично не мають дальніх осциляцій, що вказує на відсутність кореляції у взаємному розташуванні атомів Fe і статистичний розподіл атомів цього сорту в розплаві.

Для кількісної характеристики отриманих структурних моделей було використано метод Вороного – Делоне, зокрема розраховано математичні сподівання (K_{sph}) і середньоквадратичне відхилення (σ_{sph}) розподілів коефіцієнта сферичності поліедрів Вороного, побудованих навколо атомів різного типу (табл. 2). Для потрібних розплавів наведені значення практично однакові для поліедрів Вороного навколо атомів Al та Fe, що вказує на ідентичність локального оточення, тоді як підвищення K_{sph} разом із зниженням σ_{sph} у процесі переходів до атомів Sn свідчить про реалізацію більш щільного пакування атомів.

Таблиця 2

Значення параметрів розподілу K_{sph} для розплавів $\text{Al}_{80-x}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_x$ за 1500 °С

Склад	Al		Fe		Sn	
	K_{sph}	σ_{sph}	K_{sph}	σ_{sph}	K_{sph}	σ_{sph}
$\text{Al}_{67}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{13}$	0,634	0,0402	0,631	0,0386	0,695	0,0290
$\text{Al}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{20}$	0,639	0,0357	0,634	0,0367	0,675	0,0287
$\text{Al}_{52}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{28}$	0,639	0,0351	0,637	0,0367	0,687	0,0275

Геометричний простір модельних комірок було розбито на симплекси Делоне, серед яких виділено кластери щільних некристалічних пакувань, утворені поєднаними гранями слабкодеформованих тетраедрів і квартоктаедрів. Результати аналізу такого розбиття наведені в табл. 3. Як можна бачити, загальний вміст щільних кластерів невисокий, що пояснюється високою

температурою розплаву. Треба позначити розплав $\text{Al}_{67}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{13}$, для якого частка тетраедричних кластерів сягає 1,4 % від загальної кількості атомів, а також значне перевищення вмісту атомів Sn у кластерах порівняно зі стехіометрією розплаву.

Таблиця 3

Частка атомів у складі тетраедричних ξ_T і квартоктаедричних ξ_O кластерів і вміст атомів кожного типу у кластерах для розплавів $\text{Al}_{80-x}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_x$ за 1500 °С

Склад	Тетраедричні кластери				Квартоктаедричні кластери			
	ξ_T	Al, %	Fe, %	Sn, %	ξ_O	Al, %	Fe, %	Sn, %
$\text{Al}_{67}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{13}$	1,40	31,67	17,6	50,73	0,50	49,83	19,71	30,46
$\text{Al}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{20}$	0,22	40,82	12,29	48,89	0,24	30,75	18,59	50,66
$\text{Al}_{52}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{28}$	0,28	24,77	24,86	50,37	0,37	43,14	13,67	43,19

Використовуючи структурні моделі, було розраховано частку атомів кожного типу на відстані R_{min} від атомів Sn, тобто в найближчому оточенні (рис. 3). Важливим результатом є встановлення збагачення локального оточення атомів Sn атомами цього ж типу порівняно зі стехіометрією розплаву. Збіднення локального оточення атомами Al пояснюється нижчою енергетикою взаємодії в парах атомів Al – Sn порівняно з парою Fe –

Sn, оскільки питома ентальпія змішування розплавів алюміній – олово є позитивною у всьому концентраційному діапазоні з максимумом 4 кДж/моль за 45 ат. % олова і 700 °С (Predel, 1991), а питома ентальпія змішування розплавів алюміній – залізо є негативною з екстремумом –21 кДж/моль при 45 ат. % заліза і 1500 °С (Desai, 1987). Цікаво, що для розплаву $\text{Al}_{67}\text{Fe}_{20}\text{Sn}_{13}$ вміст

атомів Fe у найближчому оточенні атомів Sn суттєво перевищує стехіометричні 20 ат.%, що може свідчити про

можливе утворення інтерметалідів системи Fe-Sn під час швидкого загартування розплаву.

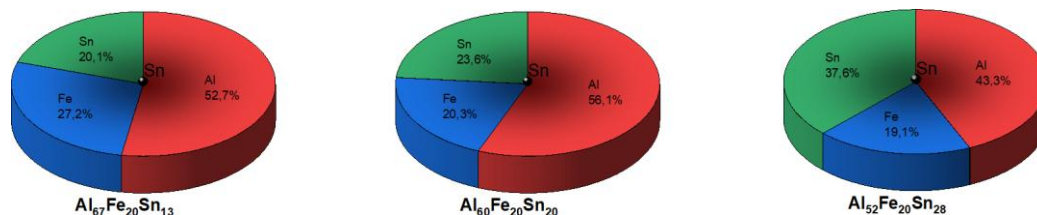


Рис. 3. Частки атомів у найближчому оточенні атомів Sn розплавів Al_{80-x}Fe₂₀Sn_x

Отже, на основі проведено дослідження було встановлено мікронеоднорідну будову потрійних розплавів уздовж перерізу Al_{80-x}Fe₂₀Sn_x 1500 °C, розраховано структурні характеристики розплавів, показано відмінність складу мікроугруповань у розплавів Al₆₇Fe₂₀Sn₁₃ завдяки входженню атомів Fe в найближче оточення атомів Sn. Під час отримання антифрикційних матеріалів з рідкої фази рекомендовано використовувати склади Al₆₀Fe₂₀Sn₂₀ та Al₅₂Fe₂₀Sn₂₈.

Внесок авторів: Олексій Яковенко – проведення рентгенодифракційних експериментів, моделювання, написання. Олександр Роїк – концептуалізація, методологія, проведення рентгенодифракційних експериментів перегляд і редагування. Ярославна Каширіна – моделювання, аналіз, обговорення.

Джерела фінансування. Ця робота була підтримана Міністерством освіти і науки України (договір № БФ/30-2021 на виконання завдань перспективного плану розвитку наукового напрямку "Математичні науки та природничі науки" в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка).

Список використаних джерел

- Казіміров, В. П., & Смик, С. Ю. (2000). Аналіз структури розплавів системи Fe-Sn з використанням методу RMCA. *Журнал фізичних досліджень*, 1(1), 68–72.
- Казіміров, В. П., Сокольський, В. Е., Роїк, О. С., & Самсоніков, О. В. (2009). *Структура неупорядкованих систем. Теорія. Експериментальні методи, моделювання*. ВПЦ "Київський університет".
- Bol, W. (1967). The use of balanced filters in X-ray diffraction. *Journal of Scientific Instruments*, 44(9), 736–739. <https://doi.org/10.1088/0950-7671/44/9/323>
- Bangert, H., Eisenmenger-Sittner, C., & Bergauer, A. (1996). Deposition and structural properties of two-component metal coatings for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*, 80(1–2), 162–170. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02704-1](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02704-1)
- Bhat, J., Pinto, R., & Satyanarayan. (2019). A review on effect of alloying elements and heat treatment on properties of Al-Sn alloy. *Materials Today: Proceedings*, 35, 340–343. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.617>
- Cromer, D. T., & Liberman, D. (1970). Relativistic calculation of anomalous scattering factors for X rays. *The Journal of Chemical Physics*, 53(5), 1891–1898. <https://doi.org/10.1063/1.1674266>
- Cromer, D. T., & Waber, J. T. (1965). Scattering factors computed from relativistic Dirac-Slater wave functions. *Acta Crystallographica*, 18(1), 104–109. <https://doi.org/10.1107/S0365110X6500018X>
- Desai, P. D. (1987). Thermodynamic properties of selected binary aluminum alloy systems. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16(1), 109–124. <https://doi.org/10.1063/1.555788>
- Dixon, C. F., & Skelly, H. M. (1973). Properties of aluminium-tin alloys produced by powder metallurgy. *Powder Metallurgy*, 16(32), 366–373. <https://doi.org/10.1179/pom.1973.16.32.012>
- Fartushna, I., Bajenova, I., Khvan, A., Shilundeni, S., Cheverikin, V., Bulanova, M., & Kondratiev, A. (2022). Analysis of the effect of the liquid phase separation on the formation of microstructure in the Sn-Fe and Al-Fe-Sn alloys. *Materials Characterization*, 186, 111812. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111812>
- Harris, S. J., McCartney, D. G., Horlock, A. J., & Perrin, C. (2000). Production of ultrafine microstructure in Al-Sn, Al-Sn-Cu and Al-Sn-Cu-Si alloys for use in tribological applications. *Materials Science Forum*, 331. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.331-337.519>
- Huang, S., Zhu, B., Zhang, Y., Liu, H., Wu, S., & Xie, H. (2022). Microstructure Comparison for AlSn20Cu Antifriction Alloys Prepared by Semi-Continuous Casting, Semi-Solid Die Casting, and Spray Forming. *Metals*, 12(10). <https://doi.org/10.3390/met12101552>

- Liu, X., Zeng, M. Q., Ma, Y., & Zhu, M. (2008). Wear behavior of Al-Sn alloys with different distribution of Sn dispersoids manipulated by mechanical alloying and sintering. *Wear*, 265(11–12), 1857–1863. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.04.050>
- McAlister, A. J., & Kahan, D. J. (1983). The Al-Sn (Aluminum-Tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4(4), 410–414. <https://doi.org/10.1007/BF02868095>
- McGreevy, R. L. (2001). Reverse Monte Carlo modelling. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(46), R877. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/46/201>
- McGreevy, R. L., & Pusztai, L. (1988). Reverse Monte Carlo simulation: A new technique for the determination of disordered structures. *Molecular Simulation*, 1(6), 359–367. <https://doi.org/10.1080/08927028808080958>
- Pathak, J. P., & Mohan, S. (2003). Tribological behaviour of conventional Al-Sn and equivalent Al-Pb alloys under lubrication. *Bulletin of Materials Science*, 26(3), 315–320. <https://doi.org/10.1007/BF02707453>
- Predel, B. (1991). Al-Sn (Aluminum-Tin). In O. Madelung (Ed.), *Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry 5A (Ac-Au – Au-Zr)*. Springer-Verlag. https://doi.org/10.1007/10000866_144
- Roik, O. S., Muratov, O. S., Yakovenko, O. M., Kazimirov, V. P., Golovataya, N. V., & Sokolskii, V. E. (2014). X-ray diffraction studies and Reverse Monte Carlo simulations of the liquid binary Fe-Si and Fe-Al alloys. *Journal of Molecular Liquids*, 197, 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.05.009>
- Stuczynski, T. (1997). Metallurgical problems associated with the production of aluminium-tin alloys. *Materials & Design*, 18(4–6), 369–372. [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(97\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(97)00078-2)
- Summer, F., Grün, F., Offenbecher, M., & Taylor, S. (2019). Challenges of friction reduction of engine plain bearings – Tackling the problem with novel bearing materials. *Tribology International*, 131, 238–250. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.10.042>
- Turchanin, M., Kolchugina, N., Watson, A., & Kroupa, A. (2014). Al-Fe binary phase diagram evaluation. *MSI Eureka*, 56, 20.10236.1.8. <https://doi.org/10.7121/msi-eureka-20.10236.1.8>
- Wang, C. P., Wang, M. S., Deng, Y. L., Zhang, J. B., Yang, S. Y., Huang, Y. X., & Liu, X. J. (2022). Phase equilibria in the Fe-Al-Sn ternary system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 43(1), 51–57. <https://doi.org/10.1007/s11669-022-00941-0>

References

- Bol, W. (1967). The use of balanced filters in x-ray diffraction. *Journal of Scientific Instruments*, 44(9), 736–739. <https://doi.org/10.1088/0950-7671/44/9/323>
- Bangert, H., Eisenmenger-Sittner, C., & Bergauer, A. (1996). Deposition and structural properties of two-component metal coatings for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*, 80(1–2), 162–170. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02704-1](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02704-1)
- Bhat, J., Pinto, R., & Satyanarayan. (2019). A review on effect of alloying elements and heat treatment on properties of Al-Sn alloy. *Materials Today: Proceedings*, 35, 340–343. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.617>
- Cromer, D. T., & Liberman, D. (1970). Relativistic calculation of anomalous scattering factors for X Rays. *The Journal of Chemical Physics*, 53(5), 1891–1898. <https://doi.org/10.1063/1.1674266>
- Cromer, D. T., & Waber, J. T. (1965). Scattering factors computed from relativistic Dirac-Slater wave functions. *Acta Crystallographica*, 18(1), 104–109. <https://doi.org/10.1107/S0365110X6500018X>
- Desai, P. D. (1987). Thermodynamic properties of selected binary aluminum alloy systems. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16(1), 109–124. <https://doi.org/10.1063/1.555788>
- Dixon, C. F., & Skelly, H. M. (1973). Properties of aluminium-tin alloys produced by powder metallurgy. *Powder Metallurgy*, 16(32), 366–373. <https://doi.org/10.1179/pom.1973.16.32.012>
- Fartushna, I., Bajenova, I., Khvan, A., Shilundeni, S., Cheverikin, V., Bulanova, M., & Kondratiev, A. (2022). Analysis of the effect of the liquid phase separation on the formation of microstructure in the Sn-Fe and Al-Fe-Sn alloys. *Materials Characterization*, 186, 111812. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111812>
- Harris, S. J., McCartney, D. G., Horlock, A. J., & Perrin, C. (2000). Production of ultrafine microstructure in Al-Sn, Al-Sn-Cu and Al-Sn-Cu-Si

alloys for use in tribological applications. *Materials Science Forum*, 331. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.331-337.519>

Huang, S., Zhu, B., Zhang, Y., Liu, H., Wu, S., & Xie, H. (2022). Microstructure Comparison for AlSn₂₀Cu Antifriction Alloys Prepared by Semi-Continuous Casting, Semi-Solid Die Casting, and Spray Forming. *Metals*, 12(10). <https://doi.org/10.3390/met12101552>

Kazimirov, V. P., & Smyk, S. Yu. (2000). The analysis of the melt structure of the Fe–Sn system using the RMCA method. *Journal of Physical Studies*, 4(1), 68–72. Publishing and Polygraphic Centre "Kyiv University" [In Ukrainian].

Kazimirov, V. P., Sokolskii, V. E., Roik, O. S., & Samsonnikov, O. V. (2009). *Structure of disordered systems. Theory, Experimental methods, modeling*. Publishing and Polygraphic Centre "The University of Kyiv".

Liu, X., Zeng, M. Q., Ma, Y., & Zhu, M. (2008). Wear behavior of Al–Sn alloys with different distribution of Sn dispersoids manipulated by mechanical alloying and sintering. *Wear*, 265(11–12), 1857–1863. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.04.050>

McAlister, A. J., & Kahan, D. J. (1983). The Al–Sn (Aluminum–Tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4(4), 410–414. <https://doi.org/10.1007/BF02868095>

McGreevy, R. L. (2001). Reverse Monte Carlo modelling. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(46), R877. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/46/201>

McGreevy, R. L., & Pusztai, L. (1988). Reverse Monte Carlo simulation: A new technique for the determination of disordered structures. *Molecular Simulation*, 1(6), 359–367. <https://doi.org/10.1080/08927028808080958>

Pathak, J. P., & Mohan, S. (2003). Tribological behaviour of conventional Al–Sn and equivalent Al–Pb alloys under lubrication. *Bulletin of Materials Science*, 26(3), 315–320. <https://doi.org/10.1007/BF02707453>

Predel, B. (1991). Al–Sn (Aluminum–Tin). In O. Madelung (Ed.), *Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry 5A (Ac–Au – Au–Zr)*. Springer-Verlag. https://doi.org/10.1007/10000866_144

Roik, O. S., Muratov, O. S., Yakovenko, O. M., Kazimirov, V. P., Golovataya, N. V., & Sokolskii, V. E. (2014). X-ray diffraction studies and Reverse Monte Carlo simulations of the liquid binary Fe–Si and Fe–Al alloys. *Journal of Molecular Liquids*, 197, 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.05.009>

Stuczyński, T. (1997). Metallurgical problems associated with the production of aluminium-tin alloys. *Materials & Design*, 18(4–6), 369–372. [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(97\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(97)00078-2)

Summer, F., Grün, F., Offenbecher, M., & Taylor, S. (2019). Challenges of friction reduction of engine plain bearings – Tackling the problem with novel bearing materials. *Tribology International*, 131, 238–250. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.10.042>

Turchanin, M., Kolchugina, N., Watson, A., & Kroupa, A. (2014). Al–Fe binary phase diagram evaluation. *MSI Eureka*, 56, 20.10236.1.8. <https://doi.org/10.7121/msi-eureka-20.10236.1.8>

Wang, C. P., Wang, M. S., Deng, Y. L., Zhang, J. B., Yang, S. Y., Huang, Y. X., & Liu, X. J. (2022). Phase equilibria in the Fe–Al–Sn ternary system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 43(1), 51–57. <https://doi.org/10.1007/s11669-022-00941-0>

Отримано редакцією журналу / Received: 11.09.25

Прорецензовано / Received: 07.10.25

Схвалено до друку / Accepted: 14.10.25

Olexiy YAKOVENKO, PhD (Chem.)
ORCID ID: 0000-0003-4948-5101
e-mail: olexsii.yakovenko@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Oleksandr ROIK, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0001-9705-1100
e-mail: oleksandr_roik@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Yaroslava KASHIRINA, PhD (Chem.)
ORCID ID: 0000-0002-2901-6140
e-mail: yasya.loba@gmail.com
Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, Kyiv, Ukraine

LOCAL ATOMIC ARRANGEMENT OF Al – Fe 20 at. % – Sn MELTS

Background. Alloying of the aluminum-based antifriction materials enhances the wear resistance and thermal stability. Copper, cobalt, and chromium are widely used in the industry as additions to aluminum–tin alloys; however, there are no studies on the influence of iron in the scientific literature. The determination of the peculiarities of atomic ordering in Al–Fe–Sn melts should allow to predict the phase composition of the corresponding composites.

Methods. The scattering curves of Al₆₇Fe₂₀Sn₁₃, Al₆₀Fe₂₀Sn₂₀ and Al₅₂Fe₂₀Sn₂₈ melts have been obtained at 1500 °C by means of X-ray diffraction. The structural models of melts have been reconstructed using Reverse Monte Carlo simulation, and statistical-geometric approach with Voronoi diagrams and Delaunay tessellations was applied for characterization.

Results. The micro-inhomogeneous structure of Al_{80-x}Fe₂₀Sn_x (x=13, 20, 28) melts at 1500 °C was confirmed. After the analysis of the obtained structural models, the regularities of changes in the local environment of atoms with concentration were established.

Conclusions. The possibility of the existence of the enriched in Fe and Sn phases in the aluminum matrix after solidification of the Al_{80-x}Fe₂₀Sn_x alloys with low tin content has been demonstrated. Such phases have a negative impact on the operational characteristics of antifriction materials, therefore the compositions Al₆₀Fe₂₀Sn₂₀ and Al₅₂Fe₂₀Sn₂₈ are more preferable.

Keywords: X-ray diffraction; metallic melt; Reverse Monte Carlo simulation; short range order.

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

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

УДК 547.722 + 547.82 + 547.824 + 547.856.1 + 547.856.1
DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).12](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).12)

Демид МІЛОХОВ, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0002-7493-3634
e-mail: milokhovds@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Ольга ХИЛЯ, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0002-1155-0740
e-mail: o_v_khilya@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

С-НУКЛЕОФІЛЬНА МОДИФІКАЦІЯ 2-(4-ОКСО-3,4-ДИГІДРО-2-ХІАЗОЛІНІЛ)- 2-(ТЕТРАГІДРО-2-ФУРАНІЛІДЕН)АЦЕТОНИТРИЛІВ

Вступ. Нітрогеновмісні гетероцикли є важливими об'єктами фундаментальних і прикладних досліджень. Їх використовують у створенні продуктів тонкого органічного синтезу, препаратів фармацевтичного та сільськогосподарського призначення, барвників тощо. Функціоналізовані азагетероцикли є перспективними об'єктами дослідження завдяки можливості їхнього використання як ефективних будівельних блоків для синтезу нових гетероциклічних похідних і широкому спектру біологічної дії, а отже пошуки нових підходів і реагентів для створення таких гетероциклічних систем є актуальним завданням. Метою представленої роботи було розширення синтетичного потенціалу 2-(2-гетарил)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилу для конструювання похідних конденсованих гетероциклічних систем.

Методи. Органічний синтез нових функціоналізованих похідних на основі 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів; доведення будови та характеристика синтезованих сполук за допомогою ІЧ-спектроскопії та спектроскопії ЯМР на ядрах ^1H та ^{13}C , мас-спектрометрії.

Результати. Встановлено особливості взаємодії 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів з малонодінітрилом, показано вплив структурних чинників на регіоселективність внутрішньомолекулярних гетероциклізацій. Показано можливість утворення суміші регіоізомерів 9-аміно-7-(3-гідроксипропіл)-11-оксо-11Н-піридо[2,1-*b*]хіназолін-6,8-дикарбонітрилів і 1-аміно-3-(3-гідроксипропіл)-6-оксо-6Н-піридо[1,2-*a*]хіназолін-2,4-дикарбонітрилів і шлях спрямованого перетворення останніх на 9-аміно-7-(3-гідроксипропіл)-2,4-дизаміщених-11-оксо-11Н-піридо[2,1-*b*]хіназолін-6,8-дикарбонітрилів. Запропоновано метод послідовного утворення 2-(6-аміно-3,5-диціано-4-(3-гідроксипропіл)-2-оксопіридин-1(2Н)-іл)-*N*-метилбензаміду та 3-(3-гідроксипропіл)-1,6-діоксо-5,6-дигідро-1Н-піридо[1,2-*a*]хіназолін-2,4-дикарбонітрилу виходячи з *N*-заміщеного фураніліденацетонітрилу та малонодінітрилу.

Висновки. На основі С-нуклеофільної модифікації 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів розроблено методи спрямованого синтезу 9-аміно-7-(3-гідроксипропіл)-2,4-дизаміщених-11-оксо-11Н-піридо[2,1-*b*]хіназолін-6,8-дикарбонітрилів, 2-(6-аміно-3,5-диціано-4-(3-гідроксипропіл)-2-оксопіридин-1(2Н)-іл)-*N*-метилбензаміду та 3-(3-гідроксипропіл)-1,6-діоксо-5,6-дигідро-1Н-піридо[1,2-*a*]хіназолін-2,4-дикарбонітрилу.

Ключові слова: гетероцикли, конденсовані гетероцикли, 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрили, акрилонітрили, ціанопіридини, 2-гетарил-3-гетариліденакрилонітрили, рециклізація.

Вступ

Нітрогеновмісні гетероцикли є важливими об'єктами фундаментальних і прикладних досліджень. Їх використовують у створенні продуктів тонкого органічного синтезу, препаратів фармацевтичного та сільськогосподарського призначення, барвників тощо. Функціоналізовані азагетероцикли є перспективними об'єктами дослідження завдяки можливості їхнього використання як ефективних будівельних блоків для синтезу нових гетероциклічних похідних і широкому спектру біологічної дії, а отже пошуки нових підходів та реагентів для створення таких гетероциклічних систем є актуальним завданням.

Ефективними реагентами для синтезу функціоналізованих гетероциклічних систем є ациклічні та циклічні гетероаналоги 1,3-дикарбонільних сполук. Серед ациклічних 1,3-біелектрофілів використовують 3-функціоналізовані акрилонітрили, такі як 3-аміно-, 3-алкокси- та 3-меркаптоакрилонітрили (Anwara et al., 2009; Erian, 1993; Saad et al., 2008). Інший перспективний підхід ґрунтується на реакціях циклічних гетероаналогів 1,3-дикарбонільних сполук, що містять приховану карбонільну групу у складі насиченого циклу (Pätzelt et al., 1995).

З метою розширення синтетичного потенціалу зазначених реагентів нами були запропоновані нові 2-гетарил-3-гетарилідензаміщені акрилонітрили – 2-(2-гетарил)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрили. Молекули останніх сформовані з двох базових структурних субоди-

ниць – гетарилацетонітрильної та фураніліденової – і містять багато електрофільних і нуклеофільних центрів. Наявність у структурі 2-гетарил-3-гетарилідензаміщених акрилонітрилів електрофільних центрів різної активності дозволяє цілеспрямовано їх модифікувати в реакціях з нуклеофілами: *N*-нуклеофілами аліфатичного (Khilya et al., 2013a; Milokhov et al., 2013) та ароматичного (Шемеген та ін., 2020) ряду, амінокислотами (Khilya et al., 2013b), *N,N*-бінуклеофілами (Milokhov et al., 2012; Khilya et al., 2018), С-нуклеофілами (Milokhov et al., 2014).

Взаємодія заміщених акрилонітрилів 1 з С-нуклеофілами 2 (рис. 1) відбувається через стадію приєднання нуклеофілу за Міхаелем (інтермедіат А) з подальшою внутрішньомолекулярною гетероциклізацією й дозволяє одержувати структурно різноманітні конденсовані ціанопіридини 3–5 (Milokhov et al., 2014).

Ціанопіридобензазоли володіють широким спектром біологічної активності: протипухлинною (Refaat et al., 2012), антимікробною (Jardosh et al., 2013), протитуберкульозною (Pieroni et al., 2011), протигрибковою (Takeshita et al., 2010), антималярійною (Ndakala et al., 2011), здатні інгібувати клітинну функцію білка перфорина (PRF), що є потенційною мішенню для лікарських засобів (Lyons et al., 2011), а також інгібують NS5B полімеразу вірусу гепатиту С (Manfroni et al., 2012). На основі конденсованих ціанопіридинів доцільно створювати молекули з люмінесцентними властивостями (Ge et al., 2011; Yang et al., 2011; Hranjec et al., 2012).

© Мілохов Демид, Хилья Ольга, 2025

Для подальших досліджень можливостей хімічних перетворень 2-гетарил-3-гетариліденакрілонітрилів із С-нуклеофілами нами були обрані структурно різноманітніші 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрили. Варто зазначити, що на

основі хіназолінового каркасу створені синтетичні лікарські засоби з протівірусною, антигіпотензійною, протипухлинною, протизапальною, анти-ВІЛ та анальгетичною дією (Rörsch et al., 2012; Rakesh et al., 2017).

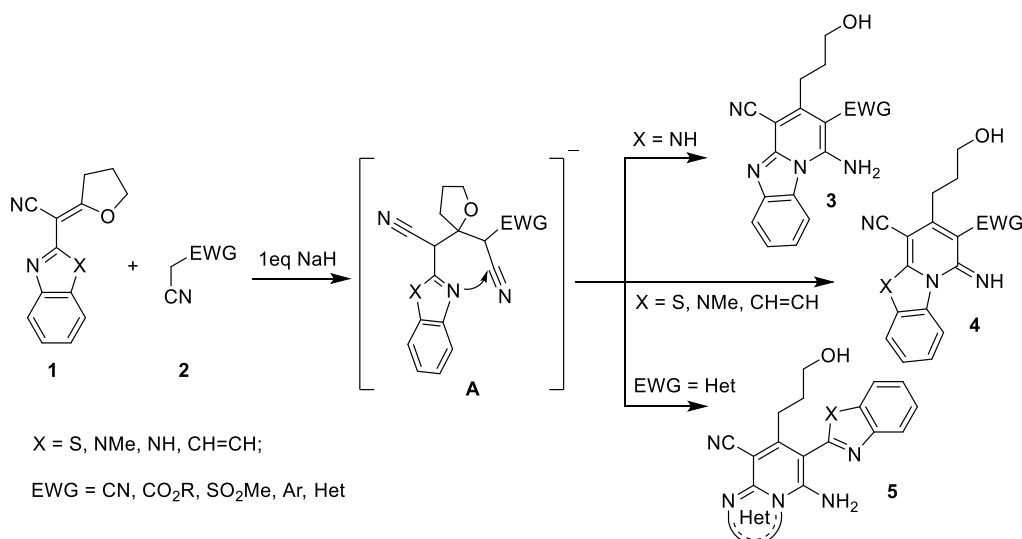


Рис. 1. Синтез конденсованих ціанопіридинів

Методи

Контроль за перебігом реакції, чистотою й індивідуальністю одержаних продуктів здійснювався методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254 із використанням як елюента системи розчинників CHCl₃–MeOH, 9:1. Спектри ¹H і ¹³C ЯМР зареєстровані на приладі Varian Mercury 400 (за 400 МГц для ¹H ЯМР та 101 МГц для ¹³C ЯМР) із використанням сигналу залишкового розчинника DMSO як внутрішній стандарт. Температуру плавлення вимірювали на блоці Кофлера. Мас-спектри зареєстровані на приладі Agilent 1100 Series, обладнаному діодно-матричним детектором (DAD) і мас-селективним детектором (Agilent LC/MSD SL) із хімічною іонізацією за атмосферного тиску (APCI). ІЧ спектри записані на приладі FTIR Spectrometer Perkin Elmer BX II у таблетках KBr. Елементний аналіз виконаний на аналізаторі vario MICRO Cube.

Синтез фураніліденів **6a–d** було здійснено за розробленою нами методикою (Khilya et al., 2011).

Загальна методика синтезу дикарбонітрилів 8a–c, 12. До розчину малонодинітрилу **7** (0.20 г, 3 ммоль) в абсолютизованому діоксані (25 мл) додають під час перемішування гідрід натрію (60 % w/w; 0.12 г, 3.0 ммоль) і залишають на 0.5 год. Потім додають відповідний фураніліденацетонітрил **6a–d** (2 ммоль) і перемішують реакційну суміш за температури 40–45 °С упродовж 6–8 год (ТШХ контроль). Реакційну суміш виливають у воду (100 мл) і нейтралізують 1 М HCl. Утворений осад відфільтровують, промивають водою, сушать і перекристалізують із відповідного розчинника.

Методика синтезу дикарбонітрилу 10. До суспензії сполуки **8b** (0.33 г, 1 ммоль) в абсолютизованому діоксані (15 мл) під час перемішування додають піридин (0.16 мл, 2 ммоль) і ацетилхлорид (0.14 мл, 2 ммоль). Реакційну суміш кип'яють упродовж 2 год (ТШХ контроль). Після завершення реакції, розчинник випаровують за пониженого тиску, залишок розтирають із водою. Отриманий продукт відфільтровують і перекристалізують із діоксану.

Методика синтезу дикарбонітрилу 13. Сполуку **12** (0.17 г, 0.5 ммоль) розчиняють у діоксані (15 мл) і кип'ятять упродовж 2 год. Після закінчення реакції розчинник випаровують за пониженого тиску. Сухий залишок перекристалізують із діоксану.

Результати

Використовуючи методики, що були розроблені внаслідок роботи та наведені в попередньому розділі, на основі 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів були синтезовані конденсовані дикарбонітрили, фізико-хімічні характеристики яких наведено нижче.

9-Аміно-7-(3-гідроксипропіл)-11-оксо-11H-піrido[2,1-b]хіназолін-6,8-дикарбонітрил (8a). Вихід: 0.40 г (63 %); жовта тверда речовина (діоксан); *T*_{пл} = 200–202 °С. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 1.72–1.84 (м, 2H), 2.74 (т, *J* = 8.1 Гц, 2H), 3.46–3.54 (м, 2H), 4.71 (т, *J* = 4.0 Гц, 1H), 7.46 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.57 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.88 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H), 8.12 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 9.22 (уш. с, 1H), 10.63 (уш. с, 1H). ¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 31.4, 32.4, 60.8, 77.4, 92.7, 115.4, 115.8, 117.9, 122.2, 126.4, 127.7, 137.1, 146.2, 146.8, 157.6, 159.2, 165.0. LCMS (CI): *m/z* = 320 [M + H]⁺. Елементний аналіз. Розраховано для C₁₇H₁₃N₅O₂: С, 63.94; Н, 4.10; N, 21.93. Знайдено: С, 64.11; Н, 4.29; N, 21.70.

9-Аміно-7-(3-гідроксипропіл)-2-метил-11-оксо-11H-піrido[2,1-b]хіназолін-6,8-дикарбонітрил (8b). Вихід: 0.55 г (83%); жовта тверда речовина (1,4-діоксан); *T*_{пл} = >250 °С. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 1.77–1.89 (м, 2H), 2.50 (с, 3H), 2.80 (т, *J* = 7.9 Гц, 2H), 3.52–3.61 (м, 2H), 4.53 (т, *J* = 5.3 Гц, 1H), 7.53 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 7.69 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 7.93 (с, 1H), 9.10 (уш. с, 1H), 10.68 (уш. с, 1H). ¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*₆): δ = 21.5, 31.6, 32.6, 61.1, 77.5, 92.4, 115.9, 116.2, 117.8, 126.5, 126.9, 136.4, 138.8, 145.1, 145.9, 157.8, 158.9, 165.1. LCMS (CI): *m/z* = 334 [M + H]⁺. ІЧ (KBr): ν = 3484, 3311, 3158, 2210, 1692, 1625, 1589, 1073, 600 cm⁻¹. Елементний аналіз. Розраховано для C₁₈H₁₅N₅O₂: С, 64.86; Н, 4.54; N, 21.01. Знайдено: С, 64.74; Н, 4.41; N, 21.15.

9-Аміно-7-(3-гідроксипропіл)-2,4-диметил-11-оксо-11H-піrido[2,1-b]хіназолін-6,8-дикарбонітрил (**8c**). Вихід: 0.55 г (79%); жовта тверда речовина (1,4-діоксан); $T_{пл} = >250$ °C. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6): $\delta = 1.70$ – 1.85 (м, 2H), 2.35 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.70 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H), 3.48–3.54 (м, 2H), 4.71 (т, $J = 5.1$ Гц, 1H), 7.49 (с, 1H), 7.61 (с, 1H), 9.13 (уш. с, 1H), 10.70 (уш. с, 1H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, ДМСО- d_6): $\delta = 16.6$, 21.3, 31.3, 32.3, 60.9, 76.9, 93.2, 115.3, 115.4, 116.9, 123.9, 134.6, 135.6, 138.3, 142.8, 144.0, 157.3, 158.1, 164.6. LCMS (CI): $m/z = 348$ [M + H]⁺. Елементний аналіз. Розраховано для $C_{19}H_{17}N_5O_2$: C, 65.69; H, 4.93; N, 20.16. Знайдено: C, 65.82; H, 4.83; N, 20.22.

3-(9-Аміно-6,8-диціано-2-метил-11-оксо-11H-піrido[2,1-b]хіназолін-7-іл)пропілацетат (**10**). Вихід: 0.31 г (82 %); жовта тверда речовина (1,4-діоксан); $T_{пл} = 210$ – 212 °C. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6): $\delta = 1.90$ – 2.00 (м, 2H), 2.02 (с, 3H), 2.44 (с, 3H), 2.80 (т, $J = 7.7$ Гц, 2H), 4.06 (т, $J = 6.1$ Гц, 2H), 7.49 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.72 (дд, $J = 8.4$, 2.1 Гц, 1H), 7.91 (с, 1H), 9.22 (уш. с, 1H), 10.69 (уш. с, 1H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, ДМСО- d_6): $\delta = 21.2$ (2C), 27.8, 30.6, 62.9, 77.1, 93.1, 115.4, 115.7, 117.6, 126.4, 126.6, 136.4, 138.6, 144.7, 145.4, 157.5, 157.7, 164.8, 170.8. LCMS (CI): $m/z = 376$ [M + H]⁺. Елементний аналіз. Розраховано для $C_{20}H_{17}N_5O_3$: C, 63.99; H, 4.56; N, 18.66. Знайдено: C, 64.17; H, 4.73; N, 18.41.

2-(6-Аміно-3,5-диціано-4-(3-гідроксипропіл)-2-оксопіридин-1(2H)-іл)-N-метилбензамід (**12**). Вихід: 0.47 г (67 %); бежева тверда речовина (етанол); $T_{пл} = 205$ – 207 °C. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6): $\delta = 1.71$ – 1.83 (м, 2H), 2.63 (д, $J = 4.0$ Гц, 3H), 2.64–2.70 (м, 2H), 3.50 (т, $J = 6.6$ Гц, 2H), 4.48 (уш. с, 1H), 7.34 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.46 (уш. с, 2H), 7.58 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.63 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.76 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 8.37 (кв, $J = 4.0$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (101

МГц, ДМСО- d_6): $\delta = 26.4$, 31.4, 32.4, 60.9, 75.1, 88.0, 115.6, 116.0, 129.6, 130.0, 130.2, 132.2, 132.5, 134.6, 157.6, 159.5, 164.3, 165.6. LCMS (CI): $m/z = 352$ [M + H]⁺. Елементний аналіз. Розраховано для $C_{18}H_{17}N_5O_3$: C, 61.53; H, 4.88; N, 19.93. Знайдено: C, 61.37; H, 5.02; N, 19.78.

3-(3-Гідроксипропіл)-1,6-діоксо-5,6-дигідро-1H-піrido[1,2-a]хіназолін-2,4-дикарбонітрил (**13**). Вихід: 0.14 г (87 %); бежева тверда речовина (1,4-діоксан); $T_{пл} = >250$ °C. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6): $\delta = 1.72$ – 1.84 (м, 2H), 2.66–2.71 (м, 2H), 3.49 (т, $J = 6.7$ Гц, 2H), 7.52 (т, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.67 (ддд, $J = 8.8$, 7.7, 1.9 Гц, 1H), 8.08 (дд, $J = 7.7$, 1.9 Гц, 1H), 9.18 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H). Протони OH і NH перебувають в обміні з водою. ^{13}C ЯМР (101 МГц, ДМСО- d_6): $\delta = 31.1$, 32.7, 61.0, 84.4, 85.8, 117.6, 117.9, 121.3, 121.8, 126.8, 127.3, 132.0, 138.2, 156.0, 161.8 (2C), 166.2. LCMS (CI): $m/z = 321$ [M + H]⁺. Елементний аналіз. Розраховано для $C_{17}H_{12}N_4O_3$: C, 63.75; H, 3.78; N, 17.49. Знайдено: C, 63.59; H, 3.61; N, 17.65.

Дискусія і висновки

З метою дослідження специфіки впливу структури 2-гетарильного фрагменту 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів **6** на перебіг їхньої рециклізації як модельний C-нуклеофіл був обраний малонітрил **7**. Варто зазначити, що на відміну від 2-(2-гетарил)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів **1**, молекули фураніліденацетонітрилів **6** містять хіназолоновий фрагмент із двома нееквівалентними нуклеофільними центрами – атомами нітрогену N-1 і N-3, а отже, внутрішньомолекулярна циклізація адукту Міхаеля (інтермедіат **A**) може відбуватись за двома альтернативними напрямками з утворенням продуктів типу **8** та **9** (рис. 2).

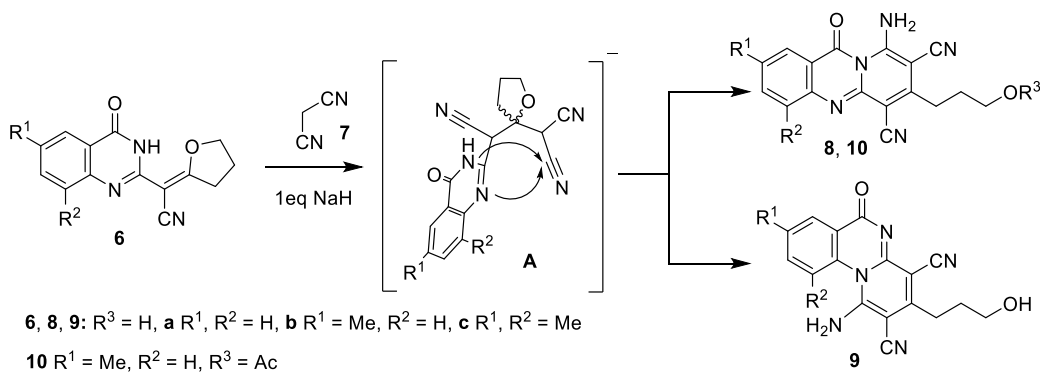


Рис. 2. Синтез конденсованих ціанопіридинів на основі 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів

Для встановлення впливу будови хіназолонового фрагменту на напрям внутрішньомолекулярної циклізації були використані 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів **6** з різним характером заміщення бензольного кільця. Аналіз складу продуктів перетворення фураніліденацетонітрилів **6a, b** показав наявність у реакційній суміші трьох типів продуктів: два ізомери, що утворились унаслідок альтернативної нуклеофільної атаки нітрильної групи N-3 або N-1 атомом хіназолону, відповідно – 9-аміно-7-(3-гідроксипропіл)-11-оксо-11H-піrido[2,1-b]хіназолін-6,8-дикарбонітрилів **8a, b** і 1-аміно-3-(3-гідроксипропіл)-6-оксо-6H-піrido[1,2-a]хіназолін-2,4-дикарбонітрилів **9a, b**, а також продукт гідролізу сполук **8a, b** – 2-((6-аміно-3,5-диціано-4-(3-гідроксипропіл)піридин-2-іл)аміно)бензойна кислота **11a, b** (за даними спектроскопії 1H ЯМР і хроматомас-спектрометрії).

Варто зазначити, що співвідношення ізомерів **8a, b** і **9a, b** у сирому продукті складало 1 : 1 (за даними 1H ЯМР). Проте після термічної обробки шляхом кип'ятіння в 1,4-діоксані суміші сполук **8a, b** та **9a, b** було виділено індивідуальні сполуки – 9-аміно-7-(3-гідроксипропіл)-11-оксо-11H-піrido[2,1-b]хіназолін-6,8-дикарбонітрили **8a** та **b**, відповідно. Вочевидь, у м'яких умовах проведення реакції (40–45 °C) утворюється кінетично контрольований, але стерично більш ускладнений ангулярний продукт **9a, b**, а внаслідок атаки більш нуклеофільним центром N-1 – термодинамічно стабільніший ізомер **8a, b**. Під час кип'ятіння розчину ізомерів у 1,4-діоксані впродовж 5 хв відбувалася рециклізація ізомерів **9a, b** у термодинамічно стабільніші лінійні форми конденсованих ціанопіридинів **8a, b**.

У свою чергу, продукти гідролізу – кислоти **11a,b** могли утворитись на етапі обробки реакційної суміші водним розчином кислоти й були ідентифіковані лише спектрально у кількості 5–20 %.

Дослідження C-нуклеофільної модифікації фураніліденацетонітрилів **6с**, що містять 6,8-диметилзаміщений хіназолоновий фрагмент, показало утворення лише одного продукту внутрішньомолекулярної циклізації – 9-аміно-7-(3-гідроксипропіл)-2,4-диметил-11-оксо-11H-піrido[2,1-b]хіназолін-6,8-дикарбонітрилу **8с**, імовірно через стеричні утруднення, які виникли б внаслідок просторового зближення метильної та аміногруп при формуванні продукту **9с** (рис. 3). До того ж, у такій структурі мав би спостерігатися значний парамагнітний зсув сигналів протонів 10-CH₃-групи як результат дезекрануючого впливу аміногрупи, що було показано для конденсованих бензозольних похідних у нашій попередній роботі (Milokhov et al., 2014). Характер хімічних зсувів

протонів хіназолонової системи сполук **8** не суттєво відрізняється від вихідних речовин **6**.

З огляду на поліфункціональний характер конденсованих ціанопіридинів **8** доцільним є пошук регіоселективних підходів їхньої подальшої модифікації. Підбір умов електрофільної модифікації дозволив селективно вводити ацильні фрагменти, зокрема було отримано продукт ацетилювання фураніліденацетонітрилу **6b** за гідроксипропілним залишком – 3-(9-аміно-6,8-диціано-2-метил-11-оксо-11H-піrido[2,1-b]хіназолін-7-іл)пропілацетат **11**.

Отже, у реакціях 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів **6a–c** з малондинітрилом можна досягти селективного утворення стабільніших лінійних конденсованих ціанопіридинів – 9-аміно-7-(3-гідроксипропіл)-2,4-дизаміщених-11-оксо-11H-піrido[2,1-b]хіназолін-6,8-дикарбонітрилів **8a–c**.

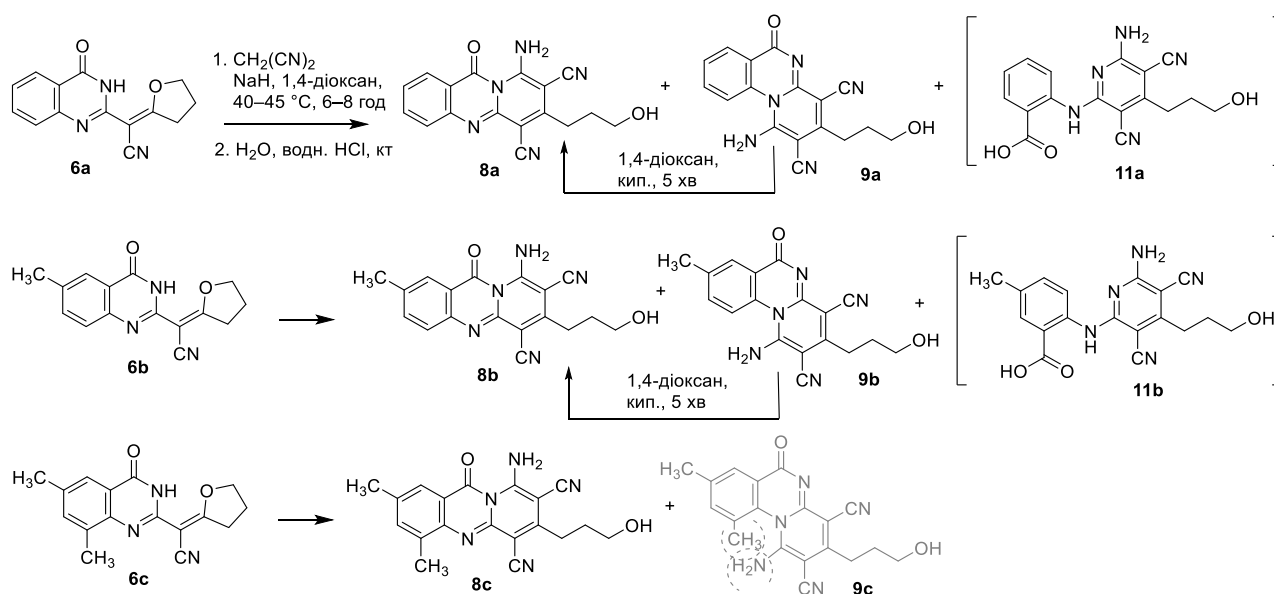


Рис. 3. Вплив структури хіназолонового фрагмента на перебіг реакції 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів з малондинітрилом

Зважаючи на закономірності, отримані для нуклеофільної модифікації фураніліденацетонітрилів **6a–c**, було вирішено підібрати структуру фураніліденацетонітрилу **6** таким чином, щоб вона давала можливість утворення виключно продуктів ангулярної будови типу **9**. Для цього у

взаємодію з малондинітрилом **7** було введено фураніліденацетонітрил із заблокованим для електрофільної атаки атомом N-3 – 2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрил **6d** (рис. 4).

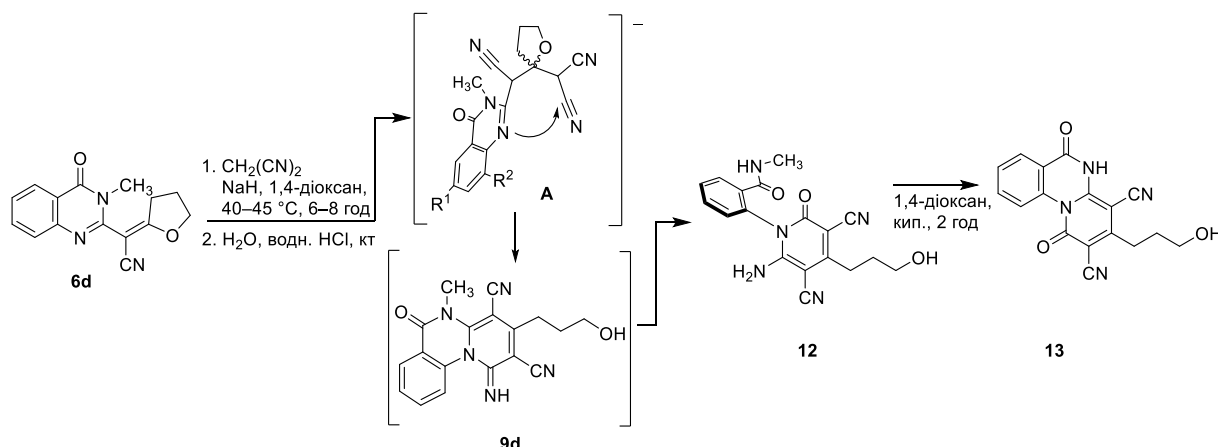


Рис. 4. Перебіг реакції 2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів з малондинітрилом

Реакція відбувається через послідовне формування інтермедіату **A** з подальшою атакою атомом N-1 за нитильною групою, але циклічний продукт **9d** не вдалося виділити. Натомість структура продукту відповідала будові 2-(6-аміно-3,5-диціано-4-(3-гідроксипропіл)-2-оксопіридин-1(2H)-іл)-N-метилбензаміду **12**, а анулярну систему **9d** фіксували лише за ТШХ-контролем і характерними сигналами у спектрі ^1H ЯМР проби реакційної суміші. Структура **9d** є стерично напруженою і в умовах виділення виявляється гідролітично нестійкою за амінальним фрагментом. Умови проведення перетворення були аналогічними до запропонованих раніше, і температура не перевищувала 45 °С.

Сполука **12** є більш низькоплавкою порівняно з дикарбонітрилами **8**, а утворений розплав швидко кристалізу-

ється у високоплавку кристалічну структуру. Для детальнішого дослідження цього явища було проведено температурний ЯМР-експеримент і показано, що під час поступового нагрівання зразка впродовж 2–5 хв з'являються нові сигнали з повною конверсією в конденсовану молекулу анулярної будови – 3-(3-гідроксипропіл)-1,6-діоксо-5,6-дигідро-1H-піридо[1,2-а]хіназолін-2,4-дикарбонітрил **13** (рис. 5). Перетворення також було проведено препаративно під час нагрівання сполуки **12** у 1,4-діоксані.

Отже, для 3-N-заміщених фураніліденацетонітрилів **6** основним напрямом реакції буде утворення 2-(6-аміно-3,5-диціано-4-(3-гідроксипропіл)-2-оксопіридин-1(2H)-іл)-N-метилбензаміду **12** з можливістю термічного перетворення останнього на 3-(3-гідроксипропіл)-1,6-діоксо-5,6-дигідро-1H-піридо[1,2-а]хіназолін-2,4-дикарбонітрил **13**.

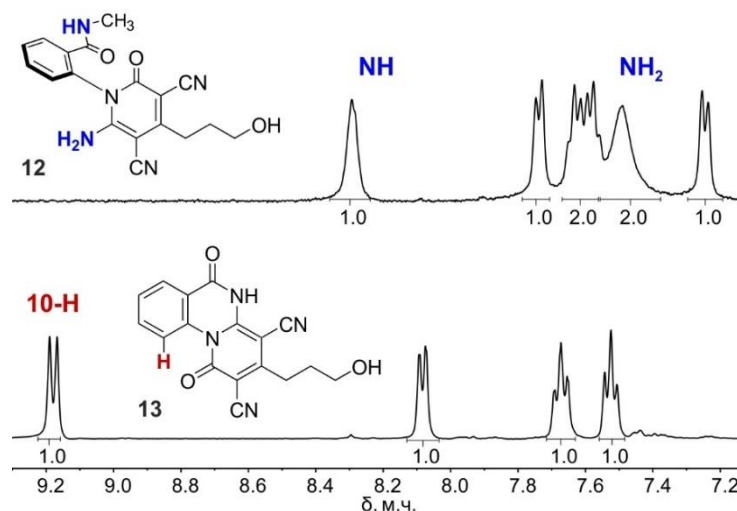


Рис. 5. Порівняльна характеристика спектрального діапазону ароматичних протонів у спектрах ^1H ЯМР оксопіридину **12** та дикарбонітрилу **13**

Отже, унаслідок проведених досліджень було встановлено особливості взаємодії 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)-2-(тетрагідро-2-фураніліденацетонітрилів **6** з малонодинітрилом, показано вплив структурних чинників на регіоселективність внутрішньомолекулярних гетероциклізацій і розроблено методи спрямованого синтезу 9-аміно-7-(3-гідроксипропіл)-2,4-дизаміщених-11-оксо-11H-піридо[2,1-b]хіназолін-6,8-дикарбонітрилів **8**, 2-(6-аміно-3,5-диціано-4-(3-гідроксипропіл)-2-оксопіридин-1(2H)-іл)-N-метилбензаміду **12** та 3-(3-гідроксипропіл)-1,6-діоксо-5,6-дигідро-1H-піридо[1,2-а]хіназолін-2,4-дикарбонітрилу **13**.

Внесок авторів: Демид Мілохов – аналіз літературних джерел, синтез і очищення речовин, аналіз спектральних даних, редагування; Ольга Хіля – аналіз літературних джерел, синтез речовин, аналіз спектральних даних, концептуалізація дослідження, написання та оформлення рукопису, редагування.

Подяка. Автори висловлюють подяку всім мужнім захисникам України, завдяки яким ця публікація стала можливою.

Джерела фінансування. Це дослідження не отримало жодного гранту від фінансової установи в державному, комерційному або некомерційному секторах. Фінансування забезпечено Київським національним університетом імені Тараса Шевченка.

Список використаних джерел

Шеменг, Р. В., Хіля, О. В., & Воловенко, Ю. М. (2020). Реакції 2-гетарил-2-(дигідрофуран-2(3H)-іліденацетонітрилів з ароматичними амінами. *Вісник*

Київського національного університету імені Тараса Шевченка. *Хімія*, 1(57), 42–46. [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).12](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).12)

Anwara, H. F., & Elnagdi, M. H. (2009). Recent developments in aminopyrazole chemistry. *ARKIVOC*, 1, 198–250. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0010.107>

Erian, A. W. (1993). The chemistry of β -enamionitriles as versatile reagents in heterocyclic synthesis. *Chem. Rev.*, 93(6), 1991–2005. <https://doi.org/10.1021/cr00022a002>

Ge, Yan-Qing, Jia, Jiong, Yang, He, Tao, Xu Tang, Wang, & Jian-Wu. (2011). The synthesis, characterization and optical properties of novel pyrido[1,2-a]benzimidazole derivatives. *Dyes Pigm.*, 88, 344–349. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.08.005>

Hranjec, M., Horak, E., Tireli, M., & Pavlović, G. (2012). Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of novel benzimidazoles and benzimidazo[1,2-a]quinolines as potential chemosensors for different cations. *Dyes Pigm.*, 95, 644–656. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.05.024>

Jardosh, H. H., Sangani, C. B., Patel, M. P., & Patel, R. G. (2013). One step synthesis of pyrido[1,2-a]benzimidazole derivatives of aryloxyprazole and their antimicrobial evaluation. *Chin. Chem. Lett.*, 24(2), 123–126. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2013.01.021>

Khilya, O. V., Milokhov, D. S., Postupalenko, V. Yu., Turov, A. V., & Volovenko, Y. M. (2013). A ring opening reaction of 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetoneitriles with amino acids. *Monatsh. Chem.*, 144, 1071–1079. <https://doi.org/10.1007/s00706-013-0967-x> (b)

Khilya, O. V., Volovenko, T. A., Turov, A. V., Zubatyuk, R. I., Shishkin, O. V., & Volovenko, Yu. M. (2013). Synthesis of 2-(2-hetaryl)-6-hydroxy-3-(R-amino)-2-hexenenitriles. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 48(12), 1770–1780. <https://doi.org/10.1007/s10593-013-1208-2> (a)

Khilya, O. V., Volovenko, T. A., Turov, A. V., Zubatyuk, R. I., Shishkin, O. V., & Volovenko, Yu. M. (2011). Synthesis of 2-hetaryl-2-(tetrahydrofuran-2-ylidene)acetoneitriles. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 47(9), 1141–1154. <https://doi.org/10.1007/s10593-011-0885-y>

Khilya, Olga V., Milokhov, Demyd S., Kononets, Lyudmyla A., Kobzar, Oleksandr L., Vovk, Andriy I., & Volovenko, Yulian M. (2018). Synthesis and evaluation of new 2,6-diamino-5-hetarylpyrimidines as inhibitors of dihydrofolate reductase. *Monatsh. Chem.*, 149, 813–822. <https://doi.org/10.1007/s00706-017-2032-7>

- Lyons, D. M., Huttunen, K. M., Browne, K. A., Ciccone, A., Trapani, J. A., Denny, W. A. & Spicer, J. A. (2011). Inhibition of the cellular function of perforin by 1-amino-2,4-dicyanopyrido[1,2-a]benzimidazoles. *Bioorg. Med. Chem.*, 19, 4091–4100. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.05.013>
- Manfroni, G., Meschini, F., Barreca, M. L., Leyssen, P., Samuele, A., Iraci, N., Sabatini, S., Massari, S., Maga, G., Neyts, J., & Cecchetti, V. (2012). Pyridobenzothiazole derivatives as new chemotype targeting the HCV NS5B polymerase. *Bioorg. Med. Chem.*, 20, 866–876. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.11.061>
- Milokhov, D. S., Khilya, O. V., Turov, A. V., Zubatyuk, R. I., Palamarchuk, G. V., Shishkin, O. V., Chekotilo, A. A., & Volovenko, & Yu. M. (2013). Reactions of 2-(2-hetaryl)-2-(tetrahydrofuran-2-ylidene)acetoneitriles with tertiary amines. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 48, 1761–1769. <https://doi.org/10.1007/s10593-013-1207-3>
- Milokhov, Demyd S., Khilya, Olga V., Turov, Alexander V., Medvediev, Volodymyr V., Shishkin, Oleg V., & Volovenko, Yulian M. (2014). Hydroxypropyl substituted nitrogen bridgehead fused cyanopyridines. *Tetrahedron*, 70, 1214–1222. <https://doi.org/10.1002/chin.201429186>
- Milokhov, Demyd S., Khilya, Olga V., Volovenko, Yulian M., Palamarchuk, Gennady V., & Shishkin, Oleg V. (2012). The reaction of 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetoneitriles with 1,3-N,N-binnucleophiles. *Synlett*, 23(14), 2063–2068. <https://doi.org/10.1055/s-0031-1290435>
- Ndakala, A. J., Gessner, R. K., Gitari, P. W., October, N., White, K. L., Hudson, A., Fakorede, F., Shackelford, D. M., Kaiser, M., Yeates, C., Charman, S. A., & Chibale, K. (2011). Antimalarial Pyrido[1,2-a]benzimidazoles. *J. Med. Chem.*, 54, 4581–4589. <https://doi.org/10.1021/jm200227r>
- Pätzelt, M., & Liebscher, J. (1995). Ring Transformation Reactions of Bridged 1,3-Dicarbonyl Heteroanalogues as a Versatile Entry to Side Chain Functionalized Alkylheterocycles. *Synthesis*, 8, 879–894. <https://doi.org/10.1055/s-1995-4432>
- Pieroni, M., Tipparaju, S. K., Lun, S., Song, Y., Sturm, A. W., Bishai, W. R., & Kozikowski, A. P. (2011). Pyrido[1,2-a]benzimidazole-Based Agents Active Against Tuberculosis (TB), Multidrug-Resistant (MDR) TB and Extensively Drug-Resistant (XDR) TB. *ChemMedChem.*, 6(2), 334–342. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201000490>
- Rakesh, K. P., Darshini, N., Shubhavathi, T., & Mallesha, N. (2017). Biological Applications of Quinazolinone Analogues: A Review. *Organic & Medicinal Chem. IJ*, 2(2), 41–45. <https://doi.org/10.19080/OMCIJ.2017.02.555585>
- Refaat, H. M. (2012). Synthesis of potential anticancer derivatives of pyrido[1,2-a]benzimidazoles. *Med. Chem. Res.*, 21(7), 1253–1260. <https://doi.org/10.1007/s00044-011-9636-y>
- Rörsch, F., Buscató, E., Deckmann, K., Schneider, G., Schubert-Zsilavecz, M., Geisslinger, G., Proschak, E., & Grösch, S. (2012). Structure–Activity Relationship of Nonacidic Quinazolinone Inhibitors of Human Microsomal Prostaglandin Synthase 1 (mPGES1). *J. Med. Chem.*, 55(8), 3792–3803. <https://doi.org/10.1021/jm201687d>
- Saad, I., Hafiz, A., Ramiz, M. M. M., Mahmoud, F. F., & Darwish, E. S. (2008). β -Enaminonitriles in heterocyclic synthesis: Synthesis of new tetrahydropyridinethione, pyridopyrimidines, pyridotriazines and dihydropyridines. *J. Chem. Sci.*, 120(3), 339–345. <https://doi.org/10.1007/s12039-008-0057-5>
- Takeshita, H., Watanabe, J., Kawakami, K., Takahashi, H., Takemura, M., Kitamura, A., Someya, K., & Nakajima, R. (2010). Novel pyridobenzimidazole derivatives exhibiting antifungal activity by the inhibition of b-1,6-glucan synthesis. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 20, 3893–3896. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2010.05.024>
- Yang, He, Ge, Yan-Qing, Jia, Jiong, Wang, & Jian-Wu. (2011). Synthesis and optical properties of novel pyrido[1,2-a]benzimidazole-containing 1,3,4-oxadiazole derivatives. *J. Lumin.*, 131, 749–755. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.11.030>
- References**
- Anwara, H. F., Elnagdi, M. H. (2009). Recent developments in aminopyrazole chemistry. *ARKIVOC*, 1, 198–250. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0010.107>
- Erian, A. W. (1993). The chemistry of β -enaminonitriles as versatile reagents in heterocyclic synthesis. *Chem. Rev.*, 93(6), 1991–2005. <https://doi.org/10.1021/cr00022a002>
- Ge, Yan-Qing, Jia, Jiong, Yang, He, Tao, Xu Tang, Wang, Jian-Wu. (2011). The synthesis, characterization and optical properties of novel pyrido[1,2-a]benzimidazole derivatives. *Dyes Pigm.*, 88, 344–349. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.08.005>
- Hranjec, M., Horak, E., Tireli, M., Pavlović, G. (2012). Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of novel benzimidazoles and benzimidazo[1,2-a]quinolines as potential chemosensors for different cations. *Dyes Pigm.*, 95, 644–656. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.05.024>
- Jardosh, H. H., Sangani, C. B., Patel, M. P., Patel, R. G. (2013). One step synthesis of pyrido[1,2-a]benzimidazole derivatives of aryloxy pyrazole and their antimicrobial evaluation. *Chin. Chem. Lett.*, 24(2), 123–126. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2013.01.021>
- Khilya, O. V., Milokhov, D. S., Postupalenko, V. Yu., Turov, A. V., Volovenko, Y. M. (2013). A ring opening reaction of 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetoneitriles with amino acids. *Monatsh. Chem.*, 144, 1071–1079. <https://doi.org/10.1007/s00706-013-0967-x> (b)
- Khilya, O. V., Volovenko, T. A., Turov, A. V., Zubatyuk, R. I., Shishkin, O. V., & Volovenko, Yu. M. (2013). Synthesis of 2-(2-hetaryl)-6-hydroxy-3-(R-amino)-2-hexenenitriles. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 48(12), 1770–1780. <https://doi.org/10.1007/s10593-013-1208-2> (a)
- Khilya, O. V., Volovenko, T. A., Turov, A. V., Zubatyuk, R. I., Shishkin, O. V., Volovenko, Yu. M. (2011). Synthesis of 2-hetaryl-2-(tetrahydrofuran-2-ylidene)acetoneitriles. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 47(9), 1141–1154. <https://doi.org/10.1007/s10593-011-0885-y>
- Khilya, Olga V., Milokhov, Demyd S., Kononets, Lyudmyla A., Kobzar, Oleksandr L., Vovk, Andriy I., Volovenko, Yulian M. (2018). Synthesis and evaluation of new 2,6-diamino-5-hetarylpyrimidines as inhibitors of dihydrofolate reductase. *Monatsh. Chem.*, 149, 813–822. <https://doi.org/10.1007/s00706-017-2032-7>
- Lyons, D. M., Huttunen, K. M., Browne, K. A., Ciccone, A., Trapani, J. A., Denny, W. A., Spicer, J. A. (2011). Inhibition of the cellular function of perforin by 1-amino-2,4-dicyanopyrido[1,2-a]benzimidazoles. *Bioorg. Med. Chem.*, 19, 4091–4100. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.05.013>
- Manfroni, G., Meschini, F., Barreca, M. L., Leyssen, P., Samuele, A., Iraci, N., Sabatini, S., Massari, S., Maga, G., Neyts, J., & Cecchetti, V. (2012). Pyridobenzothiazole derivatives as new chemotype targeting the HCV NS5B polymerase. *Bioorg. Med. Chem.*, 20, 866–876. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.11.061>
- Milokhov, D. S., Khilya, O. V., Turov, A. V., Zubatyuk, R. I., Palamarchuk, G. V., Shishkin, O. V., Chekotilo, A. A., Volovenko, Yu. M. (2013). Reactions of 2-(2-hetaryl)-2-(tetrahydrofuran-2-ylidene)acetoneitriles with tertiary amines. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 48, 1761–1769. <https://doi.org/10.1007/s10593-013-1207-3>
- Milokhov, Demyd S., Khilya, Olga V., Turov, Alexander V., Medvediev, Volodymyr V., Shishkin, Oleg V., & Volovenko, Yulian M. (2014). Hydroxypropyl substituted nitrogen bridgehead fused cyanopyridines. *Tetrahedron*, 70, 1214–1222. <https://doi.org/10.1002/chin.201429186>
- Milokhov, Demyd S., Khilya, Olga V., Volovenko, Yulian M., Palamarchuk, Gennady V., & Shishkin, Oleg V. (2012). The reaction of 2-hetaryl-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetoneitriles with 1,3-N,N-binnucleophiles. *Synlett*, 23(14), 2063–2068. <https://doi.org/10.1055/s-0031-1290435>
- Ndakala, A. J., Gessner, R. K., Gitari, P. W., October, N., White, K. L., Hudson, A., Fakorede, F., Shackelford, D. M., Kaiser, M., Yeates, C., Charman, S. A., & Chibale, K. (2011). Antimalarial Pyrido[1,2-a]benzimidazoles. *J. Med. Chem.*, 54, 4581–4589. <https://doi.org/10.1021/jm200227r>
- Pätzelt, M., & Liebscher, J. (1995). Ring Transformation Reactions of Bridged 1,3-Dicarbonyl Heteroanalogues as a Versatile Entry to Side Chain Functionalized Alkylheterocycles. *Synthesis*, 8, 879–894. <https://doi.org/10.1055/s-1995-4432>
- Pieroni, M., Tipparaju, S. K., Lun, S., Song, Y., Sturm, A. W., Bishai, W. R., & Kozikowski, A. P. (2011). Pyrido[1,2-a]benzimidazole-Based Agents Active Against Tuberculosis (TB), Multidrug-Resistant (MDR) TB and Extensively Drug-Resistant (XDR) TB. *ChemMedChem.*, 6(2), 334–342. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201000490>
- Rakesh, K. P., Darshini, N., Shubhavathi, T., & Mallesha, N. (2017). Biological Applications of Quinazolinone Analogues: A Review. *Organic & Medicinal Chem. IJ*, 2(2), 41–45. <https://doi.org/10.19080/OMCIJ.2017.02.555585>
- Refaat, H. M. (2012). Synthesis of potential anticancer derivatives of pyrido[1,2-a]benzimidazoles. *Med. Chem. Res.*, 21(7), 1253–1260. <https://doi.org/10.1007/s00044-011-9636-y>
- Rörsch, F., Buscató, E., Deckmann, K., Schneider, G., Schubert-Zsilavecz, M., Geisslinger, G., Proschak, E., & Grösch, S. (2012). Structure–Activity Relationship of Nonacidic Quinazolinone Inhibitors of Human Microsomal Prostaglandin Synthase 1 (mPGES1). *J. Med. Chem.*, 55(8), 3792–3803. <https://doi.org/10.1021/jm201687d>
- Saad, I., Hafiz, A., Ramiz, M. M. M., Mahmoud, F. F., & Darwish, E. S. (2008). β -Enaminonitriles in heterocyclic synthesis: Synthesis of new tetrahydropyridinethione, pyridopyrimidines, pyridotriazines and dihydropyridines. *J. Chem. Sci.*, 120(3), 339–345. <https://doi.org/10.1007/s12039-008-0057-5>
- Shemchen, R. V., Khilya, O. V., & Volovenko, Yu. M. (2020). Reaction of 2-hetaryl-2-(dihydrofuran-2(3H)-iliden)acetoneitriles with aromatic amines. *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Chemistry*, 1(57), 42–46. [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).12](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).12) [in Ukrainian].
- Takeshita, H., Watanabe, J., Kawakami, K., Takahashi, H., Takemura, M., Kitamura, A., Someya, K., & Nakajima, R. (2010). Novel pyridobenzimidazole derivatives exhibiting antifungal activity by the inhibition of b-1,6-glucan synthesis. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 20, 3893–3896. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2010.05.024>
- Yang, He, Ge, Yan-Qing, Jia, Jiong, Wang, & Jian-Wu (2011). Synthesis and optical properties of novel pyrido[1,2-a]benzimidazole-containing 1,3,4-oxadiazole derivatives. *J. Lumin.*, 131, 749–755. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.11.030>

Отримано редакцією журналу / Received: 12.09.25
Прорецензовано / Revised: 02.10.25
Схвалено до друку / Accepted: 10.10.25

e-mail: milokhovds@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Olga KHILYA, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0002-1155-0740
e-mail: o_v_khilya@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

C-NUCLEOPHILIC MODIFICATION OF 2-(4-OXO-3,4-DIHYDRO-2-QUINAZOLINYL)-2-(TETRAHYDRO-2-FURANYLIDENE)ACETONITRILES

Background. Nitrogen-containing heterocycles are important objects of both fundamental and applied research. They are used in the creation of fine organic synthesis products, pharmaceuticals, agrochemicals, dyes, and more. Functionalized azaheterocycles are promising research targets due to their potential application as efficient building blocks for the synthesis of new heterocyclic derivatives and their broad spectrum of biological activity. Therefore, the search for new approaches and reagents for the construction of such heterocyclic systems is an urgent task. The aim of the present study was to expand the synthetic potential of 2-(2-hetaryl)-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles for the design of condensed heterocyclic derivatives.

Methods. Organic synthesis of new functionalized derivatives based on 2-(4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazolinyl)-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles; structural elucidation and characterization of the synthesized compounds using IR spectroscopy, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, and mass spectrometry.

Results. The interaction features of 2-(4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazolinyl)-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles with malononitrile have been established, and the influence of structural factors on the regioselectivity of intramolecular heterocyclizations has been demonstrated. A possibility of forming a mixture of regioisomers – 9-amino-7-(3-hydroxypropyl)-11-oxo-11H-pyrido[2,1-b]quinazoline-6,8-dicarbonitriles and 1-amino-3-(3-hydroxypropyl)-6-oxo-6H-pyrido[1,2-a]quinazoline-2,4-dicarbonitriles, as well as the pathway for their directed transformation into 9-amino-7-(3-hydroxypropyl)-2,4-disubstituted-11-oxo-11H-pyrido[2,1-b]quinazoline-6,8-dicarbonitriles, has been shown. A method has been proposed for the stepwise formation of 2-(6-amino-3,5-dicyano-4-(3-hydroxypropyl)-2-oxopyridin-1(2H)-yl)-N-methylbenzamide and 3-(3-hydroxypropyl)-1,6-dioxo-5,6-dihydro-1H-pyrido[1,2-a]quinazoline-2,4-dicarbonitrile starting from N-substituted furanylideneacetonitrile and malononitrile.

Conclusions. Based on the C-nucleophilic modification of 2-(4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazolinyl)-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles, methods for the directed synthesis of 9-amino-7-(3-hydroxypropyl)-2,4-disubstituted-11-oxo-11H-pyrido[2,1-b]quinazoline-6,8-dicarbonitriles, 2-(6-amino-3,5-dicyano-4-(3-hydroxypropyl)-2-oxopyridin-1(2H)-yl)-N-methylbenzamide, and 3-(3-hydroxypropyl)-1,6-dioxo-5,6-dihydro-1H-pyrido[1,2-a]quinazoline-2,4-dicarbonitrile have been developed.

Keywords: heterocycles, condensed heterocycles, 2-(4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazolinyl)-2-(tetrahydro-2-furanylidene)acetonitriles, acrylonitriles, cyanopyridines, 2-hetaryl-3-(hetarylidene)acrylonitriles, recyclization.

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

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

УДК 544, 544.6, 541.13:541.183:541.138

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).13](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).13)Дмитро КОВТУНОВ¹, асп.
e-mail: adv4nt4ge@gmail.comСергій ЧЕРНИХ¹, асп.
e-mail: safemail0@tutanota.comВалентина КНИШ¹, докторант, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0003-3024-3372
e-mail: valentina.a.knysh@gmail.comОлеся ШМИЧКОВА¹, д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0001-9490-9706
e-mail: o_shmychkova@ukr.netТетяна ЛУК'ЯНЕНКО¹, д-р хім. наук, проф.
ORCID ID: 0000-0001-9272-0301
e-mail: tluk@ukr.netОлександр ВЕЛІЧЕНКО¹, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України, проф.
ORCID ID: 0000-0003-1076-9991
e-mail: velichenko@ukr.net¹Український державний університет науки і технологій, Дніпро, Україна

СИНТЕЗ І ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ TiO₂-Pt/Pd-СИСТЕМ ДЛЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗУ

Вступ. Представлено результати створення та комплексної характеристики нових електрокаталітичних композитів на основі пористого TiO₂, модифікованого Pt і Pd. Мета дослідження – розробка ефективних і стабільних систем для процесів, що перебігають за високих анодних потенціалів, зокрема реакції виділення кисню.

Методи. Матрицю TiO₂ отримували двоетапним анодуванням титанової фольги в електролітах на основі етиленгліколю з NH₄F і H₃PO₄, а потім відновлювали в розчині HClO₄. Такий підхід забезпечив контроль над морфологією та питомою поверхнею оксидного шару. Модифікацію Pt і Pd здійснювали гальванічним осадженням із подальшим відпалом за 500 °C на повітрі, що сприяло окисненню поверхні та інкапсуляції металевих частинок у матрицю TiO₂. Морфологію та фазовий склад вивчали методами сканувальної мікроскопії, мікроаналізу й рентгенівської дифракції.

Результати. Встановлено наявність розвиненої пористої структури з рівномірним розподілом нанокластерів Pt і Pd. Основна фаза – анатаз; також виявлено металічні Pt, Pd і PdO. Електрохімічні дослідження (вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія) у 1 М HClO₄ показали n-тип провідності з високою концентрацією носіїв заряду (аналіз Мотта – Шотткі). Композит TiO₂-Pt продемонстрував найвищу активність у реакції виділення кисню (нахил Тафеля 122 мВ/дек). Біметалічна система мала більший нахил (172 мВ/дек), що свідчить про складніший механізм, однак відзначалася винятковою стабільністю: понад 215 год без втрати активності за 0,5 А в 1 М HClO₄. Для порівняння, електрод, модифікований лише Pd, виявився нестійким.

Висновки. Виявлено зв'язок між умовами синтезу, структурними характеристиками та електрокаталітичними властивостями матеріалів. Розроблені композити мають значний потенціал як довговічні аноди для електрохімічних процесів і можуть стати основою для створення нових (фото)електрокаталізаторів зі зниженим вмістом благородних металів.

Ключові слова: субоксид титану; інкапсуляція; благородні метали; виділення кисню; напівпровідникові властивості.

Вступ

Діоксид титану (TiO₂) завдяки унікальному поєднанню фізико-хімічних властивостей є перспективним матеріалом для фотокаталітичних застосувань, серед яких очистка води та повітря, виробництво водню, перетворення CO₂ (Suhan et al., 2023; Nematov, 2024). Ефективність систем на основі TiO₂ залежить від площі його активної поверхні (Ozkar, 2009), тому велику увагу приділяють нанорозмірним формам, зокрема впорядкованим масивам нанотрубок, синтезованим анодним оксидуванням. Цей метод дозволяє контролювати геометрію покриттів: довжину, діаметр, товщину стінок, шляхом зміни параметрів процесу (Manzoor et al., 2022). Часто для синтезу використовують фторовмісні розчини на основі етиленгліколю, у яких утворюються багаточарові покриття з домішками вуглецю та фтору (Quiroz et al., 2015; Wang et al., 2022). Проте механізми формування такої структури, розподіл елементів і фазові перетворення під

час термічної обробки залишаються недостатньо вивченими та суперечливими. Їхнє дослідження ключове для контролю хімічного та фазового складу окремих шарів, що дозволить керувати властивостями матеріалу для підвищення ефективності пристроїв.

Незважаючи на пошуки альтернатив, платина залишається еталонним каталізатором (Tasic et al., 2009). Близьким за активністю (згідно з експериментами та розрахунками) у реакціях виділення кисню та водню є паладій (Wang et al., 2021). Однак його використання обмежене низькою корозійною стійкістю в кисневому середовищі та меншою селективністю порівняно з Pt (Usoltsev et al., 2024).

Перспективним шляхом підвищення ефективності TiO₂ є нанесення на його поверхню кластерів платини та паладію. Це може підвищити здатність матеріалу поглинати світло та поліпшити перенесення заряду (Chen

et al., 2022). У фотокаталітичних процесах Pt і Pd, захоплюючи електрони, запобігають рекомбінації електронно-діркових пар, збільшуючи час життя активних носіїв заряду та, як наслідок, ефективність каталізу, наприклад, під час розкладання забруднювачів або води (Zielinska-Jurek et al., 2013).

Метою цієї роботи було підвищення ефективності каталітичних систем на основі діоксиду титану шляхом створення композитних покриттів субоксиду титану-платина та/або паладій. Було досліджено морфологію, фазовий і хімічний склад синтезованих зразків, оцінено їхню електрокаталітичну активність у реакціях виділення кисню та водню. Проведено також ресурсні випробування отриманих покриттів.

Методи

Для виконання роботи використовували реактиви марки "хч" і "чда", а також бідистильовану воду, отриману подвійним перегоним водопровідної води у скляному бідистильаторі типу БС. Для отримання матеріалів була використана методика, описана в (Knysh et al., 2025a), що включала кілька етапів попередньої підготовки титанової підкладки, таких як знежирювання в 5 М NaOH і травлення в 6 М HCl. Як колектор струму використовували технічний титан марки BT1-0 у вигляді фольги. Композитне покриття TiO_2 отримували з Ti з використанням двоетапного анодування та відновлення поверхні при катодній поляризації, як описано в (Knysh et al., 2025b; 2025c). Метод анодування є відомим і простим способом, що дозволяє отримати однорідну пористу поверхню та регулювати товщину оксидного шару плівки (Del Olmo et al., 2025). Покриття отримували шляхом анодування фольги Ti в етиленгліколі з додаванням 0,3 мас.% амонію фториду та 2 об.% води впродовж 3 год (1-е анодування), а потім шляхом анодування в етиленгліколі з 5 мас.% H_3PO_4 (2-е анодування). Електрохімічне відновлення проводили в 1 М HClO_4 упродовж 1 год. Відновлення приводить до перерозподілу заряду у ґратці (зменшення вмісту кисню) та підвищення нестехіометричності структури, що сприяє збільшенню електропровідності. Після цього на підкладку наносили або несучільний шар паладію із фосфатного електроліту паладування, або несучільний шар платини з нітритного електроліту платинування (Knysh et al., 2025a), або послідовно шар платини та шар паладію. Кількість осаджених металів контролювали гравіметрично, вона складала 1–2 мг металу на cm^2 , залежно від цілей експерименту. Далі зразки піддавали термообробці на повітрі у трубчастій печі за 500 °C упродовж 3 год. Саме на цьому етапі відбувалося формування поверхневих шарів композитів за рахунок доокиснення поверхневого шару матеріалу та інкапсуляції частинок металу в оксид титану.

Морфологію поверхні вивчали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (SEM) на приладі Tescan Vega 3 LMU з використанням енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора Oxford Instruments Aztec ONE із детектором X-MaxN20. Структуру покриттів аналізували методом порошкової рентгенівської дифракції (XRPD). Для збору даних XRPD використовувався дифрактометр STOE STADI P із пропусканням Cu K α 1-випромінювання, зігнутим Ge (1 1 1) монохроматором на первинному пучку. $2\theta/\omega$ -Сканування, діапазон кутів становив 20,000–110,225 °2 θ з кроком 0,015, а лінійний позиційно-чутливий детектор мав крок запису 0,480 °2 θ і час на крок 75–300 с. Додаткові параметри включали U = 40 кВ, I = 35 мА та T = 298 К. Калібрування проводили з використанням стандартів NIST SRM 640b (Si) і SRM 676 (Al_2O_3). Попередню обробку даних і якісний рентгенофазовий аналіз проводили з використанням програмних пакетів STOE WinXPOW і PowderCell. Для уточнення кристалічної структури фаз застосовувався метод Рітвельда з використанням програми FullProf.2k. Параметри мікроструктури (тобто розмір когерентно дифрагуючих областей, взятий за середній уявний розмір кристалітів D, і середню максимальну деформацію ϵ) визначали методом ізотропного розширення ліній (Knysh et al., 2025b) з використанням спрощених методів інтегральної ширини для відображення (200) гранецентрованих кубічних комірок Pt, Pd. Для вивчення електрохімічних властивостей отриманих матеріалів застосовували методи квазістаціонарної вольтамперометрії та електрохімічного імпедансу з використанням комп'ютерного програмного забезпечення та приладу VERSASTAT 3A-500 потенціостат / гальваностат. Експерименти проводили в 1 М HClO_4 за різної частоти залежно від поставлених цілей. Усі потенціали наведені відносно Ag/AgCl/KCl(нас.).

Результати

Морфологія немодифікованого покриття детально описана в попередніх наших публікаціях (Knysh et al., 2025a–d). На рис. 1 показані CEM-зображення композитів TiO_2 з різним вмістом благородних металів, отриманих у фторовмісному електроліті на основі етиленгліколю за 40 В.

Покриття мають розвинену поверхню, поруватість якої зберігається й після нанесення шарів металів.

З результатів EDS бачимо, що майже весь вуглець видалявся з TiO_2 після термічної обробки. Значна частина металів-модифікаторів міститься на поверхні покриттів (рис. 2). Карта відображення елементів свідчить про рівномірний розподіл металів на поверхні оксидного покриття.

Хімічний склад поверхні відображено в табл. 1.

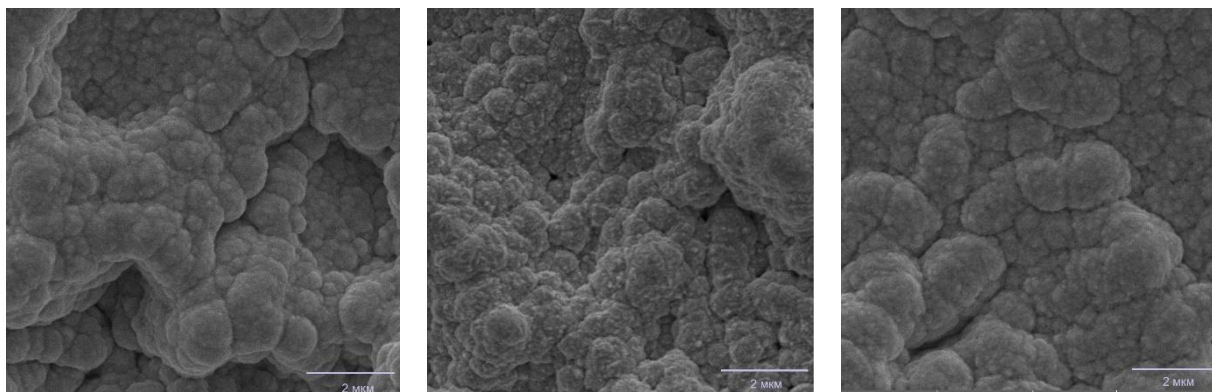


Рис. 1. CEM зображення електрохімічно синтезованих TiO_2 -покриттів, вкритих тонким шаром паладію (ліворуч); платини (в центрі); послідовно нанесених платини та паладію (праворуч). Вміст Pd – 1, Pt – 2 мг cm^{-2}

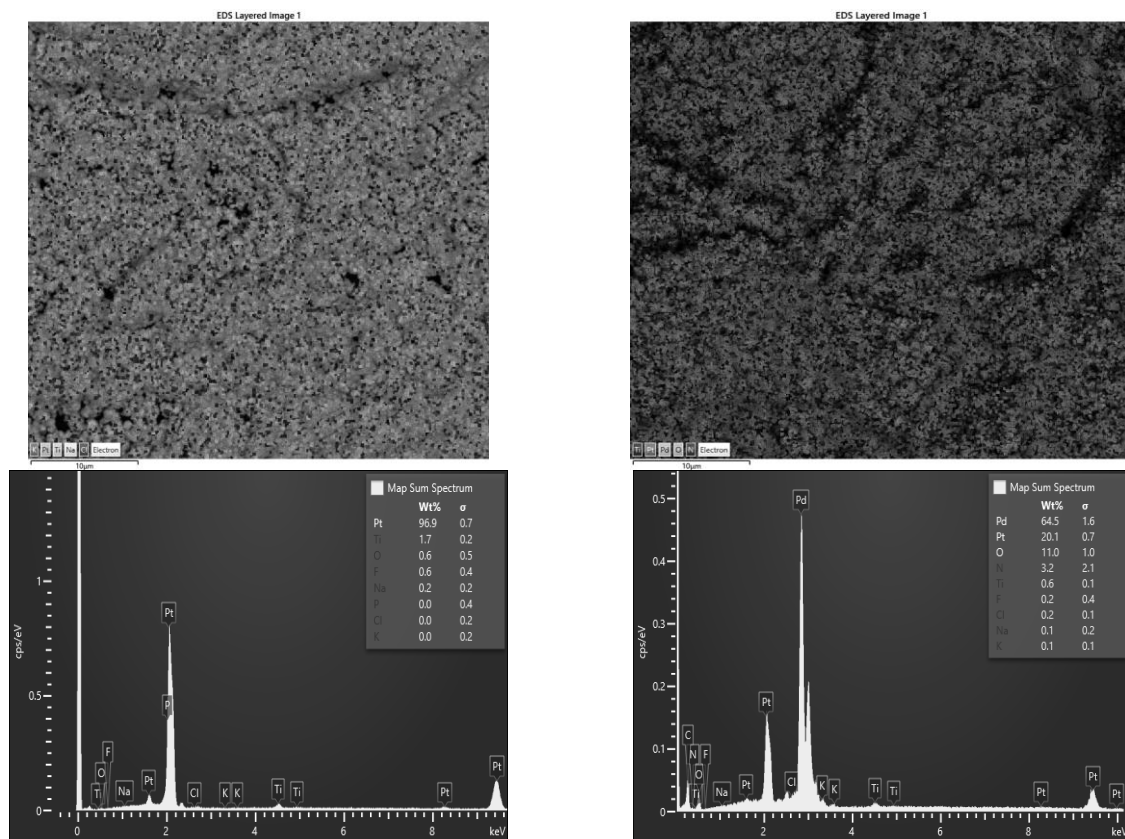


Рис. 2. Карта розподілу елементів і хімічний склад поверхні електрохімічно синтезованих TiO_2 -покриттів, вкритих тонким шаром платини (ліворуч); паладію (праворуч). Вміст Pd – 1, Pt – 2 мг см^{-2}

Таблиця 1

Відносні значення вмісту основних елементів на поверхні TiO_2 , згідно з результатами EDS

Матеріал	Вміст елементів у покритті, ат. %				
	Ti	O	F	Pt	Pd
TiO_2	37,7	54,2	8,1	–	–
1 мг Pt	5,9	6,2	5,3	82,6	–
1 мг Pd	52,7	11,8	–	–	35,5
2 мг Pt 1 мг Pd	0,88	48,4	0,74	7,3	42,7

Оксидні покриття, синтезовані методом електрохімічного окиснення титану, часто мають аморфну структуру за рентгенівськими даними. Однак для практичного використання зазвичай потрібна кристалічна структура оксиду титану. Кристалізація покриттів зазвичай досягається шляхом термічної обробки за температур вище 300°C . Ба більше, оскільки структура аморфна, можливе контролювання кристалічної структури за умов термічної обробки. Рентгенівські дифрактограми (XPRD) зразків TiO_2 наведені на рис. 3. Піки XPRD за $2\theta=25.58, 38.08, 48.08$ і 54.58° можна віднести до анатазу TiO_2 ; ті, що за $2\theta=34.95, 38.25, 40.05$ та 52.90° – до Ti; ті, що за $2\theta=39.8, 46.2$ та 67.5° – до Pt; і ті, які за $2\theta=40.1, 46.6$ та 68.1° – до Pd (Zhu et al., 2017).

Фазовий склад покриттів представлений у табл. 2.

TiO_2 -покриття, що не піддавалося термічній обробці містять значну кількість матеріалу з рентген-аморфною структурою на поверхні, який, імовірно, є гідратованими оксидами титану. Подібні результати були отримані авторами (Zhu et al., 2017). Основна кристалічна фаза – ді-оксид титану у формі анатазу. Металічний титан наявний на поверхні у слідових кількостях. Термічна обробка цього матеріалу за температури 500°C упродовж 3 год у атмосфері повітря привела до збільшення частки кристалічної фази. У зразках, що містять Pd, паладій існує у

формі металу та у вигляді оксиду. Pt існує у формі металу у всіх зразках.

Розміри частинок металів розраховуються за допомогою рівняння Шерера. Для платини розмір частинок варіювався від 0.99 ± 0.1 до 15.5 ± 1.55 нм, тоді як для паладію він був від 0.97 ± 0.10 до 30.3 ± 3.03 нм. Оскільки електрод, вкритий лише шаром паладію, виявився нестабільним і швидко руйнувався, то далі результати представлені для композитів із платиною та платиною і паладієм.

Якщо поверхневий шар напівпровідникового електрода збіднений носіями заряду, експериментальні дані (залежність ємності електрода від потенціалу) мають описуватись рівнянням Мотта – Шотткі. Попередні дослідження вказують на те, що досліджувані матеріали є сильно легованими напівпровідниками ($N > 10^{18} \text{ см}^{-3}$). У цьому випадку необхідно враховувати ємність шару Гельмгольца C_H у рівнянні Мотта – Шотткі (Knysh et al., 2025d). Нахили прямих залишаються однаковими, але значення $E_{\text{пз}}$ враховує ємність шару Гельмгольца:

$$E_{\text{пз}} = E_{C^{-2}=0} + \frac{e\epsilon\epsilon_0 N}{2C_H^2} - \frac{kT}{e} \quad (1)$$

Концентрації носіїв заряду визначались за нахилами прямих (рис. 4), а потенціали пласкої зони були отримані з відсічуваних відрізків з використанням рівняння (1). Результати представлені в табл. 3. Нахил b у табл. 3 характеризує такі параметри, як ширина забороненої зони

й рухливість електронів. У всіх випадках прямі мають позитивний нахил, що вказує на належність досліджуваних матеріалів до напівпровідників n-типу. Анодна поляризація таких електродів вище потенціалу плоских зон призведе до збіднення носіїв усередині напівпровідника. Це також викличе зменшення ємності напівпровідникової складової і збільшення нахилу поляризаційних кривих, побудованих у напівлогарифмічних координатах. Отже,

збільшення потенціалу плоских зон і числа носіїв приводить до зменшення викривлення поляризаційної кривої напівпровідниковою складовою.

Поляризаційні криві виділення кисню наведені на рис. 5. Вимірювання були проведені в 1 М НСІО₄ розчині з метою виключити небажані ефекти, які могли б зумовлюватись специфічною адсорбцією компонентів електроліту.

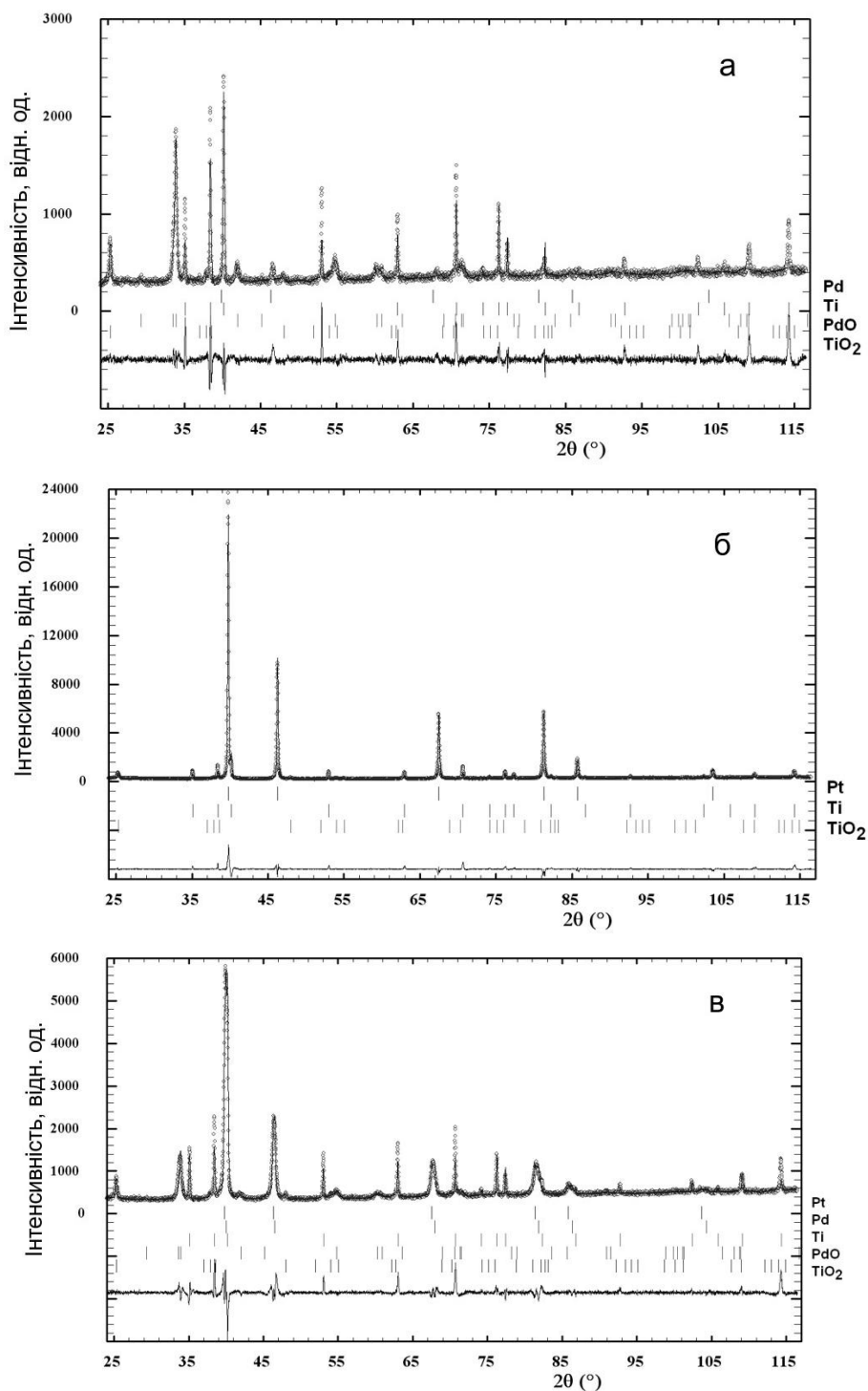


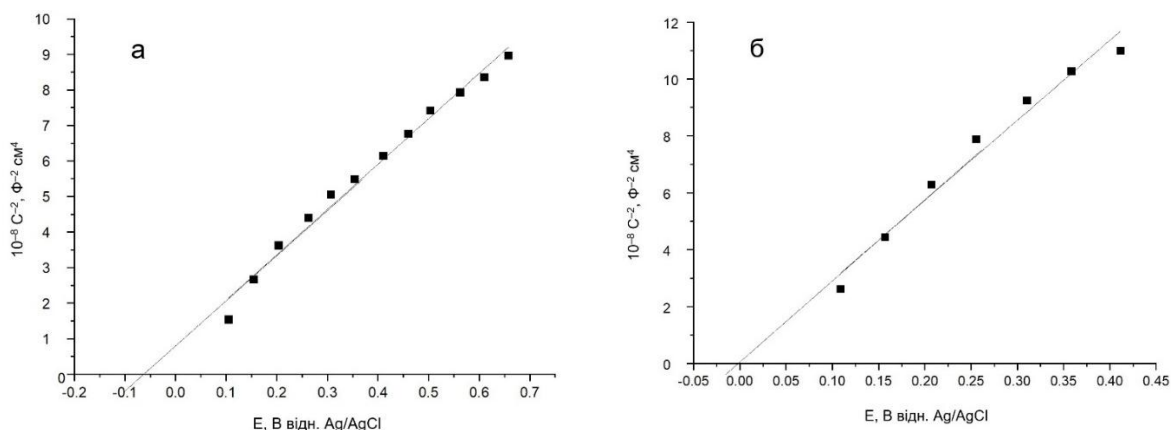
Рис. 3. Спостережувані й розраховані рентгенівські профілі порошку для зразка $\text{TiO}_2\text{-Pd}$ (а); $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (б) та $\text{TiO}_2\text{-Pt-Pd}$ (в).
Вміст Pd – 1, Pt – 2 мг см^{-2} . Експериментальні дані (кола)
і розрахований профіль (суцільна лінія, яка проходить через кола) представлені разом
з розрахованими положеннями Брегга (вертикальні позначки) і референсною кривою (нижня суцільна лінія)

Таблиця 2

Фазовий склад, кристалографічні дані та параметри мікроструктури фаз із ГЦК-структурою

Зразок	Фази	Параметри ґратки a , Å	Об'єм елементарної комірки V , Å ³	D^1 , Å / ε^2
1.0 мг см ⁻² Pt	Pt ³ 62.8(4) wt.% Ti ⁴ 25.4(4) wt.% TiO ₂ ana ⁵ 11.8(4) wt.%	3.92233(4)	60.3439(12)	435±44 / 0.0022±0.0002
1 мг см ⁻² Pd	Pd 22.8(4) wt.% Ti 43.2(6) wt.% TiO ₂ ana 12.9(4) wt.% PdO ⁶ 21.1(3) wt.%	3.89124(13)	58.920(3)	252±25 / 0.0038±0.0004
2 мг см ⁻² Pt 1 мг см ⁻² Pd	Pt 22.4(4) wt.% Pd 14.6(4) wt.% Ti 45.8(6) wt.% TiO ₂ ana 9.3(3) wt.% PdO 7.9(2) wt.%	3.9185(2) 3.9009(2)	60.165(6) 59.362(5)	149±15 / 0.0065±0.0007 240±24 / 0.0040±0.0004

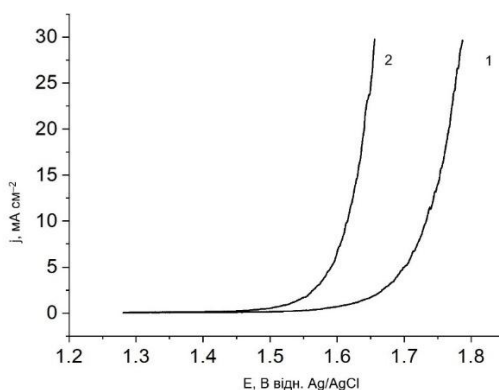
Примітки. 1. D – уявний розмір кристалітів; 2. ε – середня максимальна деформація; 3. Кількісне співвідношення фаз належить до поверхні зразка; 4. Ti (структурний тип Mg, просторова група $P6_3/mmc$); 5. TiO₂ анатаз (просторова група $I4_1/amd$); 6. PdO модифікація кімнатної температури (паладініт, структурний тип PtS, просторова група $P4_2/mmc$).

Рис. 4. Залежності Мотта – Шоттки для покриттів TiO₂, що містять Pt (а) і Pd-Pt (б). Вміст Pd – 1, Pt – 2 мг см⁻²

Таблиця 3

Напівпровідникові властивості покриттів

Матеріал	b	Кількість носіїв N , см ⁻³	Потенціал плоских зон $E_{пз}$, В
2 мг Pt	$1,15 \pm 0,0575 \times 10^8$	$3,07 \pm 0,15 \times 10^{22}$	$-0,021 \pm 0,001$
2 мг Pt 1 мг Pd	$2,8 \pm 0,14 \times 10^9$	$1,26 \pm 0,063 \times 10^{21}$	$0,0007 \pm 0,00004$

Рис. 5. Квазістаціонарні поляризаційні криві реакції виділення кисню, отримані в 1 М HClO₄ для покриттів TiO₂, що містять Pt (1) і Pd-Pt (2). Швидкість розгортки потенціалу 5 мВ с⁻¹. Вміст Pd – 1, Pt – 2 мг см⁻²

У всіх досліджених випадках криві $E\text{-log}(j)$, побудовані з поляризаційних кривих, є лінійними та характеризуються нахилом 122 мВ/дек для покриття, що містило платину та 172 мВ/дек для покриттів, що містили обидва метали, відповідно. Для останнього композиту спостерігається нетиповий нахил Тафеля, що перевищує теоретичне значення. Оскільки в розчині немає іонів, які могли б специфічно адсорбуватися на поверхні електрода та блокувати її, цей ефект чітко вказує на наявність напівпровідникової складової в ємності електрода (Knysh et al., 2023). Відхилення від теоретичного значення можна пояснити або структурною неоднорідністю матеріалу (наявність центрів виділення кисню різної природи на покритті, що призводить до різних етапів визначення швидкості), або збільшеною поверхнею покриття.

Що стосується реакції виділення водню, то за катодної поляризації електродів у кислому розчині за малих густин струму донором протона є іон гідроксонію. Лімітуюча стадія процесу виділення водню залежить від обробки матеріалу. Оскільки потенціал електрода зміщується в бік катода і густина катодного струму збільшується, виникають дифузійні обмеження. Потім досягається граничний струм для іонів гідроксонію, і навколо активних центрів, де розряджаються іони H_3O^+ , відбувається локальне підключення електроліту, що створює умови для утворення гідрозолу гідроксиду титану, який має здатність міцно адсорбуватися на різних поверхнях (Chen et al., 2024). Збільшення частки поверхні електрода, покритої $\text{TiO}(\text{OH})_2$ і збільшення товщини плівки гідратованого гідроксиду титану із часом призводять до незнайомого зниження швидкості виділення водню, що спостерігається за реєстрації потенціодинамічних поляризаційних кривих за негативних потенціалів більше $-1,0$ В. Зменшення струму особливо помітно за вищих швидкостей сканування потенціалу. На ділянці граничного струму швидкість процесу обмежена дифузією іонів H_3O^+ через тонку колоїдну плівку гідроксиду титану й не залежить від перемішування. Досліджувана система є нестехіометричною. Вона не лише структурно, але й хімічно неоднорідна, оскільки на поверхні є ділянки, що містять оксид або гідроксид титану. У системі відбуваються два процеси: i) виділення водню та ii) дифузія протонів, що приводить до відновлення оксиду. Хоча останній і накопичується в об'ємі, він змінює склад поверхні покриття. Це означає, що нагрівання композитів за запропонованих умов приводить до поліпшення кінетики реакції виділення водню порівняно з вихідним матеріалом. До того ж, фазовий склад осаду також впливає на реакцію виділення водню. Підвищення електрохімічної активності шарів оксиду титану може пов'язуватись із наявністю нестехіометричних оксидів Ті. Створення нових активних центрів на поверхні електрода впливає на активність більше, ніж простий ефект збільшення площі поверхні. Гідроксильований TiO_2 є матеріалом із низькою електропровідністю з кількома активними центрами. Так, тафелівський нахил для композиту із платиною становить 43 мВ/дек. Під час термічної обробки частка стехіометричного TiO_2 збільшується, а коли відновлюється матеріал, він частково відновлює оксид, утворюючи гідроксильований TiO_2 і, можливо, субоксиди титану. У кисневій підґратці кисень заміщується іонами OH^- і ширина забороненої зони зменшується. Потім поверхня додатково стабілізується, видаляється непровідна гідроксильована частина, і система на поверхні стає більш кристалічною, що робить її більш провідною. Спостерігається зниження надпотенціалу виділення водню

на матеріалах, які проходять лише дві стадії анодної обробки, і процеси відновлення на такому матеріалі, включаючи осадження металу, гальмуються, тоді як на матеріалах, які проходять усі стадії обробки, фаза є достатньо стабільною. Ці матеріали працюють більше за принципом субоксидів титану, як Ebonex® (Kasian et al., 2013). Якщо цільовим процесом під час використання покриття є не виділення водню, а, наприклад, катодне дегідрогалогенування органічних речовин, то необхідно, щоб перенапряга виділення водню була високою. Якщо процес відбувається з дифузійною кінетикою, то водень виділятиметься пізніше, і цільовий процес (дегідрогалогенування) протікатиме з більшою ефективністю за струмом, а падіння цієї ефективності за струмом відбудеться пізніше. З огляду на вищезазначене, задіяна система становить інтерес як шаблон для подальшого створення фото- та електрокаталізаторів шляхом електрохімічного осадження металів, які діятимуть як донори електронів; ii) матеріал катода в реакціях дегідрогалогенування та iii) матеріал анода в гальваніці, оскільки під час використання цього типу покриття компоненти електроліту не окиснюються, як було показано в роботі (Kasian et al., 2013).

Стабільність оксидів в умовах проходження на них електрокаталітичних процесів передбачає незмінність як стану поверхні, так і фазового складу матеріалу. Причинами нестабільності можуть бути гідроліз, утворення на поверхні фазових шарів продуктів деградації (карбонатів, сульфатів, фосфатів тощо), катодне відновлення, анодне окиснення або окиснення реагентами (Akbashev, 2022). Нами проводились комплексні дослідження корозійної стійкості досліджуваних матеріалів. Варто зауважити, що електрод, який покритий лише шаром паладію нестабільний, швидко руйнується. Встановлено, що властивості покриття, що містить платину, залишаються незмінними навіть після 9 год роботи в 1 М HClO_4 за 0,5 А, тоді як покриття, що містить послідовно нанесені шари платини та паладію, зберігає свої властивості й після 215 год роботи за вказаних умов.

Дискусія і висновки

Запропоновано комплексний підхід до синтезу композиційних електрокаталітичних матеріалів, який поєднує анодне оксидування титану для формування пористої основи з TiO_2 та послідовне гальванічне нанесення наночастинок платини і паладію з подальшою термічною обробкою.

Встановлено, що отримані покриття мають розвинену пористу структуру, а кластери Pt і Pd рівномірно розподілені поверхнею. Після термічної обробки основним кристалічним поліморфом TiO_2 є анатаз, а металомодифікатори наявні у вигляді металевих фаз і їхніх оксидів у випадку паладію.

Електрохімічні дослідження підтвердили напівпровідникову природу отриманих матеріалів (n-тип) і високі значення концентрації носіїв заряду, що зумовлене їхньою нестехіометрією.

Композит із платиною демонструє найвищу активність у реакції виділення кисню (нахил Тафеля 122 мВ/дек), що пов'язано з оптимальним співвідношенням металічних і напівпровідникових властивостей.

Біметалічний композит виявився найбільш корозійностійким, зберігаючи свою структуру й каталітичну активність під час тривалих випробувань (понад 215 год), на відміну від нестабільного покриття, модифікованого лише паладієм. Розроблені композитні покриття є перспективними для застосування в ролі стабільних анодних матеріалів у електрохімічних процесах, що перебігають

за високих потенціалів, таких як виділення кисню, а також можуть використовуватися як матриці для подальшого створення фотоелектрокаталізаторів.

Внесок авторів: Дмитро Ковтунов; Валентина Книш – концептуалізація, методологія, дослідження; Сергій Черних; Тетяна Лук'яненко – програмне забезпечення, формальний аналіз; Олеся Шмичкова – валідація даних, написання (оригінальна чернетка); Олександр Веліченко – управління ресурсами, написання (перегляд і редагування).

Джерела фінансування. Ця робота виконувалась за підтримки Міністерства освіти і науки України (номер гранту 0123U101809).

Список використаних джерел

- Akbashev, A. R. (2022). Electrocatalysis on oxide surfaces: Fundamental challenges and opportunities. *Current Opinion in Electrochemistry*, 35, 101095. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101095>
- Chen, Y., Soler, L., Armengol-Profitos, M., Xie, C., Crespo, D., & Llorca, J. (2022). Enhanced photoproduction of hydrogen on Pd/TiO₂ prepared by mechanochemistry. *Applied Catalysis B: Environmental*, 309, 121275. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121275>
- Chen, C., Tang, Y., Wu, C., Yin, C., Zhang, L., Wang, K., & Zhu, J. (2024). Adsorption of titanium-aluminum layered hydroxides for removal of fluorine at low concentrations in water. *Desalination and Water Treatment*, 320, 100664. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100664>
- Del Olmo, R., Tynkevych, O., Lazinska, M., Syrek, K., Durejko, T., Czerwinski, M., Zaraska, L., Tiwari, R., & Michalska-Domanska, M. (2025). Anodizing of iron-based alloys: fundamentals, recent progress, and applications. *Reports on Progress in Physics*, 88, 026501. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ad959b>
- Kasian, O. I., Luk'yanenko, T. V., Demchenko, P., Gladyshevskii, R. E., Amadelli, R., & Velichenko, A. B. (2013). Electrochemical properties of thermally treated platinized Ebonex® with low content of Pt. *Electrochimica Acta*, 109, 630–637. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.162>
- Knysh, V., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., & Velichenko, A. (2025a). Influence of platinum content and thermal treatment on electrochemical properties of anodically synthesized titanium suboxides. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 60(6), 420–426. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09844-w>
- Knysh, V., Zhemela, H., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., & Velichenko, A. (2025b). Design, fabrication and functional properties of titanium suboxide-based composites with low noble metal content for electrocatalytic applications. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2708. <http://dx.doi.org/10.5599/jese.2708>
- Knysh, V., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., & Velichenko, A. (2025c). Electrochemical properties of TiOx–Pt composites. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 4–12. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2025-161-4-4-12>
- Knysh, V. O., Shmychkova, O. B., Luk'yanenko, T. V., Pukas, S. Ya., Demchenko, P. Yu., & Gladyshevskii, R. E. (2025d). Optimization of the functional properties of anodically synthesized titanium dioxide with platinum-palladium-TiO₂ composites. *Materials Science*, 60, 482–490. <https://doi.org/10.1007/s11003-025-00908-8>
- Knysh, V., Shmychkova, O., & Luk'yanenko, T. (2023). Structure, morphology and phase composition of anodized titanium dioxide nanotubes loaded with Pt and Pd. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 5, 43–49. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-150-5-43-49>
- Manzoor, S., Ashraf, M. W., Tayyaba, S., Tariq, M. I., & Hossain, M. K. (2022). Recent progress of fabrication, characterization, and applications of anodic aluminum oxide (AAO) Membrane: A Review. *CMES – Computer Modeling in Engineering & Sciences*, 135, 1007–1052. <https://doi.org/10.32604/cmescs.2022.022093>
- Nematov, D. (2024). Titanium dioxide and photocatalysis: a detailed overview of the synthesis, applications, challenges, advances and prospects for sustainable development. *Journal of Modern Green Energy*, 3, 6. <https://doi.org/10.53964/jmge.2024006>
- Ozkar, S. (2009). Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis. *Applied Surface Science*, 256, 1272–1277. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.036>
- Quiroz, H. P., Quintero, F., Arias, P. J., Dussan, A., & Zea, H. R. (2015). Effect of fluoride and water content on the growth of TiO₂ nanotubes synthesized via ethylene glycol with voltage changes during anodizing process. *Journal of Physics: Conference Series*, 614, 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/614/1/012001>
- Suhan, M. B. K., Al-Mamun, M. R., Farzana, N., Aishee, S. M., Islam, M. S., Marwani, H. M., Hasan, M. M., Asiri, A. M., Rahman, M. M., Islam, A., & Awual, M. R. (2023). Sustainable pollutant removal and wastewater remediation using TiO₂-based nanocomposites: A critical review. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 36, 101050. <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2023.101050>
- Tasic, G. S., Miljanic, S. S., Kaninski, M. P. M., Saponjic, D. P., & Nikolic, V. M. (2009). Non-noble metal catalyst for a future Pt free PEMFC. *Electrochemistry Communications*, 11, 2097–2100. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.09.003>
- Usoltsev, O., Stoian, D., Skorynina, A., Kozyr, E., Njoroge, P. N., Pellegrini, R., Groppo, E., van Bokhoven, J. A., & Bugaev, A. (2024). Restructuring of

Palladium nanoparticles during oxidation by molecular oxygen. *Nano Micro Small*, 20, 2401184. <https://doi.org/10.1002/sml.202401184>

Wang, Y., Zhang, Y., Zhu, X., Liu, Y., & Wu, Z. (2022). Fluorine-induced oxygen vacancies on TiO₂ nanosheets for photocatalytic indoor VOCs degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 316, 121610. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121610>

Wang, T., Chutia, A., Brett, D. J. L., Shearing, P. R., He, G., Chai, G., & Parkin, I. P. (2021). Palladium alloys used as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Energy & Environmental Science*, 14, 2639–2669. <https://doi.org/10.1039/D0EE03915B>

Zhu, L., Lu, Q., Lv, L., Wang, Y., Hu, Y., Deng, Z., Lou, Z., Hou, Y., & Teng, F. (2017). Ligand-free rutile and anatase TiO₂ nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells. *RSC Advances*, 7, 20084–20092. <https://doi.org/10.1039/C7RA00134G>

Zielinska-Jurek, A., & Hupka, J. (2013). Preparation and characterization of Pt/Pd-modified titanium dioxide nanoparticles for visible light irradiation. *Catalysis Today*, 230, 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.045>

References

- Akbashev, A. R. (2022). Electrocatalysis on oxide surfaces: Fundamental challenges and opportunities. *Current Opinion in Electrochemistry*, 35, 101095. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101095>
- Chen, Y., Soler, L., Armengol-Profitos, M., Xie, C., Crespo, D., & Llorca, J. (2022). Enhanced photoproduction of hydrogen on Pd/TiO₂ prepared by mechanochemistry. *Applied Catalysis B: Environmental*, 309, 121275. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121275>
- Chen, C., Tang, Y., Wu, C., Yin, C., Zhang, L., Wang, K., & Zhu, J. (2024). Adsorption of titanium-aluminum layered hydroxides for removal of fluorine at low concentrations in water. *Desalination and Water Treatment*, 320, 100664. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100664>
- Del Olmo, R., Tynkevych, O., Lazinska, M., Syrek, K., Durejko, T., Czerwinski, M., Zaraska, L., Tiwari, R., & Michalska-Domanska, M. (2025). Anodizing of iron-based alloys: fundamentals, recent progress, and applications. *Reports on Progress in Physics*, 88, 026501. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ad959b>
- Kasian, O. I., Luk'yanenko, T. V., Demchenko, P., Gladyshevskii, R. E., Amadelli, R., & Velichenko, A. B. (2013). Electrochemical properties of thermally treated platinized Ebonex® with low content of Pt. *Electrochimica Acta*, 109, 630–637. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.162>
- Knysh, V., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., & Velichenko, A. (2025a). Influence of platinum content and thermal treatment on electrochemical properties of anodically synthesized titanium suboxides. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 60(6), 420–426. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09844-w>
- Knysh, V., Zhemela, H., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., & Velichenko, A. (2025b). Design, fabrication and functional properties of titanium suboxide-based composites with low noble metal content for electrocatalytic applications. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2708. <http://dx.doi.org/10.5599/jese.2708>
- Knysh, V., Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., & Velichenko, A. (2025c). Electrochemical properties of TiOx–Pt composites. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 4–12. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2025-161-4-4-12>
- Knysh, V. O., Shmychkova, O. B., Luk'yanenko, T. V., Pukas, S. Ya., Demchenko, P. Yu., & Gladyshevskii, R. E. (2025d). Optimization of the functional properties of anodically synthesized titanium dioxide with platinum-palladium-TiO₂ composites. *Materials Science*, 60, 482–490. <https://doi.org/10.1007/s11003-025-00908-8>
- Knysh, V., Shmychkova, O., & Luk'yanenko, T. (2023). Structure, morphology and phase composition of anodized titanium dioxide nanotubes loaded with Pt and Pd. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 5, 43–49. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2023-150-5-43-49>
- Manzoor, S., Ashraf, M. W., Tayyaba, S., Tariq, M. I., & Hossain, M. K. (2022). Recent progress of fabrication, characterization, and applications of anodic aluminum oxide (AAO) Membrane: A Review. *CMES – Computer Modeling in Engineering & Sciences*, 135, 1007–1052. <https://doi.org/10.32604/cmescs.2022.022093>
- Nematov, D. (2024). Titanium dioxide and photocatalysis: a detailed overview of the synthesis, applications, challenges, advances and prospects for sustainable development. *Journal of Modern Green Energy*, 3, 6. <https://doi.org/10.53964/jmge.2024006>
- Ozkar, S. (2009). Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis. *Applied Surface Science*, 256, 1272–1277. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.036>
- Quiroz, H. P., Quintero, F., Arias, P. J., Dussan, A., & Zea, H. R. (2015). Effect of fluoride and water content on the growth of TiO₂ nanotubes synthesized via ethylene glycol with voltage changes during anodizing process. *Journal of Physics: Conference Series*, 614, 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/614/1/012001>
- Suhan, M. B. K., Al-Mamun, M. R., Farzana, N., Aishee, S. M., Islam, M. S., Marwani, H. M., Hasan, M. M., Asiri, A. M., Rahman, M. M., Islam, A., & Awual, M. R. (2023). Sustainable pollutant removal and wastewater remediation using TiO₂-based nanocomposites: A critical review. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 36, 101050. <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2023.101050>

Tasic, G. S., Miljanic, S. S., Kaninski, M. P. M., Saponjic, D. P., & Nikolic, V. M. (2009). Non-noble metal catalyst for a future Pt free PEMFC. *Electrochemistry Communications*, 11, 2097–2100. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.09.003>

Usoltsev, O., Stoian, D., Skorynina, A., Kozyr, E., Njoroge, P. N., Pellegrini, R., Groppo, E., van Bokhoven, J. A., & Bugaev, A. (2024). Restructuring of Palladium nanoparticles during oxidation by molecular oxygen. *Nano Micro Small*, 20, 2401184. <https://doi.org/10.1002/sml.202401184>

Wang, Y., Zhang, Y., Zhu, X., Liu, Y., & Wu, Z. (2022). Fluorine-induced oxygen vacancies on TiO₂ nanosheets for photocatalytic indoor VOCs degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 316, 121610. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121610>

Wang, T., Chutia, A., Brett, D. J. L., Shearing, P. R., He, G., Chai, G., & Parkin, I. P. (2021). Palladium alloys used as electrocatalysts for the oxygen

reduction reaction. *Energy & Environmental Science*, 14, 2639–2669. <https://doi.org/10.1039/D0EE03915B>

Zhu, L., Lu, Q., Lv, L., Wang, Y., Hu, Y., Deng, Z., Lou, Z., Hou, Y., & Teng, F. (2017). Ligand-free rutile and anatase TiO₂ nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells. *RSC Advances*, 7, 20084–20092. <https://doi.org/10.1039/C7RA00134G>

Zielinska-Jurek, A., & Hupka, J. (2013). Preparation and characterization of Pt/Pd-modified titanium dioxide nanoparticles for visible light irradiation. *Catalysis Today*, 230, 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.045>

Отримано редакцією журналу / Received: 19.09.25

Прорецензовано / Revised: 06.10.25

Схвалено до друку / Accepted: 13.10.25

Dmytro KOVTUNOV¹, PhD Student
e-mail: adv4nt4ge@gmail.com

Serhii CHERNYKH¹, PhD Student
e-mail: safemail0@tutanota.com

Valentina KNYSH¹, Doctoral Student, PhD, Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0003-3024-3372
e-mail: valentina.a.knysh@gmail.com

Olesia SHMYCHKOVA¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0001-9490-9706
e-mail: o_shmychkova@ukr.net

Tatiana LUK'YANENKO¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0001-9272-0301
e-mail: tluk@ukr.net

Alexander VELICHENKO¹, DSc (Chem.), Prof.
ORCID ID: 0000-0003-1076-9991
e-mail: velichenko@ukr.net

¹Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine

SYNTHESIS AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF TiO₂-Pt/Pd ELECTROCATALYSTS

Background. This study is focused on the development and comprehensive characterization of novel composite electrocatalytic materials based on porous titanium dioxide modified with Pt and Pd. The primary objective was to create highly efficient and stable systems for electrocatalytic applications, particularly for reactions involving high anodic potentials, such as the oxygen evolution reaction.

Methods. The porous TiO₂ matrix was synthesized using a two-step anodization process of titanium foil in ethylene glycol-based electrolytes containing ammonium fluoride / phosphoric acid, followed by electrochemical reduction in a perchloric acid solution. This method allowed for precise control over the morphology and specific surface area of the resulting oxide layer. Modification with noble metals was achieved through galvanic deposition of Pt and/or Pd from appropriate plating baths, with subsequent thermal treatment at 500 °C in an air atmosphere. This crucial annealing step facilitated the formation of the final composite structure by promoting surface layer oxidation and the encapsulation of metal particles within the titanium oxide matrix. The morphology, elemental composition, and phase structure of the synthesized composites were investigated using scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and powder X-ray diffraction.

Results. The analyses confirmed the formation of a developed porous microstructure with a uniform distribution of Pt and Pd nanoclusters. The phase composition was predominantly anatase, with the presence of metallic Pt and Pd, as well as palladium oxide. The electrochemical properties were evaluated through quasi-stationary voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy in a 1 M HClO₄ solution. The materials exhibited semiconductor behavior of the n-type with a high charge carrier concentration, as determined by Mott-Schottky analysis. The TiO₂-Pt composite demonstrated the highest activity in the OER, characterized by a Tafel slope of 122 mV/dec. The bimetallic system, while showing a higher Tafel slope (172 mV/dec) indicative of a more complex reaction mechanism influenced by the semiconductor properties of the substrate, displayed exceptional operational stability. It retained its catalytic activity and structural integrity for over 215 hours under severe testing conditions (0.5 A, 1 M HClO₄), significantly outperforming the unstable Pd-only modified electrode.

Conclusions. The research establishes a correlation between the synthesis conditions, the structural characteristics of the composites, and their functional electrocatalytic properties. The developed composites show significant promise for use as durable anode materials in various electrochemical processes, including oxygen evolution, and serve as a foundational template for further development of advanced (photo)electrocatalysts. The proposed synthesis strategy offers a viable route for creating efficient electrocatalysts with reduced noble metal content.

Keywords: titanium suboxide, encapsulation, noble metals, oxygen evolution reaction, semiconductor properties.

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

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

УДК 546.185

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).14](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).14)

Ірина ОШТУК, студ.

ORCID ID: 0009-0007-1851-1107

e-mail: iryanetcipor@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

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

ORCID ID: 0000-0001-9738-9689

e-mail: n.strutynska@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

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

ORCID ID: 0000-0003-2684-9806

e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

НАТРІЄВМІСНІ БОРАТО-ФОСФАТНІ СТЕКЛА: СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ

Вступ. Борато-фосфатні стекла з унікальними властивостями широко досліджуються як матеріали для біомедичних цілей. Регулювання співвідношення склотвірних компонентів та введення додаткових допантів може бути успішними підходами для впливу на їхні функціональні властивості, зокрема й особливості їх розчинення під час застосування в біосистемах.

Метою роботи є синтез борато-фосфатних стеклок у натрієвмісній системі, їхня характеристика та дослідження характеру розчинення в модельному розчині для оцінювання перспектив використання у клінічній практиці.

Методи. Стекла синтезовані методом високотемпературного плавлення шихти заданого складу з подальшим їхнім швидким заморожуванням, охарактеризовані методами рентгенівської дифракції, ІЧ-спектроскопії й оцінено їх вплив на значення рН модельного розчину (рН = 7,45, і температури 37 °С) залежно від складу.

Результати. Методом рентгенівської дифракції підтверджено їхній аморфний характер, а ІЧ-спектроскопії встановлено вплив боратної компоненти та натрію на деполімеризацію фосфатного ланцюгу зі стабілізацією дифосфатних фрагментів у натрій збагаченому розрізі (мольне співвідношення $\text{Na}_2\text{O}/(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3) = 60 : 40$). Показано, що використання стеклок із варіюваним хімічним складом: вміст основної компоненти та співвідношення $\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$ може забезпечувати локальне регулювання рН середовища від значень 5,5 до 9,8, що є важливим у разі їхнього використання як компонентів носіїв фармпрепаратів, вивільнення яких регулюється зміною рН.

Висновки. Оптимізовані умови одержання натрієвмісних борато-фосфатних стеклок, а також результати їх *in vitro* тестування в модельному розчині можуть використовуватись у розробках матеріалів медичного призначення.

Ключові слова: борато-фосфатні стекла; високотемпературне плавлення; розчинення в модельному розчині; рентгенівська дифракція; ІЧ-спектроскопія.

Вступ

Матеріали для медичного застосування в інженерії кісткової тканини є нині особливо необхідними. Серед них перспективними є не лише кераміки, але й біостекла (Krishan et al., 2024; Gómez-Cerezo et al., 2025; Rahaman, 2014). Останні також представляють інтерес у лікуванні пошкоджень шкіри, що з часом прогресували від простих ватних пов'язок до вдосконалених замінників шкіри, що містять клітини та фактори росту. Завдяки біоактивності, біосумісності та здатності зв'язуватися з м'якими тканинами біостекла стимулюють регенерацію тканин (Mehrabi et al., 2020; Rahaman et al., 2011). До того ж, біоактивні стекла є ефективним засобом, адже сприяють ангиогенезу й запобігають інфекціям. Також на відміну від традиційних антимікробних засобів їхня цитотоксичність набагато менша.

Для застосувань у тканинній інженерії бажаними є біодеградовані й нецитотоксичні матеріали, оскільки з часом вони замінюються природною тканиною. Серед різних видів біоактивних стеклок під ці параметри потрапляють фосфатні стекла з додаванням B_2O_3 . З погляду структури, фосфатні стекла мають менш міцну сітку, що сприяє вищій швидкості розчинення порівняно з силікатними. А швидкість їхнього розчинення можна регулювати, варіюючи склад стеклок (Silva et al., 2022; Neel et al., 2009).

Метою роботи був синтез борато-фосфатних стеклок різного складу у натрієвмісній системі й дослідження впливу їхнього складу на будову й активність у модельному

розчині для оцінювання перспектив їх використання в розробках матеріалів медичного призначення.

Методи

Синтез борато-фосфатних стеклок загального мольного складу $y\text{P}_2\text{O}_5\text{-}z\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 40\text{--}60$ мол%; $y/z = 1/2; 1/1; 2/1$) здійснено методом високотемпературного плавлення стехіометричної шихти за температури 1000 °С з подальшим різким охолодженням. Як вихідні компоненти використовували: NaPO_3 , H_3BO_3 та Na_2CO_3 . Методика експерименту передбачала ретельне перетирання розрахованих кількостей вихідних речовин у агатовій ступці з подальшим внесенням шихти у платиновому тиглі у піч нагріту до 1000 °С. Розплав витримували в ізотермічних умовах протягом 25–30 хв для досягнення гомогенності та виливали на мідний лист для швидкого охолодження. Методи рентгенівської дифракції та ІЧ-спектроскопії використані для характеристики синтезованих стеклок.

Дифрактограми записано з використанням порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$; у діапазоні $2\theta = 5,0\text{--}50,0^\circ$).

Інфрачервоні спектри зареєстровані на спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX для стеклок, запресованих у таблетки з KBr у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Вплив зразків різного хімічного складу на значення рН модельного розчину досліджувався шляхом замірів рН через певні проміжки часу. Наважки стеклок (0,15 г) подрібнювали, поміщали у пробірки й додавали 15 мл

модельного розчину зі значенням $pH = 7,45$, що містив хлориди та фосфати натрію й калію. Зразки витримували в термостаті за температури 37°C протягом 24 год. Заміри pH проводилися через 30 хв, 1, 2 і 24 год.

Результати

Синтез стекол складу $yP_2O_5-zB_2O_3-xNa_2O$ здійснено у трьох розрізах мольного співвідношення $Na_2O/(P_2O_5+B_2O_3) = 40 : 60, 50 : 50$ та $60 : 40$, із різним співвідношенням склотвірних компонентів $y/z = 1:2; 1:1; 2:1$ у кожному розрізі. Методом рентгенівської дифракції на порошках для синтезованих стекол підтверджено аморфну природу, що є характерним для стекол. Рентгенограми для всіх стекол є подібними і не містять рефлексів кристалічних фаз. До прикладу, на рис. 1 наведено дифрактограму скла складу $25P_2O_5-25B_2O_3-50Na_2O$.

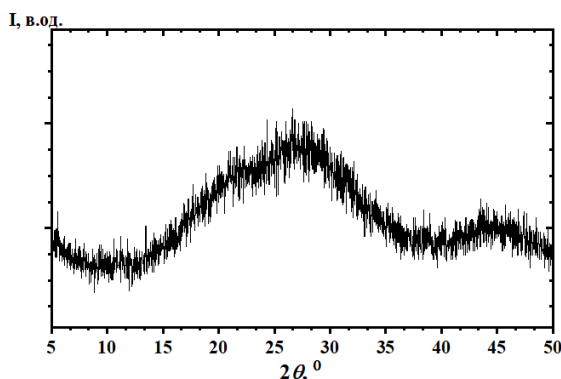


Рис. 1. Рентгенограма скла складу $25P_2O_5-25B_2O_3-50Na_2O$

Метод ІЧ-спектроскопії використовувався для аналізу особливостей будови, а саме – зв'язування фосфатних і боратних структурних одиниць у сітці. ІЧ-спектри

наведено на рис. 2. Для стекол у кислій ділянці $Na_2O/(P_2O_5+B_2O_3) = 40 : 60$ у ІЧ спектрах характерним є присутність уширених коливальних смуг поблизу $1200-1250\text{ см}^{-1}$, 1000 см^{-1} та 760 см^{-1} (рис. 2, а). Смугою близько 1250 см^{-1} віднесено до асиметричних валентних коливань $\nu_{as}(PO_2)$ немісткових атомів кисню у фосфатному ланцюгу. Варто зазначити, що положення максимуму цієї смуги зміщується до 1205 см^{-1} із підвищенням вмісту борату у складі скла, а також додатково з'являється смуга близько 1400 см^{-1} (рис. 2, а, криві 2 і 3), що корелює із формуванням змішаних фосфато-боратних фрагментів. Широка смуга близько 1030 см^{-1} належить симетричним валентним коливанням $\nu_s(PO_2)$ (рис. 2, а). Коливальні моди з максимумом за 760 см^{-1} віднесено до симетричних валентних коливань $\nu_s(P-O-P)$ місткових атомів кисню, положення якої зміщується до 705 см^{-1} по мірі підвищення вмісту борату у складі скла (рис. 2, а, криві 2 та 3). Підвищення вмісту основної компоненти для розрізу $Na_2O/(P_2O_5+B_2O_3) = 50 : 50$ також відображається в загальному вигляді ІЧ-спектрів (рис. 2, б). Більш вузкою стає смуга валентних симетричних коливань $\nu_s(PO_2)$ з максимумом близько 1000 см^{-1} , що зміщується до 950 см^{-1} із підвищенням вмісту борату у склі складу $14P_2O_5-26B_2O_3-50Na_2O$ (рис. 2, б, крива 3). Особливістю спектрів стекол у лужному розрізі $Na_2O/(P_2O_5+B_2O_3) = 60 : 40$ є підвищення інтенсивності смуги з максимумом близько 730 см^{-1} , що віднесено до симетричних валентних коливань $\nu_s(P-O-P)$ і вказує на вплив натрію в розплаві зі стабілізацією деполімеризованих фрагментів фосфатної сітки. Таким чином одержані результати вказують на вплив боратної компоненти та натрію на формування фосфато-боратної сітки, що в подальшому матиме значний вплив на стійкість функціоналізованих стекол.

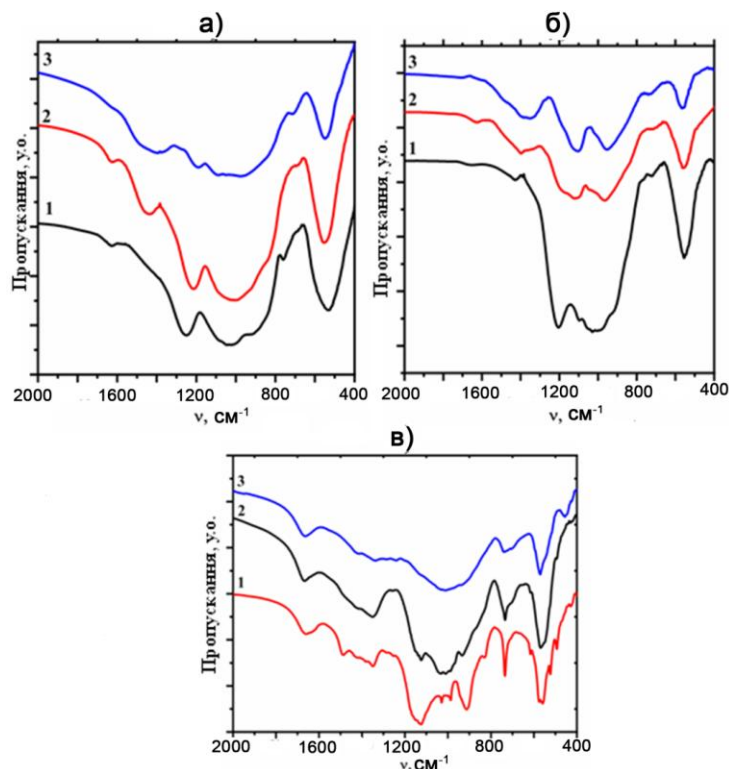


Рис. 2. ІЧ-спектри синтезованих борофосфатних стекол різного складу $yP_2O_5-zB_2O_3-xNa_2O$ ($x = 40$ (а), 50 (б) і 60 (в) мол%; $y/z = 2/1$ (крива 1); $1/1$ (крива 2) і $1/2$ (крива 3))

Дослідження впливу синтезованих стекел різного складу на значення pH модельного розчину виявило можливості регулювання pH, як помірне пониження так і підвищення через зміну вмісту Na_2O від 40 до 60 мол% (рис. 3). Встановлено, що в кислому розрізі (мольне співвідношення $\text{Na}_2\text{O}/(\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3) = 40:60$) можливим є підтримка pH постійним для скла з підвищеним вмістом боратної компоненти $\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3=1/2$, тоді як зростання кількості фосфатної компоненти забезпечує пролонговане пониження pH до 6,5 (за мольного співвідношення $\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3=1/1$) або 5,5 (мольне співвідношення $\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3=2/1$) через 24 год. Підвищення вмісту Na_2O до мольного співвідношення $\text{Na}_2\text{O}/(\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3) = 50:50$ і однакових кількостях фосфатної і боратної компоненти дозволяє незначно зменшити pH через 30 хв ($\text{pH} = 7,3$) з подальшою стабілізацією в подальші 3 год і незначним підвищенням через 20 год (рис. 3). Підвищення вмісту

борату ($\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3=1/2$) у розрізі $\text{Na}_2\text{O}/(\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3) = 50 : 50$ забезпечує зростання pH до 8,7, що залишається практично незмінним упродовж наступних 24 год. Такий самий вплив спостерігається з одночасним підвищенням вмісту Na_2O ($\text{Na}_2\text{O}/(\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3) = 60 : 40$) і P_2O_5 ($\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3=2/1$) у складі скла (рис. 3). Найбільше підвищення pH до 9,5 уже через 30 хв зафіксовано під час внесення скла складу $20\text{P}_2\text{O}_5-20\text{B}_2\text{O}_3-60\text{Na}_2\text{O}$, що поступово зростає до 9,7 за 24 год. Можливості локального регулювання pH через зміну складу вихідного скла є особливо важливими при розробках матеріалів-носіїв лікарських препаратів, контрольоване вивільнення яких регулюється кислотністю середовища у вузькому проміжку значень pH. Зокрема, для композитів гідроксиапатиту з Fe_3O_4 показано, що швидкість вивільнення доксирубіцину при pH 5,8 є вищою (1,39 мкг/мл), ніж за 7,4 (0,89 мкг/мл) (Gu et al., 2014).

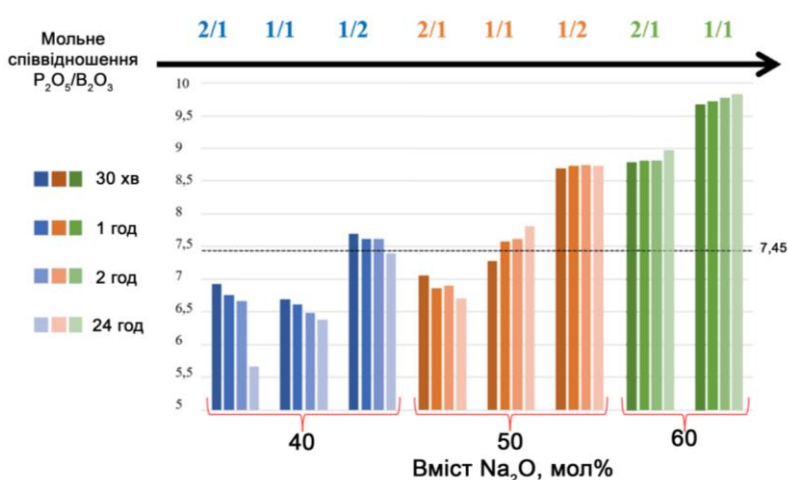


Рис. 3. Зміна pH модельного розчину під час внесення синтезованих борато-фосфатних стекел різного складу $\text{yP}_2\text{O}_5\text{-zB}_2\text{O}_3\text{-xNa}_2\text{O}$ за температури 37 °C через 30 хв, 1, 2 і 24 год

Дискусія і висновки

Отже, синтезовано стекла загального складу $\text{yP}_2\text{O}_5\text{-zB}_2\text{O}_3\text{-xNa}_2\text{O}$ у трьох розрізах мольного співвідношення $\text{Na}_2\text{O}/(\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3) = 40 : 60$, $50 : 50$ та $60 : 40$, із різним співвідношенням склотвірних компонентів $y/z = 1:2$; $1:1$; $2:1$ у кожному розрізі. Методом рентгеновської дифракції підтверджено їхню аморфність, а ІЧ-спектроскопії вплив співвідношення основної та кислотних компонентів на формування різних структурних фрагментів у фосфато-боратній сітці. Тестування *in vitro* в модельному розчині за $\text{pH} = 7,45$ і температури 37 °C виявило можливості зміни pH від 5,5 до 9,0, що є важливим для контрольованого вивільнення фармпрепаратів у разі їхнього використання як компонентів носіїв лікарських препаратів.

Внесок авторів: Наталія Струтинська – концептуалізація, методологія, написання; Ірина Оштук – синтез зразків, дослідження їхньої розчинності в модельному розчині й інтерпретація ІЧ-спектрів; Микола Слободяник – написання (перегляд і редагування).

Джерела фінансування. Цю роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України [номер гранту 0125U001099].

Список використаних джерел

Gómez-Cerezo, N., Lozano, D., Salinas, A. J., & Vallet-Regí M. (2025). Mesoporous Bioactive Glasses: A Powerful Tool in Tissue Engineering and Drug Delivery. *Adv. Healthcare Mater.* e02201. <https://doi.org/10.1002/adhm.202502201>

Gu, L., He, X., & Wu, Z., (2014). Mesoporous Fe_3O_4 /hydroxyapatite composite for targeted drug delivery, *Mater. Res. Bull.*, 59, 65–68. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.06.018>

Krishnan, L., Chakrabarty, P., Govarthanan, K., Rao, S., & Santra, T. S. (2024). Bioglass and nano bioglass: A next-generation biomaterial for therapeutic and regenerative medicine applications. *Intern. J. Biol. Macromol.* 277, 133073. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133073>

Mehrabi, T., Mesgar, A. S., & Mohammadi, Z. (2020). Bioactive Glasses: A Promising Therapeutic Ion Release Strategy for Enhancing Wound Healing. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 6, 10, 5399–5430. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsbomaterials.0c00528>

Neel, A., E. A., Pickup, D. M., Valappil, S. P., Newport, R. J., & Knowles, J. C. (2009). Bioactive functional materials: a perspective on phosphate-based glasses. *J. Mater. Chem.*, 19(6), 690–701. <https://doi.org/10.1039/B810675D>

Rahman, M. N., Day, D. E., Bal, B. S., Fu, Q., Jung, S. B., Bonewald, L. F., & Tomsia, A. P. (2011). Bioactive glass in tissue engineering. *Acta Biomaterialia*. 7, 6, 2355–2373. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.016>

Rahman, M. N. (2014). Bioactive ceramics and glasses for tissue engineering, *Tissue Engineering Using Ceramics and Polymers (Second Edition)*, Woodhead Publishing, 67–114. <https://doi.org/10.1533/9780857097163.1.67>

Silva, M. D. C. R. D., Bertuol, D. A., & Lopes, P. P. (2022). Characterization and potential applications of new boron-phosphate glass in the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ system. *Cerâmica*, 68(385), 114–119. <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683853241>

References

Gómez-Cerezo, N., Lozano, D., Salinas, A.J., & Vallet-Regí M. (2025). Mesoporous Bioactive Glasses: A Powerful Tool in Tissue Engineering and Drug Delivery. *Adv. Healthcare Mater.* e02201. <https://doi.org/10.1002/adhm.202502201>

Gu, L., He, X., & Wu, Z., (2014). Mesoporous Fe_3O_4 /hydroxyapatite composite for targeted drug delivery, *Mater. Res. Bull.*, 59, 65–68. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.06.018>

Krishnan, L., Chakrabarty, P., Govarthanan, K., Rao, S., & Santra, T. S. (2024). Bioglass and nano bioglass: A next-generation biomaterial for therapeutic and regenerative medicine applications. *Intern. J. Biol. Macromol.* 277, 133073. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133073>

Mehrabi, T., Mesgar, A. S., & Mohammadi, Z. (2020). Bioactive Glasses: A Promising Therapeutic Ion Release Strategy for Enhancing Wound Healing. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 6, 10, 5399–5430. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsbomaterials.0c00528>

Neel, A., E. A., Pickup, D. M., Valappil, S. P., Newport, R. J., & Knowles, J. C. (2009). Bioactive functional materials: a perspective on phosphate-based glasses. *J. Mater. Chem.*, 19(6), 690–701. <https://doi.org/10.1039/B810675D>

Rahaman, M.N., Day, D.E., Bal, B. S., Fu, Q., Jung, S. B., Bonewald, L. F., & Tomsia, A.P. (2011). Bioactive glass in tissue engineering. *Acta Biomaterialia*. 7, 6, 2355–2373. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.016>

Rahaman, M. N. (2014). Bioactive ceramics and glasses for tissue engineering, *Tissue Engineering Using Ceramics and Polymers (Second Edition)*, Woodhead Publishing, 67–114. <https://doi.org/10.1533/9780857097163.1.67>

Silva, M. D. C. R. D., Bertuol, D. A., & Lopes, P. P. (2022). Characterization and potential applications of new boron-phosphate glass in the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ system. *Cerâmica*, 68(385), 114–119. <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683853241>

Отримано редакцією журналу / Received: 17.09.25
Прорецензовано / Revised: 10.10.25
Схвалено до друку / Accepted: 14.10.25

Iryna OSHTUK, Student

ORCID ID: 0009-0007-1851-1107

e-mail: irynanetcipor@gmail.com

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Nataliia STRUTYNSKA, DSc (Chem.), Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0001-9738-9689

e-mail: n.strutynska@knu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Mykola SLOBODYYANIK, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine

ORCID ID: 0000-0003-2684-9806

e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SODIUM-CONTAINING BORON-PHOSPHATE GLASSES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Background. Boron-phosphate glasses with unique properties are widely investigated for medical applications. Regulation of molar ratios of glass-formation components and doping with other ions can be useful approaches for influence on functional properties including of dissolution process at using in the biosystems.

The purpose of the work is synthesis of boron-phosphate glasses in sodium-containing systems, their characterization and investigation of dissolution character in model solution for evaluation of their application perspective in clinical practice.

Methods. The high-temperature melting of stoichiometric mixture with necessary composition with further fast cooling method was used for synthesis of glasses. Methods of powder X-ray diffraction and IR spectroscopy were used for characterization of glasses as well as their influence on pH of model solution (pH = 7,45, temperature 37 °C) depending on their composition was also evaluated.

Results. X-ray diffraction results confirmed their amorphous nature, while FTIR spectroscopy established the influence of the borate component and sodium on the depolymerization of the phosphate chain with stabilization of diphosphate fragments in a sodium-enriched section with a molar ratio of $\text{Na}_2\text{O}/(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3) = 60 : 40$. It has been shown that the use of glasses with a variable chemical composition: the content of the main component and the $\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$ ratio can provide local regulation of the pH of the environment from 5,5 to 9,8, which is important when using them as components of drug carriers, the release of which is regulated by a change in pH.

Conclusions. Optimized conditions for obtaining sodium-containing boron-phosphate glasses, as well as the results of their *in vitro* testing in a model solution, can be used in the development of materials for medical purposes.

Keywords: boron-phosphate glasses, high-temperature melting method, dissolution in model solution, X-ray powder diffraction, FTIR spectroscopy.

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

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

Наукове видання



ВІСНИК

КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ХІМІЯ

Випуск 1(60)

Редактор О. Грицаюк

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

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

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



Формат 60x84¹⁸. Обл.-вид. арк. 14,38. Ум. друк. арк. 11,63. Наклад 300. Зам. № 225-11583.
Гарнітура Arial. Папір офсетний. Друк офсетний. Вид. № X1.
Підписано до друку 25.12.25

Видавець і виготовлювач
ВПЦ "Київський університет"
Б-р Тараса Шевченка, 14, м. Київ, 01601, Україна
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 58; (38044) 239 31 28
e-mail: vpc@knu.ua; vpc_div.chief@univ.net.ua; redaktor@univ.net.ua
http: vpc.knu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02