

УДК 54(051)

Викладено дані про особливості отримання, будови, властивостей і застосування нових неорганічних й органічних сполук та закономірності сорбційних взаємодій в аналітичній хімії.
Для викладачів, наукових співробітників, аспірантів і студентів.

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

Для преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и студентов.

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

For lectures, scientists, aspirants and students.

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

В.М. Кокозей, д-р хім. наук, проф.

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

Адреса редколегії

Хімічний факультет, вул. Л. Толстого, 12, Київ, Україна, 01030
☎ (38 044) 239 33 11

Затверджено

Вченою радою хімічного факультету
22.02.17 (протокол № 6)

Атестовано

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

Зареєстровано

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

Засновник та видавець

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

Адреса видавця

ВПЦ "Київський університет" (кімн. 43),
6-р Т. Шевченка, 14, Київ, Україна, 01601
☎ (38044) 239 32 22; факс 239 31 28



ЗМІСТ

Коноваленко А., Шабликін О., Іщенко В., Хилія В. Нові 3-гетарилзаміщені ізокумарини.....	6
Шабликін О., Козловська Х., Кузів С., Іщенко В., Хилія В. 2-(Гет)арил-3-(2-алкоксифеніл)акрилонітрили та їх похідні.....	9
Шокол Т., Несторак І., Воловенко Ю., Хилія В. Синтез нової гетероциклічної системи 12Н-хромено[3',2':3,4]піроло[1,2-а]піримідин-12-ону.....	13
Потіха Л., Ковтуненко В., Шелепюк А. Електрофільне заміщення в солях 6,8-діарил-1Н-імідазо[1,2-а]піридинію.....	16
Похила Б., Горбуленко Н., Хилія В. Реалії бромовання 2,4-дигідроксиацетофенону та його похідних.....	19
Буханько В., Войтенко З., Лакруа П.Г., Мальфан І. Рутеній-нітрозильні комплекси з терпіридиновими лігандами як донори нітроген (II) оксиду.....	22
Левков І., Єгорова Т., Войтенко З. Синтез похідних 1-аміно-2-оксиалкілізоіндолу та їх взаємодія з N-фенілмалеїнімідом.....	26
Сліпець А., Войтенко Т., Неділько С., Чукова О., Неділько С., Шафорост Ю. Синтез, структура та властивості частково заміщених (La,Ca)VO ₄ : Eu ³⁺ , Er ³⁺	29
Дзязько О., Неділько С., Куліченко В. Металічна провідність в складних нікелатах лантану.....	32
Корбут І., Неділько С., Войтенко Т., Зеленько М., Наумова Д. ВТНП купрати Ti _{2-x} Bi _x Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _y	36
Пилипенко А., Фесич І., Неділько С., Дзязько О. Золь-гель синтез та електрична провідність твердих розчинів LaBa _{6-x} Cu ₇ O _y (0≤x≤2).....	39
Трохименко А., Запорожець О., Трохименко О. Іодиметричне визначення сульфурвмісних органічних відновників у кислому й нейтральному середовищах.....	42
Дорошук В., Макуха О., Мандзюк Є., Маценко І. Мицелярно-екстракційне концентрування амлодипіну з біологічних рідин для ВЕРХ МС/МС визначення.....	47
Грищенко Л., Вакалюк А., Бєда О., Діюк В., Місчанчук О., Радкевіч В. Модифікування вуглецевого волокна Cl-, Br- і S-вмісними функціональними групами.....	51
Федоренко Г., Олексенко Л., Максимович Н. Каталітична активність в окисненні метану сенсорних наноматеріалів Pd/SnO ₂	57
Арінархова Г., Матушко І., Олексенко Л., Максимович Н., Ручко В. Чутливість до H ₂ сенсорів на основі наноматеріалів SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ з добавками церію.....	60
Іщенко О., Жлуденко М., Бєда О., Дяченко А., Гайдай С. Вплив способу одержання Co-Ni/Al ₂ O ₃ систем на їх каталітичну активність у реакції метанування CO ₂	64
Головата Н., Котова Н., Усенко Н. Моделювання термодинамічних властивостей розплавів в системах Cu-Lu та Fe-Lu.....	69
Харченко О., Смокал В., Гетя Д., Крупка О., Колендо О. Синтез полімерів метакрилового ряду з стирилхіноліновим фрагментом.....	72
Іщенко В. БАБИЧЕВ Федір Семенович (до 100-річчя з дня народження).....	76

СОДЕРЖАНИЕ

Коноваленко А., Шаблыкина О., Ищенко В., Хиля В. Новые 3-гетарилзамещенные изокумарины	6
Шаблыкина О., Козловская Х., Кузив С., Ищенко В., Хиля В. 2-(Гет)арил-3-(2-алкоксифенил)акрилонитрилы и их производные.....	9
Шокол Т., Несторак И., Воловенко Ю., Хиля В. Синтез новой гетероциклической системы 12Н-хромено[3',2':3,4]пирроло[1,2-а]пиримидин-12-она	13
Потиха Л., Ковтуненко В., Шелепюк А. Электрофильное замещение в солях 6,8-диарил-1Н-имидазо[1,2-а]пиридиния.....	16
Похла Б., Горбуленко Н., Хиля В. Реалии бромирования 2,4-дигидроксиацетофенона и его производных	19
Буханько В., Войтенко З., Лакруа П., Мальфан И. Рутений-нитрозильные комплексы с терпиридиновыми лигандами в качестве доноров оксида азота (II).....	22
Левков И., Егорова Т., Войтенко З. Синтез производных 1-амино-2-оксиалкилизиндола и их взаимодействие с N-фенилмалеинимидом	26
Слепец А., Войтенко Т., Недилько С., Чукова О., Недилько С., Шафорост Ю. Синтез, структура и свойства частично замещенных (La,Ca)VO ₄ : Eu ³⁺ , Er ³⁺	29
Дзязько А., Недилько С., Куличенко В. Металлическая проводимость в сложных никелатах лантана	32
Корбут И., Недилько С., Войтенко Т., Зеленко Н., Наумова Д. ВТСП купраты Tl _{2-x} Bi _x Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _y	36
Пилипенко А., Фесич И., Недилько С., Дзязько А. Золь-гель синтез и электрическая проводимость твердых растворов LaBa _{6-x} Cu ₇ O _y (0 ≤ x ≤ 2).....	39
Трохименко А., Запорожец О., Трохименко О. Иодометрическое определение серасодержащих органических восстановителей в кислой и нейтральной средах.....	42
Дорошук В., Макуха О., Мандзюк Е., Маценко И. Мицеллярно-экстракционное концентрирование амлодипина из биологических жидкостей для ВЭЖХ-МС/МС определения	47
Грищенко Л., Вакалюк А., Беда А., Дюк В., Мисчанчук А., Радкевич В. Модифицирование углеродного волокна Cl-, Br- и S-содержащими функциональными группами	51
Федоренко Г., Олексенко Л., Максимович Н. Каталитическая активность в окислении метана сенсорных наноматериалов Pd/SnO ₂	57
Аринархова А., Матушко И., Олексенко Л., Максимович Н., Ручко В. Чувствительность к H ₂ сенсоров на основе наноматериалов SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ с добавками церия	60
Ищенко Е., Жлуденко Н., Беда А., Дяченко А., Гайдай С. Влияние способа получения Co-Ni/Al ₂ O ₃ систем на их каталитическую активность в реакции метанирования CO ₂	64
Головатая Н., Котова Н., Усенко Н. Моделирование термодинамических свойств расплавов в системах Cu-Lu та Fe-Lu	69
Харченко О., Смокал В., Гетя Д., Крупка О., Колендо А. Синтез полимеров метакрилового ряда с стирилхинолиновым фрагментом.....	72
Ищенко В. БАБИЧЕВ Федор Семенович (к 100-летию со дня рождения).....	76

CONTENTS

Konovalenko A., Shablykina O., Ishchenko V., Khilya V. New 3-hetarylisocoumarins	6
Shablykina O., Kozlovska K., Kuziv S., Ishchenko V., Khilya V. 3-(Het)aryl-3-(2 alkoxyphenyl)acrylonitriles and their derivatives	9
Shokol T., Nestorak I., Volovenko Yu., Khilya V. Synthesis of the novel heterocyclic system 12 <i>H</i> -chromeno[3',2':3,4]pyrrolo[1,2- <i>a</i>]pyrimidin-12-one	13
Potikha L., Kovtunencko V., Shelepyuk A. Electrophilic substitution in 6,8-diaryl-1 <i>H</i> -imidazo[1,2- <i>a</i>]pyridinium salts.....	16
Pokhyla B., Gorbulenko N., Khilya V. Bromination realities of 2,4-dihydroxyacetophenone and its derivatives	19
Bukhanko V., Voitenko Z., Lacroix P., Malfant I. Ruthenium-nitrosyl complexes with terpyridine ligands as (NO)-donors.....	22
Levkov I., Yegorova T., Voitenko Z. Synthesis of 1-amino-2-oxoalkylisoindole derivatives and their reaction with <i>N</i> -phenylmaleimide.....	26
Slepets A., Voitenko T., Nedilko S., Chukova O., Nedilko S., Shaforost Y. Synthesis, structure and properties of partly substituted of (La,Ca)VO ₄ : Eu ³⁺ , Er ³⁺	29
Dzyazko O., Nedilko S., Kulichenko V. Metallic conductivity in complex lanthanum nickelates	32
Korbut I., Nedilko S., Voitenko T., Zelenko M., Naumova D. HTSC cuprates Ti _{2-x} Bi _x Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _y	36
Pilipenko A., Fesych I., Nedilko S., Dzyazko A. Sol-gel synthesis and electrical conductivity of solid solutions LaBa _{6-x} Cu ₇ O _y (0 ≤ <i>x</i> ≤ 2)	39
Trohimenko A., Zaporozhets O., Trohimenko O. Iodimetric determination of sulfur-containing organic reductants in acidic and neutral media	42
Doroschuk V., Makukha O., Mandzyuk Ye., Matsenko I. Cloud point preconcentration of amlodipine from biological liquids for HPLC-MS/MS determination.....	47
Grishchenko L., Vakaliuk A., Byeda O., Diyuk V., Mischanchuk O., Radkevich V. Modification of carbon fiber with Cl-, Br- and S-containing functional groups.....	51
Fedorenko G., Oleksenko L., Maksymovych N. Catalytic activity of sensor nanomaterials based on Pd/SnO ₂ in methan oxidation reaction	57
Arinarkhova G., Matushko I., Oleksenko L., Maksymovych N., Ruchko V. Sensitivity to H ₂ of sensors based on SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ nanomaterials with cerium additives	60
Ishchenko O., Zludenko N., Byeda A., Dyachenko A., Gaidai S. The influence of Co-Ni/Al ₂ O ₃ systems synthesis method on their catalytic activity in the reaction of CO ₂ methanation	64
Golovata N., Kotova N., Usenko N. Model calculations of thermodynamic properties of liquid alloys in Cu–Lu and Fe–Lu systems	69
Kharchenko O., Smokal V., Getya D., Krupka O., Kolendo A. Syntheses methacrylic polymers with styrylquinoline fragment	72
Ishchenko V. BABICHEV F.S. (to the 100th anniversary of the birth)	76

НОВІ 3-ГЕТАРИЛЗАМІЩЕНІ ІЗОКУМАРИНИ

Досліджено поведінку 3-(α -бромацетил)ізокумарину (3-(2-бромацетил)-1H-ізохромен-1-ону) в реакціях з заміщеними 2-амінопіридинами, о-фенілєндіаминами та 2-амінотіазолом. Синтезовано нові ізокумарини з імідазо[1,2-а]піридиновими, хіноксаліновими, а також імідазо[2,1-b]тіазольним замісниками у 3-му положенні.

Ключові слова: 3-ацетил-1H-ізохромен-1-он, 3-(2-бромацетил)-1H-ізохромен-1-он, 3-гетарил-1H-ізохромен-1-они, гетероциклізація.

Вступ. 3-Гетарилізокумарини (1H-ізохромен-1-они) – вельми цікавий та перспективний клас гетероциклічних сполук, не лише з точки зору пошуку нових речовин з практично корисними властивостями, але й як об'єкт подальших досліджень хімічних перетворень ізокумаринового циклу [1]. Однак поки що ця група речовин нечисельна та малодосліджена, особливо порівняно із іншими бензопіроновими похідними [2, 3].

Серед кількох, описаних в літературі підходів до синтезу 3-гетарилізокумаринів, переважають методи, що базуються на використанні (о-галогенарил)естерів та кетонів і їх каталітично промотованих реакціях сполучення з відповідним гетероциклічним фрагментом [4–8]. Більшість з цих реакцій характеризуються достатньо високою селективністю та препаративними виходами, але їх суттєвим недоліком є використання високовартісних та важкодоступних реагентів. Альтернативою такого підходу є запропоновані нами раніше [9] реакції 3-(α -бромацетил)ізокумарину з бінуклеофілами: метод, який добре зарекомендував себе для синтезу сполук кумаринового ряду з різноманітними гетероциклічними замісниками у 3-му положенні [3]. Попередньо на основі 3-(α -бромацетил)ізокумарину нами було одержано ряд гетероциклічних похідних, серед яких переважали 3-(тіазол-4-іл)ізокумарини [9]. Цікаво, що у той же час з'явилися дані стосовно біологічної активності одного із представників ізокумаринів з гетероциклічним замісником [10].

Об'єктом даного дослідження стали ізокумарини з нітрогеновмісними гетероциклічними замісниками, які є конденсованими біциклічними системами; а **метою роботи** було одержання нових похідних імідазопіридину та хіноксаліну (раніше нами були синтезовані лише незаміщені 3-(імідазо[1,2-а]піридин-2-іл)- та 3-(хіноксалін-2-іл)ізокумарин).

Експериментальна частина. Контроль проходження реакцій та чистоти продуктів здійснювався методом ТШХ на платівках Silufol UV-254, елюент – CHCl_3 –MeOH, 19:1. Спектри ^1H ЯМР одержаних продуктів виміряні на приладі Varian Mercury 400 (робоча частота 400 МГц; розчинник – DMSO-d_6 або CDCl_3). Хімічні зсуви наведено в мільйонних частках відносно внутрішнього еталону – тетраметилсилану. Дані мас-спектроскопії одержані за допомогою приладу Agilent 1100 LC/MSD з хімічною іонізацією при атмосферному тиску.

Необхідний для синтезу α -бромкетону 3-ацетилізокумарин був нами напрацьований за допомогою двох методів, один з яких (*метод А*) базується на використанні о-формілбензойної кислоти **1** для побудови ізокумаринової системи з кетогрупою у 3-му положенні [11]. При взаємодії калійної солі кислоти **1** з хлорацетоном утворюється естер **2** (рис. 1), який внаслідок внутрішньомолекулярної кротонової конденсації утворює 3-ацетилізокумарин **3**:

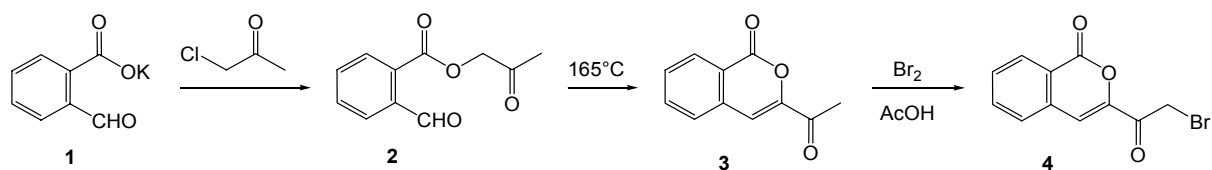


Рис. 1. Схема синтезу 3-(α -бромацетил)ізокумарину

Також було удосконалено запропонований нами раніше [12] спосіб синтезу 3-ацетилізокумарину (*метод Б*), згідно якого утворення естеру **2** та його циклізація у кетон **3** відбувається як "one-pot" синтез при кип'ятінні о-формілбензойної кислоти **1** та хлорацетону в розчині діоксану з додаванням триетиламіну.

2-Формілбензойної кислоти 2-оксопропіловий естер (2). Розчиняють 14,9 г (0,1 моль) формілбензойної кислоти у суміші 50 мл води та 6,9 г (0,05 моль) карбонату калію. Розчин упарюють за допомогою роторного випарювача, і залишок ретельно висушують у вакуумі, отримуючи таким чином калієву сіль формілбензойної кислоти з кількісним виходом. Суміш 9 г (0,048 моль) даної солі та 13,8 мл (0,17 моль) хлорацетону нагрівають на водяній бані впродовж 1 год. До охолодженої реакційної суміші додають 200 мл води, органічну фазу екстрагують диетиловим етером (тричі по 50 мл), розчинник упарюють, отримуючи 2-оксопропіловий естер

формілбензойної кислоти **2** у вигляді жовтого масла. Сполука очищена шляхом перегонки у вакуумі. Вихід 74 %; т. кип. 121°C (0,15 мм рт. ст.); спектр ^1H ЯМР (DMSO-d_6), δ , м.ч. (J, Гц): 2,01 (3H, с, CH_3CO), 5,13 (2H, с, CH_2), 7,80 (2H, м, H-4,5), 7,87 (1H, м, H-3), 7,98 (1H, м, H-6), 10,47 (1H, с, CHO); мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 207 [$\text{M}+1$] $^+$ (95).

3-Ацетил-1H-ізохромен-1-он (3).

Метод А. Естер **2** переганяють при 3,75 мм рт. ст., збираючи фракцію, що кипить у межах 160–165°C. У більшості випадків отримували спектрально чистий продукт; але за необхідності сполуку **3** перекристалізовували із етилацетату. Вихід 44 % (за даними [11] вихід становить близько 75 % внаслідок конденсації під час перегонки у вакуумі при 10–12 мм рт. ст. та 170–210°C, і не більше 30 % у перерахунку на калійну сіль о-формілбензойної кислоти внаслідок конденсації в присутності піперидину).

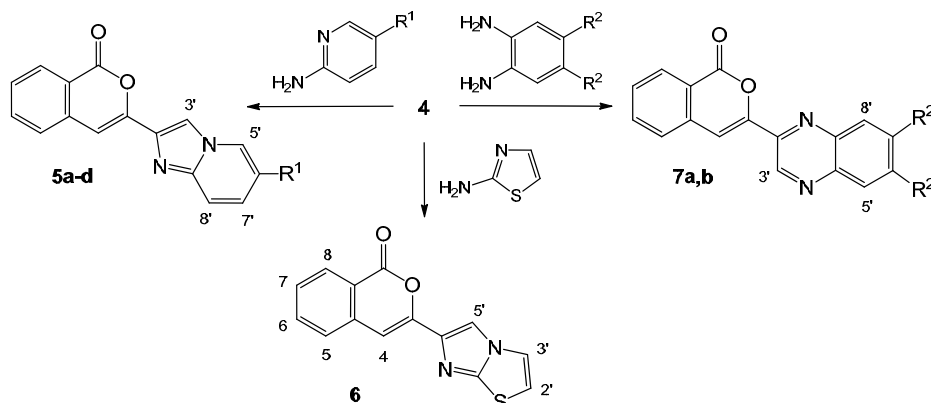
Метод Б. У 100 мл абсолютного діоксану розчиняють при нагріванні 7,50 г (0,05 моль) *o*-формілбензойної кислоти **1** та 8,4 мл (0,06 моль) триетиламіну, додають 4,12 мл (0,05 моль) хлорацетону та кип'ятять впродовж 4 год. Після охолодження реакційної суміші, осад триетиламонійхлориду відфільтровують, маточник упарюють у вакуумі, а залишок перекристалізують із метанолу. Вихід 71 % (60 % [12]).

Т. топл. 142–143°C (141–142°C [11]); спектр ^1H ЯМР (DMSO-d_6), δ , м.ч. (J, Гц): 2,52 (3H, с, CH_3CO), 7,64 (1H, с, H-4), 7,72 (1H, т, J=8,0, H-7), 7,82–7,90 (2H, м, H-5,6),

8,21 (1H, д, J=8,0, H-8); мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 189 $[\text{M}+1]^+$ (100).

Синтез 3-(α -бромацетил)ізокумарину (**4**) (схема 1) був нами описаний в роботі [9], там же наведені фізичні характеристики сполуки.

Бромкетон **4** був введений у реакцію з монозаміщеними α -амінопіридинами, α -амінотіазолом та симетрично дизаміщеними *o*-фенілендіамінами (рис. 2):



$\text{R}^1 = \text{Me}$ (**5a**), F (**5b**), Cl (**5c**), Br (**5d**); $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**7a**), F (**7b**)

Рис. 2. Схема синтезу 3-гетарил-1H-ізохромен-1-онів 5–7

Загальна методика синтезу 3-гетарил-1H-ізохромен-1-онів 5–7. Кип'ятять при перемішуванні впродовж 2 год в 30 мл *i*-PrOH 2 г (7,5 ммоль) бромкетону **4** та 8,25 ммоль відповідної амінокомпоненти. Після охолодження реакційної суміші осад відфільтровують, промивають *i*-PrOH. Перекристалізують із суміші EtOH : ДМФА – 1:1.

3-(6-Метилімідазо[1,2-а]піридин-2-іл)-1H-ізохромен-1-он (5a). Вихід 44 %; т. топл. 273–274°C; спектр ^1H ЯМР (DMSO-d_6), δ , м.ч. (J, Гц): 2,28 (3H, с, CH_3 -6'), 7,16 (1H, д, J=8,9, H-8'), 7,38 (1H, с, H-4), 7,47 (1H, д, J=8,9, H-7'), 7,56 (1H, т, J=7,6, H-7), 7,73 (1H, д, J=7,6, H-5), 7,83 (1H, т, J=7,6, H-6), 8,15 (1H, д, J=8,0, H-8), 8,26 (1H, с, H-3'), 8,33 (1H, с, H-5'); мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 277 $[\text{M}+1]^+$ (100).

3-(6-Флуорімідазо[1,2-а]піридин-2-іл)-1H-ізохромен-1-он (5b). Вихід 54 %; т. топл. 152–153°C; спектр ^1H ЯМР (DMSO-d_6), δ , м.ч. (J, Гц): 7,44 (1H, уш. д, J=9,6, H-8'), 7,47 (1H, с, H-4), 7,59 (1H, т, J=7,8, H-7), 7,68 (1H, дд, J=9,6, J=5,6, H-7'), 7,79 (1H, д, J=7,8, H-5), 7,86 (1H, т, J=7,8, H-6), 8,17 (1H, д, J=8,2, H-8), 8,34 (1H, с, H-3'), 8,79 (1H, м, H-5'); мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 281 $[\text{M}+1]^+$ (100).

3-(6-Хлорімідазо[1,2-а]піридин-2-іл)-1H-ізохромен-1-он (5c). Вихід 72 %; т. топл. 234–235°C; спектр ^1H ЯМР (DMSO-d_6), δ , м.ч. (J, Гц): 7,35 (1H, д, J=9,6, H-8'), 7,42 (1H, с, H-4), 7,57–7,63 (2H, м, H-7,7'), 7,75 (1H, д, J=7,6, H-5), 7,83 (1H, т, J=7,6, H-6), 8,18 (1H, д, J=7,6, H-8), 8,35 (1H, с, H-3'), 8,80 (1H, с, H-5'); мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 297 $[\text{M}+1]^+$ (100).

3-(6-Бромімідазо[1,2-а]піридин-2-іл)-1H-ізохромен-1-он (5d). Вихід 84 %; т. топл. 278–279°C; спектр ^1H ЯМР (DMSO-d_6), δ , м.ч. (J, Гц): 7,37–7,48 (2H, м, H-4,8'), 7,54–7,60 (2H, м, H-7,7'), 7,75 (1H, д, J=7,5, H-5), 7,83 (1H, т, J=7,3, H-6), 8,17 (1H, д, J=7,3, H-8), 8,34 (1H, с, H-3'), 8,87 (1H, с, H-5'); мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 341 $[\text{M}+1]^+$ (100).

3-(Імідазо[2,1-*b*]тіазол-6-іл)-1H-ізохромен-1-он (6). Вихід 74 %; т. топл. 217–218°C; спектр ^1H ЯМР (DMSO-d_6), δ , м.ч. (J, Гц): 7,27 (1H, с, H-4), 7,35 (1H, д, J=4,5,

H-2'), 7,56 (1H, т, J=7,5, H-7), 7,73 (1H, д, J=8,0, H-5), 7,82 (1H, т, J=7,5, H-6), 7,94 (1H, д, J=4,5, H-3'), 8,15 (1H, д, J=8,0, H-8), 8,22 (1H, с, H-5'); мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 269 $[\text{M}+1]^+$ (100).

3-(6,7-Диметилхіноксалін-2-іл)-1H-ізохромен-1-он (7a). Вихід 72 %; т. топл. 155–156°C; спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч. (J, Гц): 2,49 (6H, с, 2 CH_3), 7,56 (1H, т, J=7,7, H-7), 7,61 (1H, д, J=7,7, H-5), 7,74–7,79 (2H, м, H-4,6), 7,82–7,83 (2H, м, H-5',8'), 8,33 (1H, д, J=7,8, H-8), 9,39 (1H, с, H-3'); мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 303 $[\text{M}+1]^+$ (100).

3-(6,7-Дифлуорохіноксалін-2-іл)-1H-ізохромен-1-он (7b). Вихід 47 %; т. топл. 114–115°C; спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.ч. (J, Гц): 7,61 (1H, т, J=7,7, H-7), 7,66 (1H, д, J=7,7, H-5), 7,78–7,91 (4H, м, H-4,6,5',8'), 8,37 (1H, д, J=8,0, H-8), 9,50 (1H, с, H-3'); мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 311 $[\text{M}+1]^+$ (96).

Обговорення експериментальних даних. Результати експериментальних досліджень переконливо свідчать про те, що 3-(α -бромацетил)ізокумарин – зручна вихідна сполука для синтезу нових гетероциклічних похідних з великим потенціалом практичного використання. Подальшому розвитку цього розділу синтетичної органічної хімії може стати на заваді лише обмеженість даних стосовно препаративних методів синтезу вихідного 3-ацетилізокумарину, тому в цій роботі ми і приділили стільки уваги перевірці і вдосконаленню нечислених літературних даних.

Метод А одержання кетону **3**, який пропонує початкове вилучення естеру формілбензойної кислоти **2** (схема 1) та його циклізацію під час перегонки у вакуумі, дозволяє отримати продукт високої чистоти з виходом 44 % (альтернативний варіант внутрішньомолекулярної конденсації в основному середовищі, запропонований в роботі [11], призводить до нижчого виходу продукту). Цікавим і раніше непоміченим аспектом такої методики є наступний факт: якщо проводити перегонку у високому вакуумі (0,15 мм рт. ст.) циклізації не відбувається, і продукт переганяється при близько 120°C без змін і фактично без втрат; але якщо тиск

становить 3,75 мм рт. ст., температура перегонки зростає до 165°C, і ми отримуємо чистий 3-ацетилізокумарин. Суттєві переваги *методу Б* полягають як в простоті синтетичної процедури, так і у більш високому виході; тим паче, що збільшення тривалості процесу (порівняно із початковою методикою [12]) дозволило нам помітно покращити вихід продукту.

Взаємодія 3-(α -бромацетил)ізокумарину 2-амінопіридинами, 2-амінотіазолом та *о*-фенілендіамінами (схема 2) відбувається швидко та з хорошим виходом за стандартною для подібних гетероциклізацій процедурою (кип'ятіння у спиртовому розчині). Хоча досить широке коло бінулеофілів може бути залучено до реакцій з α -галогенкетонами, потрібні все ж враховувати високу активність α -піронового циклу 3-(α -бромацетил)ізокумарину та можливість його руйнування в сильно нуклеофільному середовищі. Раніше не досліджений нами у гетероциклізації з бромокетонам 4 2-амінотіазол виявив таку ж високу активність, як і 2-амінопіридини, завдяки чому сполука **6** була синтезована з високим виходом. Неочікуваним було деяке зниження виходу сполук з атомом Флуору в новоутвореному гетероциклі, особливо це стосується похідної хіноксаліну **7b**. Можливим поясненням цього факту може бути підвищення рухливості атому Флуору в нуклеофільному середовищі внаслідок утворення електронозбідненої гетероциклічної системи з додатковим електроноакцепторним замісником (ізокумариновим циклом), що, звичайно, заслуговує на подальші дослідження у цьому напрямку.

Висновки. Нами показано, що використання 3-(α -бромацетил)ізокумарину в реакціях з бінулеофілами надає широкі можливості для синтезу нових гетероциклічних похідних, зокрема з імідазо[1,2-*a*]піридиноними, імідазо[2,1-*b*]тіазольними та хіноксаліновими замісниками у 3-му положенні; а опрацювання способів одержання базового 3-ацетилізокумарину дозволяє рекомендувати мо-

дифіковані нами методики як препаративні для синтезу цього перспективного реагенту.

Список використаних джерел

1. Крехова О.Ф., Шаблыккіна О.В., Іщенко В.В., Хілія В.П. Тез. доп. XVII Міжнарод. науч. конф. студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", Київ, 2016, 52.
2. Krekhova O.F., Shablykina O.V., Ishchenko V.V., Khilya V.P. Proc. XVII Int. Sci. Conf. for Students and PhD students "Actual tasks of chemistry", Kyiv, 2016, 52 (in Ukrainian).
3. Хілія В.П., Шаблыккіна О.В., Іщенко В.В. Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов. Ред. Карцев В.Г. М.: IBS PRESS, 2012, 2, 503–517.
4. Khilya V.P., Shablykina O.V., Ishchenko V.V. Selected methods for synthesis and modification of heterocycles. Kartsev V.G. ed. M.: IBS PRESS, 2012, 2, 503–517. (in Russian).
5. Хілія В.П., Шаблыккіна О.В., Іщенко В.В. Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов. Ред. Карцев В.Г. М.: IBS PRESS, 2012, 2, 518–533.
6. Khilya V.P., Shablykina O.V., Ishchenko V.V. Selected methods for synthesis and modification of heterocycles. Kartsev V.G. ed. M.: IBS PRESS, 2012, 2, 518–533. (in Russian).
7. Le B.-G., Hamze A., Messaoudi S., Provot O., Le Calvez P.-B., Brion J.-D., Alami M. Synthesis, 2008, 10, 1607–1611.
8. Zhao P., Chen D., Song G., Han K., Li X. J. Org. Chem., 2012, 77 (3), 1579–1584.
9. Chary R.G., Reddy G.R., Ganesh P., Vara K., Chandra S.K., Mukherjee S., Pal M. RSC Advances, 2013, 3(25), 9641–9644.
10. Ge Z.-Y., Fei X.-D., Tang T., Zhu Y.-M., Shen J.-K. J. Org. Chem., 2012, 77 (20), 9435.
11. Ge Z.-Y., Fei X.-D., Tang T., Zhu Y.-M., Ji S.-J. J. Org. Chem., 2012, 77 (22), 10321–10328.
12. Shablykina O.V., Shablykin O.V., Ishchenko V.V., Voronaya A.V., Khilya V.P. Chem. Het. Compd., 2013, 48(11), 1621–1627.
13. Sumangala V., Poojary B., Chidananda N., Arulmoli T., Shenoy S. Eur. J. Med. Chem., 2012, 54, 59–64.
14. Каневская С.И., Ковшарова И.Н., Линевиц Л.И. Сборник статей по общей химии, Изд-во АН СССР, Москва – Ленинград, 1953, 2, 1493–1498.
15. Kanevskaya S.I., Kovsharova I.N., Linevich L.I. Collection of articles on general chemistry. Publ. AS USSR, Moscow, Leningrad, 1953, 2, 1493–1498. (in Russian).
16. Іщенко В.В., Кулик К.С., Шаблыккіна О.В., Хілія В.П. Доповіді НАН України, 2012, (11), 132–134.
17. Ishchenko V.V., Kulyk K.S., Shablykina O.V., Khilya V.P. Dopovidi NAN Ukrayini, 2012, (11), 132–134.

Надійшла до редколегії 24.01.17

A. Коноваленко, студ.,
O. Шаблыккіна, канд. хим. наук, shablykina@ukr.net,
V. Іщенко, канд. хим. наук,
V. Хілія, д-р хим. наук, чл.-кор. НАН Украины
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

НОВЫЕ 3-ГЕТАРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ИЗОКУМАРИНЫ

Исследовано поведение 3-(2-бромацетил)изокумарина (3-(2-бромацетил)-1H-изохром-1-он) в реакциях с замещенными 2-аминопиридинами, *о*-фенілендіамінами и 2-амінотіазолом. Синтезированы новые изокумарины с имидазо[1,2-*a*]піридиноними, хіноксаліновими, а также имидазо[2,1-*b*]тіазольным заместителями в 3-ем положении.

Ключевые слова: 3-ацетил-1H-изохром-1-он, 3-(2-бромацетил)-1H-изохром-1-он, 3-гетарил-1H-изохром-1-оны, гетероциклізація.

A. Konovalenko, student,
O. Shablykina, PhD, shablykina@ukr.net,
V. Ishchenko, PhD,
V. Khilya, Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

NEW 3-HETARYLISOCOUMARINS

The behavior of 3-(2-bromoacetyl)isocoumarin (3-(2-bromoacetyl)-1H-isochromen-1-one) in reactions with *N,N*-binucleophiles such as substituted 2-aminopyridines (2-amino-5-methyl-, 2-amino-5-fluoro-, 2-amino-5-chloro- and 2-amino-5-bromopyridine), *o*-phenylenediamines (4,5-dimethyl- and 4,5-difluoro-*o*-phenylenediamine) and with 2-aminothiazole was investigated. New isocoumarins with imidazo[1,2-*a*]pyridines, quinoxalines and imidazo[2,1-*b*]thiazole substituents in third position were synthesized. This transformation makes possible to obtain the target isocoumarins with preparative yields, which are weakly dependent by the substituents' in the benzene ring of aminopyridine and phenylenediamine nature. Therefore, the using of this methodology opens wide possibilities for the synthesis of similar heterocyclic structures.

The limiting factor for development of chemistry of isocoumarins' with heterocyclic substituents in the third position that listed above is the availability of the initial 3-acetylisocoumarin. So two previously known methods of 3-acetylisocoumarin's synthesis have been tested and improved.

It was shown that cyclization oxopropyl ester of 2-formylbenzoic acid to 3-acetylisocoumarin by distillation in a vacuum occurs only at temperatures not lower than 165°C (the pressure is 3.75 mm. Hg). This method of cyclization provides pure 3-acetylisocoumarin with a yield more than 40 %.

The earlier proposed by us "one-pot" method of 3-acetylisocoumarin's synthesis was improved. It was observed that formation of oxopropyl ester of 2-formylbenzoic acid and its simultaneous cyclization in 3-acetylisocoumarin, when the 2-formylbenzoic acid and chloroacetone with the addition of triethylamine reacts in boiling dioxane, occurs more completely when the time of reaction increases from 1.5 to 4 h, and the yield of product accordingly increases from 60 to 70 %.

Keywords: 3-acetyl-1H-isochromen-1-one, 3-(2-bromoacetyl)-1H-isochromen-1-one, 3-hetaryl-1H-isochromen-1-ones, heterocyclization.

УДК 547.814.5, 547.339.2

О. Шабליкіна, канд. хім. наук, shablykina@ukr.net
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
 Х. Козловська, старший хімік відділу контролю якості
 ПАТ "Фармак", Київ
 С. Кузів, студ.,
 В. Іщенко, канд. хім. наук,
 В. Хиля, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

2-(ГЕТ)АРИЛ-3-(2-АЛКОКСИФЕНІЛ)АКРИЛОНІТРИЛИ ТА ЇХ ПОХІДНІ

Шляхом взаємодії 3-(4-нітрофеніл)- та 3-гетарил-2-імінокумаринів з алкілюючими агентами різної природи одержано великий набір 2-(гет)арил-3-(2-алкоксифеніл)акрилонітрилів. Здійснено відновлення активованого подвійного зв'язку акрилонітрильного фрагменту за допомогою борогідриду натрію та показано, що дана реакція може супроводжуватися відновленням естерної групи до спиртової у випадку естеру [2-(2-*R*-2-ціановиніл)фенокси]оцтової кислоти.

Ключові слова: 3-(гет)арил-2-імінокумарини, *O*-алкілювання, 2-(гет)арил-3-(2-алкоксифеніл)акрилонітрили, відновлення, 2-(гет)арил-3-(2-алкоксифеніл)пропіонітрили.

Вступ. Синтез нових акрилонітрилів з 2-алкоксифенільним замісником в останні десятиліття ґрунтується в першу чергу на потребах медичної хімії, оскільки для деяких сполук цього класу встановлена протипухлинна активність та лімацідні властивості [1]. Є можливість використання їх як низькомолекулярних антибіотиків, чия протимікробна дія обумовлена здатністю блокувати важливий для низки патогенних організмів фермент сортазу А [2]. Один із представників такого типу сполук був використаний у якості флуоресцентного зонду для визначення активності лужної фосфатази (ALP) [3]. Корисні флуоресцентні властивості виявив також акрилонітрил, синтезований в роботі [4]; а масивна молекула біс-акрилонітрилу з нафтильними ядрами виявила фото- й електролюмінесцентні властивості [5]. В даній роботі представлено синтез нових 2-(гет)арил-3-(2-алкоксифеніл)акрилонітрилів з електроноакцепторним (гет)арильним залишком та різноманітними за природою алкільними замісниками, зокрема такими, що містять активну, здатну до подальших трансформацій функціональну групу.

Досить великий масив описаних в літературі 2-(гет)арил-3-(2-алкоксифеніл)акрилонітрилів демонструє широку варіабельність (гет)арильних замісників, але алкоксифенільний фрагмент представлений в основному метоксипохідними. Це обумовлено передусім основним шляхом синтезу таких структур: одержують їх конденсацією активних 2-(гет)арилацетонітрилів з 2-алкоксибензальдегідами. Останні синтезуються алкілюванням саліцилового альдегіду, але, враховуючи знижену в цьому випадку активність гідроксильної групи, гарні результати можуть бути отримані лише з активними алкілюючими агентами (метилйодид, диметилсульфат тощо).

Раніше нами було показано [6], що зміна порядку стадій у синтезі 2-(гет)арил-3-(2-алкоксифеніл)акрилонітрилів (тобто, спочатку сконденсувати саліциловий альдегід з (гет)арилацетонітрилом, після чого подіяти алкілюючим агентом) дозволяє уникнути проблем, пов'язаних з активністю алкілгалогенідів. Тому застосування зображеної на рис. 1 послідовності реакцій дало нам можливість синтезувати досить широке коло акрилонітрилів **2a-j**.

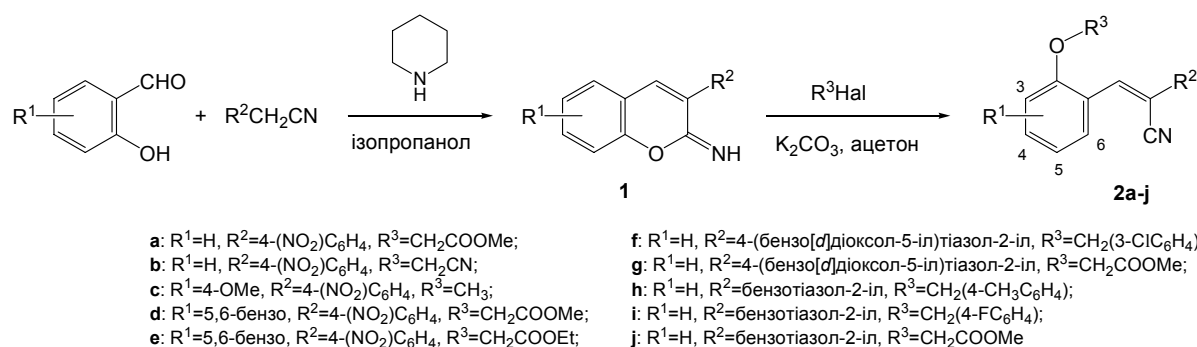


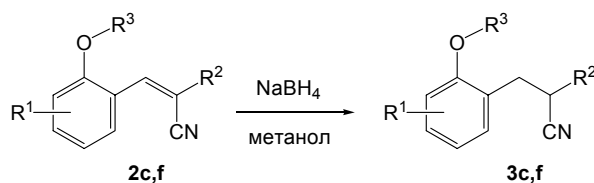
Рис. 1. Схема синтезу 2-(гет)арил-3-(2-алкокси-феніл)-акрило-нітрилів **2a-j**

Висока акцепторність замісника у 3-ому положенні 2-імінокумарину **1** сприяє лабільності такого циклу та, знижуючи нуклеофільність Нітрогену, робить більш вірогідним *O*-алкілювання. Взаємодія 2-імінокумаринів **1** з алкілюючими агентами в ацетоні із застосуванням поташу як основи відбувається досить швидко; якщо у вихідній сполуці наявна додаткова гідроксильна група, її алкілювання відбувається одночасно із Оксигеном у положенні **2** до залишку акрилонітрилу; прикладом такої реакції є утворення сполуки **2c** (схема 1, у вихідному саліциловому альдегіді і відповідному 2-імінокумарині **1** – $R^1=OH$).

Відмітимо, що внаслідок реакції 2-(гет)арил-ацетонітрилів з саліциловими альдегідами може утво-

ритися складна суміш продуктів конденсації, що в першу чергу пов'язано з таутомерною рівновагою між 3-(гет)арил-2-імінокумарином та його відкритою формою – 2-(гет)арил-3-(2-гідроксифеніл)акрилонітрилом. Але це не позначається на подальшому перетворенні: алкілювання такої суміші дозволяє отримати чистий 2-(гет)арил-ацетонітрил з препаративним виходом.

У рамках даної роботи нами було досліджено один із можливих шляхів подальшої хімічної трансформації поліфункціональної молекули акрилонітрилу **3**: відновлення активованого подвійного зв'язку борогідридом натрію (рис. 2).



c: R¹=4-OMe, R²=4-(NO₂)C₆H₄, R³=CH₃;

f: R¹=H, R²=4-бензо[*d*]діоксол-5-ілтіазол-2-іл, R³=CH₂(3-ClC₆H₄)

Рис. 2. Відновлення активованого подвійного зв'язку акрилонітрilів 2с,ф

Цікаво, що внаслідок дії NaBH₄ на акрилонітрil 2а, поряд із насиченням зв'язку C=C, відбувається також відновлення естерної групи до спиртової. Але якщо

попередньо здійснити гідроліз естерної групи до кислоти 2к (див. роботу [6]), то відновлюється лише подвійний зв'язок (рис. 3).

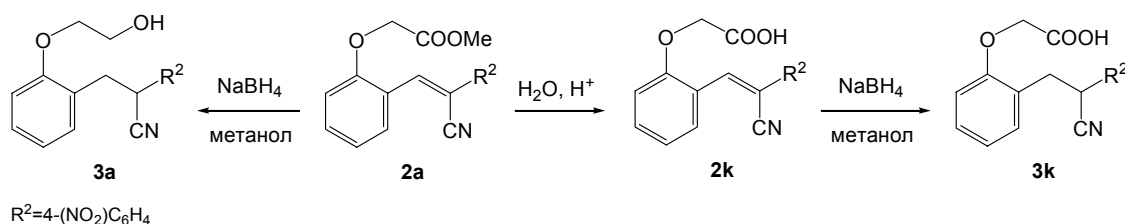


Рис. 3. Відновлення борогідридом натрію {2-[2-(4-нітрофеніл)-2-ціановініл]фенокси}оцтової кислоти 2к та її етилового естеру 2а

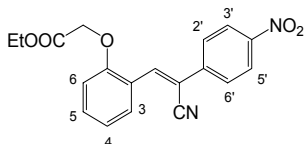
Експериментальна частина. Контроль за проходженням реакції та чистотою одержаних продуктів здійснювався методом ТШХ на платівках Silufol UV-254, елюент – CHCl₃–MeOH, 19:1. Спектри ¹H ЯМР виміряні на приладі Varian Mercury 400, робоча частота – 400 МГц, внутрішній стандарт – Me₄Si, розчинник DMSO-*d*₆ – CCl₄ 1 : 1. Дані елементного аналізу, отримані за допомогою приладу Vario Micro Cube, відповідають розрахованим.

Загальна методика синтезу 2-імінокумаринів 1. До розчину саліцилового альдегіду (0,05 моль, 5,33 мл) та 0,05 моль відповідного арил(гетарил)ацетонітрилу у 30 мл ізопропилового спирту додаємо піперидин (0,2 еквівалента для 4-нітрофенілацетонітрилу і каталітичну кількість у випадку гетероциклічних похідних) та нагріваємо на водяній бані впродовж 3 год. Реакційну суміш охолоджуємо, осад імінокумарину відфільтровуємо та промиваємо спиртом. Отриману речовину без додаткової очистки було задіяно у наступній стадії синтезу похідних 2.

Загальна методика синтезу 2-*R*-3-(2-алкокси-феніл)акрилонітрilів 2. Суспензію 3 ммоль 2-імінокумарину 1, 4 ммоль алкілюючого агента та 6 ммоль поташу у 30 мл ацетону кип'ятимо при перемішуванні впродовж 1–2 год (контроль ТШХ). Реакційну суміш охолоджуємо, виливаємо у 100 мл води, відфільтровуємо осад та перекристалізовуємо з ізопропилового спирту або суміші ізопропиловий спирт – ДМФА 1 : 1.

Методику синтезу і характеристики {2-[2-(4-нітрофеніл)-2-ціановініл]фенокси}оцтової кислоти 2к [6].

{2-[2-(4-Нітрофеніл)-2-ціановініл]фенокси}-оцтової кислоти етиловий естер 2а.



Вихід 89 %, т. топл. 135–136°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 1,27 (3H, т, J=7,2, COOCH₂CH₃), 4,21 (2H, кв, J=7,2, COOCH₂CH₃), 4,87 (2H, с, CH₂COOEt),

7,07 (1H, д, J=7,8, H-6), 7,15 (1H, т, J=7,8, H-4), 7,49 (1H, т, J=7,8, H-5), 7,96 (2H, д, J=8,4, H-2',6'), 8,08 (1H, д, J=7,8, H-3), 8,31–8,34 (3H, м, H_{vinyl}, H-3',5').

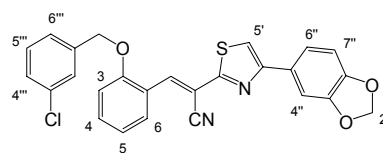
2-(4-Нітрофеніл)-3-[2-(ціанометокси)феніл]-акрилонітрil 2b. Вихід 71 %, т. топл. 147–148°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 5,22 (2H, с, CH₂CN), 7,23 (1H, т, J=8,0, H-5), 7,30 (1H, д, J=8,0, H-3), 7,58 (1H, т, J=8,0, H-4), 7,98 (2H, д, J=8,8, H-2',6'), 8,06 (1H, д, J=8,0, H-6), 8,21 (1H, с, H_{vinyl}), 8,32 (2H, д, J=8,8, H-3',5').

3-(2,4-Диметоксифеніл)-2-(4-нітрофеніл)акрилонітрil 2с. Вихід 92 %, т. топл. 184–185°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 3,89 (3H, с, CH₃O), 3,92 (3H, с, CH₃O), 6,63 (1H, д, J=1,8, H-3), 6,68 (1H, дд, J=7,4, J=1,8, H-5), 7,89 (2H, д, J=9,0, H-2',6'), 8,11–8,14 (2H, м, H_{vinyl}, H-6), 8,29 (2H, д, J=9,0, H-3',5').

{1-[2-(4-Нітрофеніл)-2-ціановініл]нафтален-2-ілокси}оцтової кислоти метиловий естер 2d. Вихід 72 %, т. топл. 142–143°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 3,73 (3H, с, COOCH₃), 4,99 (2H, с, CH₂COOCH₃), 7,43–7,47 (2H, м, H-3,6), 7,55 (1H, т, J=8,0, H-7), 7,88 (1H, д, J=8,0, H-5), 7,92 (1H, д, J=8,0, H-8), 8,03 (1H, д, J=8,0, H-4), 8,13 (2H, д, J=8,6, H-2',6'), 8,36 (2H, д, J=8,6, H-3',5'), 8,53 (1H, с, H_{vinyl}).

{1-[2-(4-Нітрофеніл)-2-ціановініл]нафтален-2-ілокси}оцтової кислоти етиловий естер 2е. Вихід 86 %, т. топл. 143–144°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 1,24 (3H, т, J=7,0, COOCH₂CH₃), 4,20 (2H, кв, J=7,0, COOCH₂CH₃), 4,97 (2H, с, CH₂COOEt), 7,43–7,48 (2H, м, H-3,6), 7,56 (1H, т, J=8,0, H-7), 7,88 (1H, д, J=8,0, H-5), 7,92 (1H, д, J=8,0, H-8), 8,03 (1H, д, J=8,0, H-4), 8,14 (2H, д, J=8,8, H-2',6'), 8,37 (2H, д, J=8,8, H-3',5'), 8,53 (1H, с, H_{vinyl}).

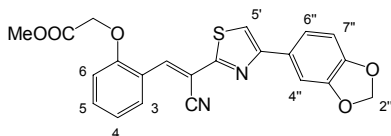
2-[4-(Бензо[*d*]діоксол-5-іл)тіазол-2-іл]-3-[2-(3-хлоробензилокси)феніл]акрилонітрil 2f.



Вихід 84 %, т. топл. 164–165°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 5,21 (2H, с, OCH₂), 6,05 (2H, с, H₂-2''), 6,88 (1H, д, J=8,0, H-7''), 7,10–7,24 (4H, м, H-3,5,5'',6''),

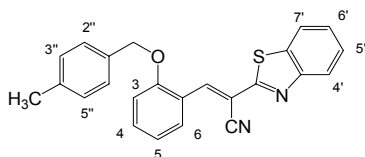
7,46–7,58 (5H, м, H-4,4'',6'',2'',4''), 7,94 (1H, с, H-5'), 8,19 (1H, д, J=8,0, H-6), 8,69 (1H, с, H_{vinyl}).

{2-[2-(4-(Бензо[d]діоксол-5-іл)тіазол-2-іл)-2-ціановініл]фенокси}оцтової кислоти метиловий естер 2g.



Вихід 69 %, т. топл. 151–152°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 3,79 (3H, с, COOCH₃), 4,92 (2H, с, CH₂COOCH₃), 6,05 (2H, с, H₂-2''), 6,94 (1H, д, J=8,0, H-7''), 7,07 (1H, д, J=8,0, H-6), 7,17 (1H, т, J=8,0, H-4), 7,50–7,60 (3H, м, H-5,4'',6''), 7,99 (1H, с, H-5'), 8,18 (1H, д, J=8,0, H-3), 8,63 (1H, с, H_{vinyl}).

2-(Бензотіазол-2-іл)-3-[2-(4-метилбензилокси)-феніл]акрилонітрил 2h.



Вихід 65 %, т. топл. 132–133°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 2,36 (3H, с, CH₃), 5,23 (2H, с, CH₂), 7,13 (1H, т, J=8,0, H-5), 7,18–7,22 (3H, м, H-3,3'',5''), 7,36 (2H, д, J=7,8, H-2'',6''), 7,46 (1H, т, J=8,0, H-4), 7,50–7,58 (2H, м, H-5',6'), 8,04 (1H, д, J=8,2, H-4',7'), 8,22 (1H, д, J=8,0, H-6), 8,61 (1H, с, H_{vinyl}).

2-(Бензотіазол-2-іл)-3-[2-(4-флуоробензилокси)-феніл]акрилонітрил 2i. Вихід 78 %, т. топл. 136–137°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 5,26 (2H, с, CH₂), 7,14–7,20 (2H, м, H-5,2'',6''), 7,25 (2H, д, J=7,8, H-3), 7,47 (1H, т, J=7,8, H-4), 7,50–7,60 (4H, м, H-5',6',3'',5''), 8,05 (1H, м, J=8,2, H-4',7'), 8,21 (1H, д, J=7,8, H-6), 8,60 (1H, с, H_{vinyl}).

{2-[2-(Бензотіазол-2-іл)-2-ціановініл]фенокси}-оцтової кислоти метиловий естер 2j. Вихід 68 %, т. топл. 141–142°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 3,78 (3H, с, COOCH₃), 4,93 (2H, с, CH₂COOCH₃), 7,11 (1H, д, J=7,6, H-3), 7,18 (1H, т, J=7,6, H-5), 7,46 (1H, т, J=7,6, H-4), 7,51–7,58 (2H, м, H-5',6'), 8,05 (1H, д, J=7,4, H-4',7'), 8,23 (1H, д, J=7,6, H-6), 8,68 (1H, с, H_{vinyl}).

Загальна методика синтезу 2-R-3-(2-алкоксифеніл)пропіонітрилів 3. Кип'ятимо 2 ммоль акрилонітрилу **5** і 4 ммоль борогідриду натрію у 20 мл метанолу впродовж 1 год, після того додаємо ще 2 ммоль борогідриду натрію, і кип'ятимо ще 1 год (для синтезу речовини **3a** необхідно після цього додати ще 2 ммоль борогідриду натрію та продовжити кип'ятіння ще на 1 год). До охолодженої реакційної суміші додаємо 20 мл 5 % водного розчину соляної кислоти. Осад відфільтровуємо та перекристалізовуємо: сполуки **3c,f,k** – із етилового спирту, сполуку **3a** – із суміші бензен – гексан 2 : 1.

3-[2-(2-Гідроксиетокси)феніл]-2-(4-нітрофеніл)-пропіонітрил 3a. Вихід 62 %, т. топл. 104–105°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 3,13 (1H, дд, J=12,6, J=9,6, CH_αCHCN), 3,22 (1H, дд, J=12,6, J=6,0,

CH_βCHCN), 3,83 (2H, м, CH₂CH₂OH), 4,06 (2H, т, J=4,4, CH₂CH₂OH), 4,75 (1H, дд, J=9,6, J=6,0, CH₂CHCN), 4,86 (1H, уш. с, CH₂CH₂OH), 6,84 (1H, т, J=7,6, H-5), 6,93 (1H, д, J=7,6, H-3), 7,12 (1H, д, J=7,6, H-6), 7,22 (1H, т, J=7,6, H-4), 7,69 (2H, д, J=8,6, H-2',6'), 8,22 (2H, д, J=8,6, H-3',5').

3-(2,4-Диметоксифеніл)-2-(4-нітрофеніл)пропіонітрил 3c. Вихід 78 %, т. топл. 126–127°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 3,02–3,14 (2H, м, CH₂CHCN), 3,76 (6H, с, MeO), 4,49 (1H, уш. т, J=7,4, CH₂CHCN), 6,41 (1H, дд, J=8,2, J=1,6, H-5), 6,46 (1H, д, J=1,6, H-6), 7,00 (1H, д, J=8,2, 3-H), 8,07 (1H, д, J=8,4, H-2',6'), 8,22 (1H, д, J=8,4, H-3',5').

2-[4-(Бензо[d]діоксол-5-іл)-тіазол-2-іл]-3-[2-(3-хлоробензилокси)феніл]пропіонітрил 3f. Вихід 65 %, т. топл. 122–123°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 3,29 (1H, дд, J=13,0, J=9,2, CH_αCHCN), 3,49 (1H, дд, J=13,0, J=6,0, CH_βCHCN), 4,86 (1H, дд, J=9,2, J=6,0, CH₂CHCN), 5,11 (2H, м, OCH₂), 6,04 (2H, с, H₂-2''), 6,87 (1H, д, J=8,0, H-7''), 6,93 (1H, т, J=8,0, H-5), 7,02–7,12 (3H, м, H-3,6,6''), 7,24–7,30 (2H, м, H-4,6''), 7,42–7,56 (4H, м, H-4'',6'',2'',4''), 7,94 (1H, с, H-5').

{2-[2-(4-Нітрофеніл)-2-ціаноетил]фенокси}-оцтова кислота 3k. Вихід 81 %, т. топл. 166–167°C. Спектр ¹H ЯМР (δ, м.ч.; J, Гц): 3,10–3,25 (2H, м, CH₂CHCN), 4,66 (1H, д, J=16,0, OCH_α), 4,72 (1H, д, J=16,0, OCH_β), 4,77 (1H, т, J=7,6, CH₂CHCN), 6,86 (1H, т, J=7,6, H-4), 6,90 (1H, д, J=7,6, H-6), 7,09 (1H, д, J=7,6, H-3), 7,22 (1H, т, J=7,6, H-5), 7,70 (2H, д, J=8,8, H-2',6'), 8,20 (2H, д, J=8,8, H-3',5').

Висновки. Таким чином, нами підтверджено, що алкілювання 3-(гет)арил-2-імінокумаринів з сильними електроноакцепторними (гет)арильними замісниками відбувається винятково за атомом Оксигену з розкриттям циклу. Дане перетворення можна здійснити з препаративними виходами на досить широкому колі як імінокумаринів, так і алкілюючих засобів, тому ця реакція є зручним методом синтезу різноманітних 2-(гет)арил-3-(2-алкоксифеніл)акрилонітрилів. Відновлення активованого подвійного зв'язку, проведене на прикладі деяких із отриманих акрилонітрилів, відкриває шлях до нових поліфункціональних сполук, здатних до подальшої модифікації.

Список використаних джерел

1. Yakout El-S.M.A. Egypt J. Chem., 2002, 45 (6), 1029–1042.
2. Oh K.-B., Kim S.-H., Lee J., Cho W.-J., Kim S. J. Med. Chem., 2004, 47 (10), 2418–2421.
3. Park J., Kim Y. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2013, 23 (8), 2332–2335.
4. Umare P.G., Gawale Y., Sekar N. J. Fluoresc., 2014, 24 (4), 1087–1098.
5. Martinez-Ruiz P., Behnisch B., Schweikart K.-H., Hanack M., Luer L., Oelkrug D. Chem. Eur. J., 2000, 6 (8), 1294–1301.
6. Шаблікіна О.В., Іщенко В.В., Хілія В.П. Доповіді НАН України, 2011, 8, 130–135.

Shablykina O.V., Ishchenko V.V., Khilya V.P. Dopov. Nac. akad. nauk Ukr., 2011, 8, 130–135.

Надійшла до редколегії 25.01.17

О. Шаблыкينا, канд. хим. наук, shablykina@ukr.net
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев
Х. Козловская, старший химик отдела контроля качества
ПАТ "Фармак", Киев
С. Кузив, студ.,
В. Ищенко, канд. хим. наук,
В. Хилья, д-р хим. наук, чл.-кор. НАН Украины
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

2-(ГЕТ)АРИЛ-3-(2-АЛКОКСИФЕНИЛ)АКРИЛОНИТРИЛЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Путем взаимодействия 3-(4-нитрофенил)- и 3-гетарил-2-иминокумаринов с алкилирующими агентами различной природы получен большой набор 2-(гет)арил-3-(2-алкоксифенил)акрилонитрилов. Проведено восстановление активированной двойной связи акрилонитрильного фрагмента посредством боргидрида натрия и показано, что данная реакция может сопровождаться восстановлением сложноэфирной группы до спиртовой в случае сложного эфира [2-(2-Р-2-циановинил)фенокси]уксусной кислоты.

Ключевые слова: 3-(гет)арил-2-иминокумарины, О-алкилирование, 2-(гет)арил-3-(2-алкоксифенил)акрилонитрилы, восстановление, 2-(гет)арил-3-(2-алкоксифенил)пропионитрилы.

O. Shablykina, PhD, shablykina@ukr.net,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
K. Kozlovska, senior chemist of chromatographic laboratory of quality control department
JSC "Farmak", Kyiv,
S. Kuziv, student,
V. Ishchenko, PhD,
V. Khilya, Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

3-(HET)ARYL-3-(2-ALKOXYPHENYL)ACRYLONITRILES AND THEIR DERIVATIVES

By reaction of 3-(4-nitrophenyl)- and 3-hetaryl-2-iminocoumarins with the various agents of alkylation a large set of 3-(Het)aryl-3-(2-alkoxyphenyl)acrylonitriles were obtained. Quite a large array of 3-(Het)aryl-3-(2-alkoxyphenyl)acrylonitriles is described in the literature, and it is shown wide variability of (Het)aryl substituents. But alkoxyphenyl fragment is represented mainly methoxy derivatives. It is caused primarily by major method of the synthesis of such structures, namely by the condensation of active 3-(Het)arylacetonitriles with 2-alkoxy salicylic aldehydes. Last compounds can be synthesized by alkylation, but owing to the reduced activity of the hydroxyl group in this case, good results can be obtained only high active agents (methyl iodide, dimethyl sulfate etc.).

We tried to change the order of stages: first make the condensation of salicylic aldehyde with 3-(Het)arylacetonitrile and then make the reaction with agents of alkylation. High electron acceptor ability of the substituent in the 3rd position of 2-iminocoumarins causes the lability of the cycle and reduces the nucleophilicity of Nitrogen, and it makes more possible O-alkylation. This fact avoids the problems associated with active of alkylation agents and permits us to synthesize a wide range of new 3-(Het)aryl-3-(2-alkoxyphenyl)acrylonitriles. If the original compound contains additional hydroxyl group, it is alkylated simultaneously with the cyclic Oxygen of 2-iminocoumarin's system.

In this work we have studied one of the possible ways of further chemical transformation multifunctional molecules of 3-(Het)aryl-3-(2-alkoxyphenyl)acrylonitriles: reduction of activated double bond by sodium borohydride action. It's interesting, that through this reaction not only C = C bond can be saturated to C–C but ester group in alkoxy residue can be transformed to alcohol group too.

Keywords: 3-(Het)aryl-2-iminocoumarins, O-alkylation, 3-(Het)aryl-3-(2-alkoxyphenyl)acrylonitriles, reduction, 3-(Het)aryl-3-(2-alkoxyphenyl)propionitriles.

УДК 547.853

Т. Шокол, канд. хім. наук, shokol_tv@univ.kiev.ua,
І. Несторак, асп.,
Ю. Воловенко, д-р хім. наук,
В. Хиля, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ НОВОЇ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНОЇ СИСТЕМИ 12Н-ХРОМЕНО[3',2':3,4]ПІРОЛО[1,2-а]ПІРИМІДИН-12-ОНУ

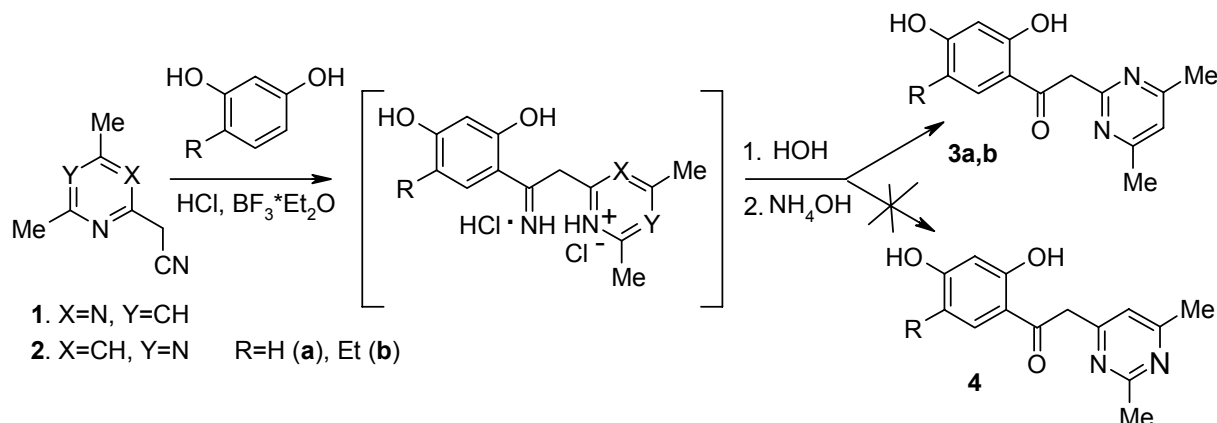
Досліджено поведінку 2-піримідилацетонітрилів у реакції Губена-Гьоша, встановлено, що результат реакції залежить від будови вихідного нітрилу. Досліджено взаємодію α -(4,6-диметил-2-піримідил)-2,4-дигідроксиацетофенонів з хлорацетилхлоридом. В результаті цієї реакції синтезовано похідну нової гетероциклічної системи 12Н-хромено[3',2':3,4]піроло[1,2-а]піримідин-12-ону.

Ключові слова: ацилювання, внутрішньомолекулярна циклізація, 7-гідрокси-3-(4,6-диметил-2-піримідил)-6-етил-2-хлорометил-4Н-4-хроменон, 2-піримідилацетонітрили, α -піримідил-2,4-дигідроксиацетофенони, 12Н-хромено[3',2':3,4]піроло[1,2-а]піримідин-12-он.

Вступ. Реакція Губена-Гьоша – це метод синтезу арилкетонів, який полягає у взаємодії багатоатомних фенолів, особливо фенолів з гідроксильними групами в мета-положенні, з нітрилами і сухим хлороводнем в присутності кислот Льюїса з утворенням хлоргідратів кетімінів, які при кип'ятінні з водою гідролізуються до гідроксикетонів. Зазвичай цю конденсацію проводять в ефірному розчині, а як каталізатор застосовують безводний хлорид цинку [1]. Цей метод був запропонований в 1915 році Куртом Гьошем [2] і узагальнений Йозефом Губеном [3]. Реакція Губена-Гьоша з арилацетонітрилами використовується для одержання α -арил-2-гідроксиацетофенонів – інтермедіатів в синтезі ізофлавононів [4]. Хиля В.П. розробив модифіковані умови цієї реакції для синтезу α -азагетарил-2-гідроксиацетофенонів, що полягають у взаємодії фенолів з 2-азагетарил-ацетонітрилами в етераті трифториду бору, який є і розчинником і каталізатором одночасно [4]. За цих умов було одержано широкий ряд α -азоліл-2-гідроксиацетофенонів, а серед α -азиніл-2-гідроксиацетофенонів відомі лише похідні піридину і хіноліну [4–6].

В цій роботі досліджено поведінку 2-піримідил-ацетонітрилів в реакції Губена-Гьоша з метою одержання α -піримідил-2-гідроксиацетофенонів і наступного синтезу піримідинових аналогів ізофлавононів. В якості вихідних сполук були використані 2-(4,6-диметил-2-піримідил)ацетонітрил (1) і 2-(2,6-диметил-4-піримідил)ацетонітрил (2), синтезовані за методом [7]. Нітри-

ли 1 і 2 вводили в реакцію Губена-Гьоша з резорцином і 4-етилрезорцином в етераті трифториду бору. Реакційну суміш гідролізували у кислому середовищі і нейтралізували розчином амоніаку. У випадку нітрилу 1 були виділені α -(4,6-диметил-2-піримідил)-2-гідроксиацетофенони 3а і 3б з невисокими виходами (30 % і 22 %, відповідно), що підтверджується спектральними даними. У спектрах ЯМР ^1H цих сполук спостерігаються два слабкопольні синглети ОН груп, сигнали ароматичних протонів резорцинової частини молекули, двопротонний синглет метиленової групи (4,37–4,38 м.ч.), а також шестипротонний синглет еквівалентних метильних груп (2,39 м.д.) і синглет протону Н-5' піримідинового фрагменту молекули (7,03 м.ч.). У спектрі ЯМР ^1H продукту, що утворився з нітрилу 2 і 4-етилрезорцину присутні слабкопольні синглети ОН груп (9,05 і 7,79 м.ч.), які зникають при додаванні D_2O , тільки два синглети ароматичних протонів (6,88 і 6,15 м.ч.), в аліфатичній області спектру спостерігаються сигнали етильної групи: 1,08 м.ч. (3Н, т, $J = 7,2$ Гц, $5\text{-CH}_3\text{CH}_2$), 2,44 м.ч. (2Н, к, $J = 7,2$ Гц, $5\text{-CH}_3\text{CH}_2$), два трипротонні синглети нееквівалентних метильних груп (1,62 м.ч. та 1,68 м.ч.) та дві пари однопротонних дублетів 3,17 м.ч. (1Н, д, $J = 16,4$ Гц), 3,02 м.ч. (1Н, д, $J = 12,0$ Гц) та 1,58 м.ч. (1Н, д, $J = 12,0$ Гц). Спектральні дані свідчать, що в цьому випадку бажаний α -піримідил-2-гідроксиацетофенон 4 не утворився; відбулося розкриття піримідинового циклу.



α -Гетарил-2-гідроксиацетофенони є ключовими сполуками в синтезі 3-гетарилхроменів. При взаємодії з ацилюючими агентами, такими як оцтовий, пропіоновий, трифтороцтовий, бурштиновий ангідриди або етоксалилхлорид вони зазнають ацилювання, що супроводжується циклізацією у 2-заміщені 3-гетарилхромени [4–6]. Раніше було встановлено, що реакція α -азоліл-2-гідроксиацетофенонів з хлорацетилхлори-

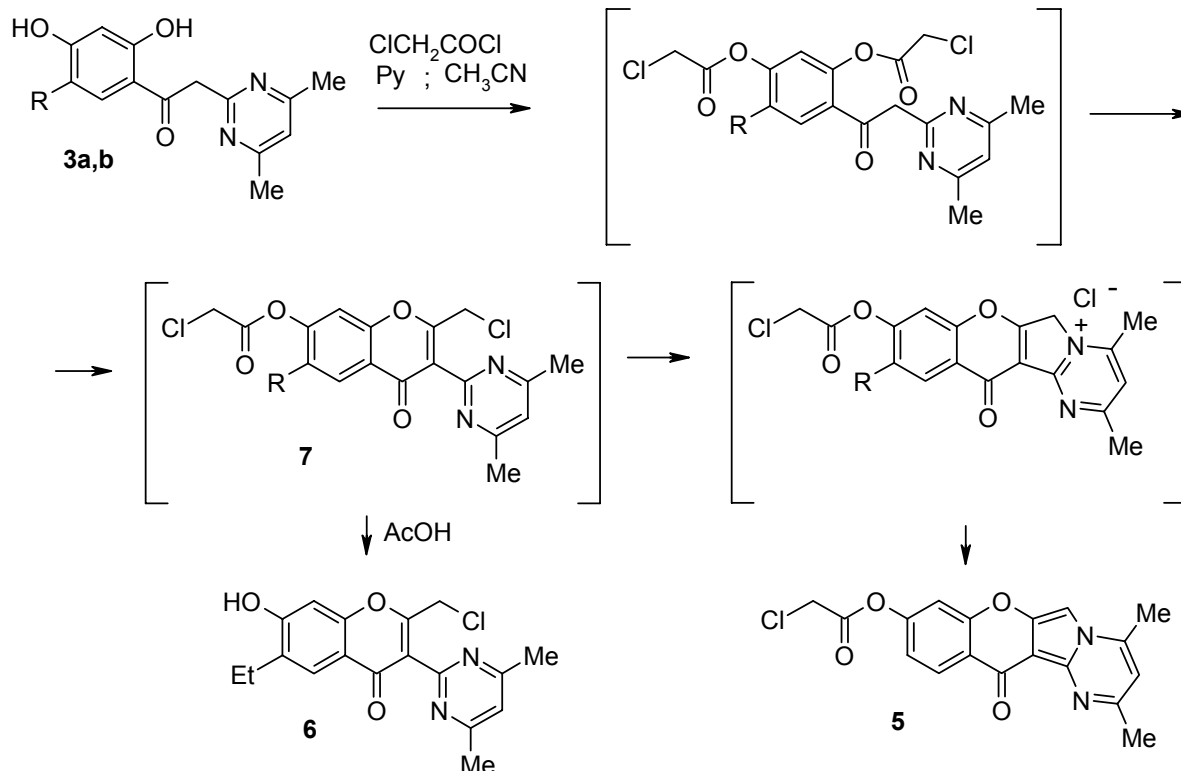
дом в ацетонітрилі в присутності піридину приводить до 2-хлоро-метил-3-азолілхроменів, тоді як для α -(2-піридил)- та α -(2-хіноліл)- похідних реакція іде далі і утворюються продукти внутрішньомолекулярної циклізації з анелюванням індолізинового або піролохінолінового циклу до хромонового ядра [8].

Ми дослідили взаємодію α -(4,6-диметил-2-піримідил)-2-гідроксиацетофенонів 3а і 3б з хлорацетилхлори-

лоридом. Реакцію проводили при нагріванні в ацетонітрилі в присутності піридину, як основи. У випадку сполуки **3a**, з реакційної суміші випав продукт **5**, який дає позитивну пробу Бейльштейна. В спектрі ЯМР ^1H цієї сполуки спостерігаються синглети двох нееквівалентних метильних груп (2,66 м.ч., 2,71 м.ч.), метиленової групи (4,62 м.ч.) і два дублети та три синглети в області ароматичних протонів, що відповідає структурі хлорацетату **5** - продукта внутрішньомолекулярної взаємодії стерично сприятливо розташованих 2-хлорометильної групи і атома нітрогену піримідинового ядра. Отже в результаті реакції відбулося послідовно ацилювання гідроксильних груп α -(4,6-диметил-2-піримідил)-2,4-дигідроксиацетофенону, конденсація у хромон і ацилювання піролопіримідинового циклу до ядра хромону з утворенням нової

гетероциклічної системи 12*H*-хромено[3',2':3,4]піроло[1,2-а]піримідин-12-ону (**5**).

Оскільки в реакції сполуки **3b** з хлорацетилхлоридом випадіння осаду не спостерігалось, реакційну суміш розбавили водою і відфільтрували осад, який за даними ТШХ містив суміш продуктів. Після кип'ятіння цієї суміші в оцтовій кислоті, був виділений продукт **6** з позитивною пробю Бейльштейна. У спектрі ЯМР ^1H цієї сполуки спостерігались сигнали етильної групи, синглети двох нееквівалентних метильних груп (2,63 м.ч., 2,72 м.ч.), двопротонний синглет метиленової групи (4,90 м.ч.), три синглети в області ароматичних протонів (6,97 м.ч., 7,22 м.ч., 7,87 м.ч.) і слабкопольний сигнал 7-ОН групи, що обмінюється з D_2O (10,48 м.ч.). Ці дані відповідають структурі 2-хлорометил-7-гідроксихромону **6**, продукту гідролізу проміжного хлорацетату **7**.



Експериментальна частина. Спектри ЯМР ^1H записані на спектрометрі Varian Mercury 400 (400 МГц) в $\text{DMSO}-d_6$, внутрішній стандарт TMS. ІЧ спектри записані на спектрометрі Perkin Elmer BX II в таблетках KBr. Температури плавлення виміряні на малогабаритному столі типу Boetius з приладом для спостережень РНМК 0.5 фірми VEB Analytic. Сполуки **1** і **2** синтезовані за методом [7].

1-(2,4-Дигідроксифеніл)-2-(4,6-диметил-2-піримідил)-1-етанон (3a). В суміш 2,94 г (20 ммоль) 2-(4,6-диметил-2-піримідил)ацетонітрилу (**1**) і 2,42 г (22 ммоль) резорцину в 20 мл етерату трифториду бору пропускали сухий HCl при нагріванні на водяній бані (50–70°C) та інтенсивному перемішуванні протягом 8 годин. Залишили на ніч. Реакційну суміш вилили в 200 мл води і кип'ятили 1 год при pH 1, охолодили, нейтралізували 25 % розчином амоніаку, відфільтрували осад. Перекристалізували з етанолу. Вихід 1,53 г (30 %). Світло жовті кристали, т. пл. 188–189°C (EtOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J , Гц): 2,39 (6H, с, 4'-CH₃, 6'-CH₃), 4,38 (2H, с, CH₂CO), 6,20 (1H, д, J = 2,0, H-3), 6,30 (1H, д.д, J = 2,0, J = 8,4, H-5), 7,03 (1H, с, H-5'), 7,75 (1H, д, J = 8,4,

H-6), 10,39 (1H, с, 4-OH), 12,35 (1H, с, 2-OH). Знайдено %: C 64,95; H 5,33; N 10,67. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Розраховано, %: C 65,11; H 5,46; N 10,85.

2-(4,6-Диметил-2-піримідил)-1-(5-етил-2,4-дигідроксифеніл)-1-етанон (3b). Одержували з нітрилу **1** та 4-етилрезорцину аналогічно сполуці **3a**. Масло, що утворилось після нейтралізації NH_4OH , відділили від розчину і кип'ятили 4 год в 50 мл толуену з насадкою Діна-Старка, розчинник випарили у вакуумі, залишок перекристалізували з пропанолу-2. Вихід 1,26 г (22 %). Жовті кристали, т. пл. 169°C (i-PrOH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. ч. (J , Гц): 1,12 (3H, т, J = 7,6, 5-CH₃CH₂), 2,39 (6H, с, 4'-CH₃, 6'-CH₃), 2,47 (2H, к, J = 7,6, 5-CH₃CH₂), 4,37 (2H, с, CH₂CO), 6,25 (1H, с, H-3), 7,03 (1H, с, H-5'), 7,63 (1H, с, H-6), 10,40 (1H, с, 4-OH), 12,22 (1H, с, 2-OH). Знайдено, %: C 67,04; H 6,45; N 9,93. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Розраховано, %: C 67,12; H 6,34; N 9,78.

2,4-Диметил-12-оксо-12*H*-хромено[3',2':3,4]піроло[1,2-а]піримідин-9-іл 2-хлорацетат (5). До розчину 0,13 г (0,5 ммоль) сполуки **3a** в 3 мл ацетонітрилу додали 0,12 мл (1,5 ммоль) піридину і 0,12 мл (1,5 ммоль) хлорацетилхлориду і кип'ятили 15 хв. Відфільтрували

осад, що випав, перекристалізували з ацетонітрилу. Вихід 0,02 г (11 %). Світло коричневі кристали, т. пл. 295–296°C (CH₃CN) Спектр ЯМР ¹H, δ, м. ч. (J, Гц): 2,66 (3H, с, CH₃), 2,71 (3H, с, CH₃), 4,62 (2H, с, 9-ОСОСН₂Cl), 7,06 (1H, с, Н-8), 7,18 (1H, д, J = 8,8, Н-10), 7,37 (1H, с, Н-3), 7,52 (1H, с, Н-6), 8,30 (1H, д, J = 8,8, Н-11). ІЧ спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1768 (C=O), 1656 (C=O_{цикл.}). Знайдено, %: С 60,83; Н 3,56; N 7,89; Cl 9,85. C₁₈H₁₃ClN₂O₄. Розраховано, %: С 60,60; Н 3,67; N 7,85; Cl 9,94.

7-Гідрокси-3-(4,6-диметил-2-піримідил)-6-етил-2-хлорометил-4Н-4-хроменон (6). До розчину 0,13 г (0,5 ммоль) сполуки **3b** в 3 мл ацетонітрилу додали 0,12 мл (1,5 ммоль) піридину і 0,12 мл (1,5 ммоль) хлорацетилхлориду і кип'ятили 20 хв. Реакційну суміш охолодили, додали 50 мл води, відфільтрували осад, що утворився, прокип'ятили в оцтовій кислоті. Вихід 0,04 г (24 %). Світло коричневі кристали, т. пл. вище 300°C (AcOH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. ч. (J, Гц): 1,28 (3H, т, J = 7,6, 6-CH₃CH₂), 2,63 (3H, с, CH₃), 2,68 (2H, к, J = 7,6, 6-CH₃CH₂), 2,72 (3H, с, CH₃), 4,90 (2H, с, 2-CH₂Cl), 6,97 (1H, с, Н-8), 7,22 (1H, с, Н-5'), 7,87 (1H, с, Н-6), 10,48 (1H, с, 7-ОН). Знайдено, %: С 62,51; Н 4,81; N 7,91; Cl 10,13. C₁₈H₁₇ClN₂O₃. Розраховано, %: С 62,70; Н 4,97; N 8,12; Cl 10,28.

Висновки. Таким чином досліджено поведінку 2-піримідилацетонітрилів у реакції Губена–Гьоша,

встановлено, що результат реакції залежить від будови вихідного нітрилу. Досліджено взаємодію α-(4,6-диметил-2-піримідил)-2,4-дигідроксиацетофенонів з хлорацетилхлоридом. В результаті цієї реакції синтезовано похідну нової гетероциклічної системи 12Н-хромено[3',2':3,4]пірроло[1,2-а]піримидин-12-ону.

Список використаних джерел

1. Surrey A.R. Name reactions in organic chemistry. 2nd Ed. Academic press New York and London, 1961, 278 p.
2. Hoesch K. Ber., 1915, 48 (1), 1122–1133.
3. Li J.J., Corey E.J. Name Reactions in Heterocyclic Chemistry II. John Wiley Sons, 2011, 704 p.
4. Казаков А.Л., Хиля В.П., Межеріцкий В.В., Литкей Ю. Природные и модифицированные изофлавоноиды. Изд. Ростовского ун-та, Ростов на Дону, 1985, 184 с.
5. Kazakov A.L., Khilya V.P., Mezheritskii V.V., Litkei G. Natural and modified isoflavonoids. Izd. Rostovsk. Univ., Rostov-on-the-Don, 1985, 184 p (in Russian).
6. Горбуленко Н.В., Хиля В.П. Укр. хим. журн., 1994, 60 (1), 79–91.
7. Gorbulyenko N.V., Khilya V.P., Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 1994, 60 (1), 79–91 (in Russian).
8. Frasinuk M.S., Khilya V.P. Chem. Heterocycl. Comp., 1999, 35 (1), 3–22.
9. Nestorak I.Yu., Tverdokhlebov A.V., Tolmachov A.A., Volovenko Yu.V. Heterocycles, 2010, 81 (3), 611–623.
10. Shokol T.V., Gorbulyenko N.V., Khilya V.P. Fr.-Ukr. J. Chem., 2013, 1 (1), 10–14.

Надійшла до редколегії 20.01.17

Т. Шокол, канд. хим. наук, shokol_tv@univ.kiev.ua,
И. Несторак, асп.,
Ю. Воловенко, д-р хим. наук,
В. Хиля, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Украины,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ 12Н-ХРОМЕНО[3',2':3,4]ПИРРОЛО[1,2-а]ПИРИМИДИН-12-ОНА

Исследовано поведение 2-пиридилацетонитрилов в реакции Губена–Геша, установлено, что результат реакции зависит от строения исходного нитрила. Исследовано взаимодействие α-(4,6-диметил-2-пиридил)-2,4-дигидроксиацетофенонов с хлорацетилхлоридом. В результате данной реакции синтезировано производное новой гетероциклической системы 12Н-хромено[3',2':3,4]пирроло[1,2-а]пиримидин-12-она.

Ключевые слова: ацилирование, внутримолекулярная циклизация, 7-гидрокси-3-(4,6-диметил-2-пиридил)-2-хлорометил-6-этил-4Н-4-хроменон, 2-пиридилацетонитрилы, α-пиридил-2,4-дигидроксиацетофеноны, 12Н-хромено[3',2':3,4]пирроло[1,2-а]пиримидин-12-он.

T. Shokol, PhD, shokol_tv@univ.kiev.ua,
I. Nestorak, PhD student,
Yu. Volovenko, Dr. Sci.,
V. Khilya, Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS OF THE NOVEL HETEROCYCLIC SYSTEM 12H-CHROMENO[3',2':3,4]PYRROLO[1,2-a]PYRIMIDIN-12-ONE

The behavior of 2-pyrimidinylacetonitriles, such as 2-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)acetonitrile and 2-(2,6-dimethyl-4-pyrimidinyl)acetonitrile in Houben-Hoesch reaction was investigated. It was found that the result of the reaction depends on the structure of the starting nitrile. The reaction of 2-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)acetonitrile and resorcinol or 4-ethylresorcinol in BF₃·Et₂O with hydrogen chloride, followed by hydrolysis resulted in α-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)-2,4-dihydroxyacetophenones, while 2-(2,6-dimethyl-4-pyrimidinyl)acetonitrile in this reaction failed to give α-(2,6-dimethyl-4-pyrimidinyl)-2,4-dihydroxyacetophenone because of the pyrimidine ring-opening. The interaction of α-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)-2,4-dihydroxyacetophenones with chloroacetyl chloride in acetonitrile in the presence of pyridine was investigated. α-(4,6-Dimethyl-2-pyrimidinyl)-2,4-dihydroxyacetophenones underwent acylation with chloroacetyl chloride, followed by cyclization to give 2-chloromethyl-7-chloroacetoxy-3-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)-4H-4-chromenones, which can undergo subsequent intramolecular cyclization with annelation of pyrrolopyrimidine ring to chromone core. A result of this reaction starting from α-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)-2,4-dihydroxyacetophenone is 2,4-dimethyl-12-oxo-12H-chromeno[3',2':3,4]pyrrolo[1,2-a]pyrimidin-9-yl 2-chloroacetate, which is the derivative of the new heterocyclic system 12H-chromeno[3',2':3,4]pyrrolo[1,2-a]pyrimidin-12-one.

Key words: acylation, 2-chloromethyl-3-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)-6-ethyl-7-hydroxy-4H-4-chromenone, intramolecular cyclization, 2-pyrimidinylacetonitriles, α-pyrimidinyl-2,4-dihydroxyacetophenones, 12H-chromeno[3',2':3,4]pyrrolo[1,2-a]pyrimidin-12-one.

УДК 547.821+ 547.781

Л. Потіха, канд. хім. наук, potikha_l@mail.ru,
В. Ковтуненко, д-р хім. наук,
А. Шелепюк, асп.,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЕЛЕКТРОФІЛЬНЕ ЗАМІЩЕННЯ В СОЛЯХ 6,8-ДІАРИЛ-1H-ІМІДАЗО[1,2-a]ПІРИДИНІЮ

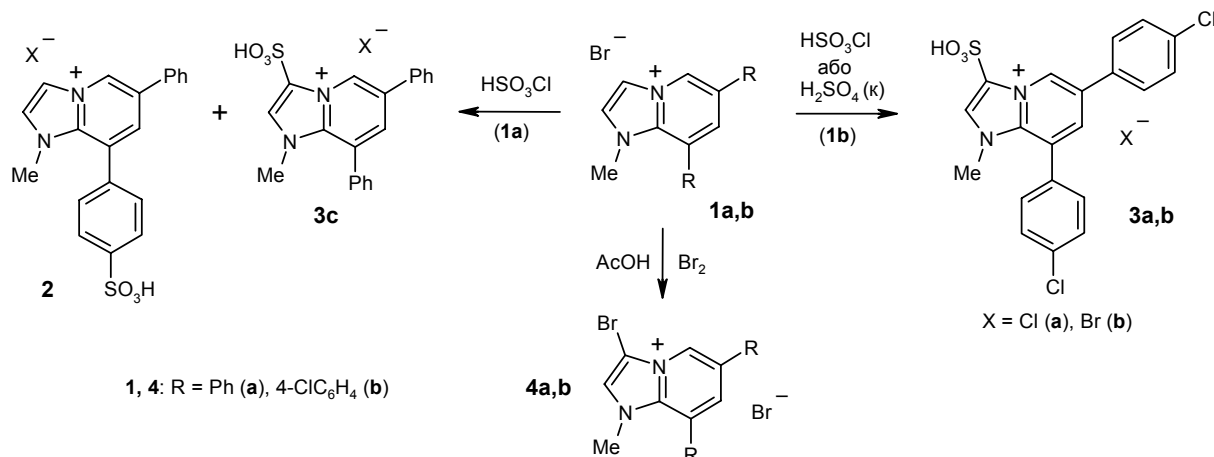
Досліджено електрофільне заміщення в катіоні 1H-імідазо[1,2-a]піридин-4-ію та розроблено методи синтезу галогенідів 6,8-біс(4-хлорофеніл)-1-метил-3-сульфо-1H-імідазо[1,2-a]піридин-4-ію і 3-бромо-6,8-діарил-1-метил-1H-імідазо[1,2-a]піридин-4-ію.

Ключові слова: сульфурвання, бромовання, катіон 1H-імідазо[1,2-a]піридин-4-ію, 3-сульфоімідазо[1,2-a]піридин, 3-бромоімідазо[1,2-a]піридин.

Вступ. Гетероциклічна система імідазо[1,2-a]піридину є основою ряду речовин з високим рівнем противірусної [1], протигрибової [2] активності, ефективних психотропних засобів [3], інгібіторів β-амілоїду [4] та антагоністів брадікінінових рецепторів (B₂) [5]. Для солей імідазо[1,2-a]піридину також виявлено високий рівень антибактеріальної [6-8], антискарінової [9] активності та запропоновано використання їх як ефективних препаратів для лікування психоневрологічних розладів [10]. Значна частина цих сполук отримана шляхом хімічної модифікації їх простіших представників. В деяких схемах для цього застосовувалось електрофільне заміщення в системі імідазо[1,2-a]піридину, однак, майже виключно, в незаміщених в положенні 1 похідних (вільні основи) [1, 11-16]. Електрофільне заміщення в катіоні іміда-

зо[1,2-a]піридинію описано лише на прикладі солі 1,2-диметилімідазо[1,2-a]піридинію [17] і показано, що таке перетворення (реакції нітрування, бромовання та ацилювання) відбувається досить легко з утворенням 3-заміщених продуктів. Втім, при наявності в структурі солі імідазо[1,2-a]піридинію замісників, які здатні виявляти високу активність в умовах електрофільного заміщення, питання напрямку реакції залишається відкритим.

Метою цієї роботи було вивчення можливості модифікації структури солей діарилзаміщених імідазо[1,2-a]піридинію шляхом електрофільного заміщення. Для цього вивчено взаємодію бромідів 6,8-діарил-1-метил-1H-імідазо[1,2-a]піридин-4-ію **1a,b** з сульфуючими реагентами та бромом.



Реакція сульфурвання похідних імідазо[1,2-a]піридину відома лише для незаміщених при N(1) похідних і здійснена при тривалому нагріванні з хлорсульфоновою кислотою в хлороформі з утворенням 3-сульфонової кислоти [14], або дією SO₃ при охолодженні з утворенням 1-сульфонату [18]. 1-Алкілзаміщені солі **1** легко розчиняються в кислотах, що дозволило провести реакції з сульфуючими реагентами без використання розчинників. Нами встановлено, що бромід 6,8-діфеніл-1-метил-1H-імідазо[1,2-a]піридин-4-ію **1a** активно реагує з HSO₃Cl при охолодженні реакційної суміші з утворенням суміші продуктів сульфурвання різної будови, розділення якої утруднене через низьку хроматографічну рухливість та недостатню відмінність в розчинності її компонентів. Згідно з даними спектру ЯМР ¹H основним компонентом (~80 %) одержаної суміші є продукт електрофільного заміщення в одному з бензенівих циклів. На це вказує збереження в спектрі сигналів імідазольного (H-2, H-3) і піридинового (H-5, H-7) циклів, та зміна картини резонансу протонів бензенівих циклів: група сигналів інтенсивністю 9H, з яких три

спростерігаються у вигляді чітких двопротонних дублетів. Наявність двох дублетів з більшою КССВ (³J = 8,0 Гц) свідчить про присутність пара-заміщеного фенільного фрагменту в молекулі. Виходячи з аналізу розподілу електронної густини у вихідній солі **1a**, який підтверджується положенням сигналів фенільних замісників в спектрі ЯМР ¹H [19], найбільш імовірний напрямок реакції є утворення продукту заміщення по 8-фенільному циклу – сполуки з будовою **2**.

На відміну від **1a** взаємодія бромиду 6,8-біс(4-хлорофеніл)похідної **1b** з HSO₃Cl відбувається більш однозначно – з утворенням одного продукту електрофільного заміщення по гетероциклічному фрагменту, про що свідчить відсутність в спектрах ЯМР ¹H одного з чотирьох характерних для вихідної системи однопротонних сигналів в області резонансу H-3, H-5. До аналогічного результату, але з більшим виходом (50 %), веде помірне нагрівання солі **1b** в концентрований сірчаній кислоті. Однак, відмінності в даних елементних аналізів та деякі відмінності спектральних характеристик продукту

ктів реакцій спонукали нас до більш детального вивчення доказів їх будови.

Зважаючи на наявність в реакційному середовищі потенційного відновника (HBr) заздалегідь важко передбачити не тільки напрямок процесу, але й ступінь окиснення Сульфуру в кінцевому продукті. Тому для остаточного вирішення питання структури продуктів перетворення проведено більш детальне вивчення методом ЯМР продукту реакції з H_2SO_4 (**3b**): виміряні спектри гомоядерної ^1H - ^1H кореляції COSY і NOESY, та спектри гетероядерної кореляції ^1H - ^{13}C через один хімічний зв'язок (HMQC) та через 2–3 зв'язки (HMBC). Одержані дані (рис. 1) дозволяють однозначно встановити положення замісника – при атомі C(3) імідазольного фрагменту, та віднести його будову до сульфогрупи на підставі величини хімічного зсуву атому Карбону зв'язаного з атомом Сульфуру ($\delta\text{C} = 100,46$ м.ч.). Відмінності в положеннях сигналів протонів імідазо[1,2-а]піридинового циклу (H-2, H-5, H-7) та *орто*-протонів 6-арильного фрагменту (H-2', H-6') продуктів сульфування HSO_3Cl (**3a**) та H_2SO_4 (**3b**) не перевищують 0,2 м.ч. Враховуючи подібність картини поглинання в ІЧ спектрах продуктів реакцій в області коливань ароматичних зв'язків, відмінності в ЯМР спектрах пов'язані, очевидно, з природою аніону в солі та ступенем асоціації його з катіоном. Згідно даним елементного аналізу з реакційного середовища були виділені відповідно хлорид **3a** та бромід **3b**.

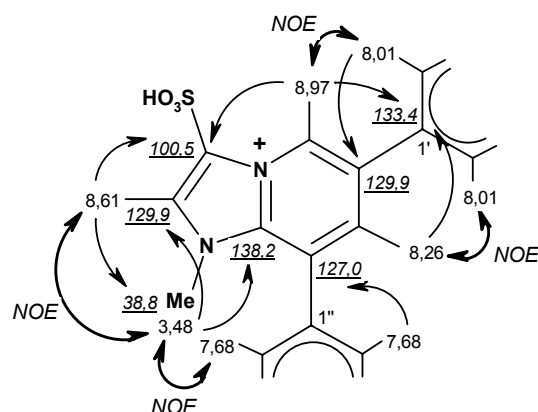


Рис. 1. Кореляції HMBC і NOESY для катіону 6,8-біс(4-хлорофеніл)-1-метил-3-сульфо-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію

Результати сульфування солі **1b** дозволяють зробити висновок про будову мінорного продукту сульфування солі **1a**, яка за даними спектру ЯМР ^1H відповідає 3-сульфопохідній **3c**.

При помірному нагріванні солей **1a,b** з бромом в оцтовій кислоті в обох випадках отримано продукти електрофільного заміщення по положенню 3 системи імідазо[1,2-а]піридинію – броміди 3-бromo-6,8-діарил-1-метил-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію (**4a,b**). Ці зам узгоджуються помітні, у порівнянні з вихідними сполуками [19, 20], парамагнітні зсуви сигналів протону імідазольного фрагменту (на 0,2-0,3 м.ч.) та H-7 (на 0,1 м.ч.) в γ -положенні піридинового циклу, які спостерігаються в тих же областях, що і в продуктах сульфування **3**.

Експериментальна частина. Спектри ЯМР ^1H (400 МГц) та ЯМР ^{13}C (100 МГц) записані на спектрометрі Varian Mercury 400 в DMSO-d_6 , внутрішній стандарт TMS, ІЧ спектри – на приладі Perkin Elmer BX в KBr. Температури плавлення виміряні на нагрівальному приладі Тіле. Елементні аналізи виконано за допомо-

гою універсального CHNS-аналізатора Vario MICRO Cube.

Хлорид 6,8-біс(4-хлорофеніл)-1-метил-3-сульфо-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію (3a**).** Суміш 2,17 г (5 ммоль) броміду 6,8-біс(4-хлорофеніл)-1-метил-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію **1b** та 5 мл HSO_3Cl перемішують при охолодженні (0°C) 2,5 години до повного розчинення твердої речовини. Розчин виливають на 10 г подрібненого льоду. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають водою та ацетоном, перекристалізують з MeNO_2 . Вихід 0,71 г (30 %). Безбарвні кристали, т. пл. $228\text{--}230^\circ\text{C}$ (MeNO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч. (J, Гц): 9,09 (1H, с, H-5), 8,42 (1H, с, H-2), 8,20 (1H, с, H-7), 7,81 (2H, д, $J = 8,0$, H-2', H-6'), 7,70–7,62 (6H, м, H-3', H-5', H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 3,49 (3H, с, CH_3). ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3473 (OH), 3098, 1491, 1233, 1091, 1063, 1043, 825, 657. Знайдено, %: C 51,24; H 3,26; N 6,06; S 6,59. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Розраховано, %: C 51,14; H 3,22; N 5,96; S 6,82.

Бромід 6,8-біс(4-хлорофеніл)-1-метил-3-сульфо-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію (3b**).** 2,17 г (5 ммоль) сполуки **1b** в 5 мл концентрованої H_2SO_4 витримують 1 годину за кімнатної температури. Розчин виливають на 10 г подрібненого льоду. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають водою та ацетоном, перекристалізують з MeNO_2 . Вихід 1,29 г (50 %). Безбарвні кристали, т. пл. $188\text{--}189^\circ\text{C}$ (MeNO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч. (J, Гц): 8,97 (1H, д, $J = 1,5$, H-5), 8,61 (1H, с, H-2), 8,26 (1H, д, $J = 1,5$, H-7), 8,01 (2H, д, $J = 8,0$, H-2', H-6'), 7,68 (4H, м, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 7,63 (2H, д, $J = 8,0$, H-3', H-5'), 3,48 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.ч.: 138,18 (C-8a), 135,34 (C-7, C-4''), 135,00 (C-4'), 133,41 (C-1'), 132,71 (C-3'', C-5''), 132,44 (C-1''), 130,35 (C-2', C-6'), 129,90 (C-2, C-6, C-3', C-5'), 129,25 (C-2'', C-6''), 126,96 (C-8), 124,29 (C-5), 38,77 (CH_3). ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3440 (OH), 3076, 1491, 1247, 1228, 1163, 1091, 839. Знайдено, %: C 46,25; H 3,07; N 5,67; S 6,47. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Розраховано, %: C 46,71; H 2,94; N 5,45; S 6,24.

Сульфування броміду 6,8-дифеніл-1-метил-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію **1a** проведено за методикою синтезу продукту **3a** і отримано суміш солей 1-метил-6-феніл-8-(4-сульфофеніл)-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію (**2**) та 1-метил-6,8-дифеніл-3-сульфо-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію (**3c**) (4 : 1).

Сполука **2**: Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч. (J, Гц): 9,43 (1H, с, H-5), 8,48 (1H, с, H-3), 8,25 (1H, с, H-2), 8,15 (1H, с, H-7), 7,84 (2H, д, $J = 8,0$, H-3', H-5'), 7,80–7,78 (3H, м, H-2', H-4', H-6'), 7,73 (2H, д, $J = 8,0$, H-2'', H-6''), 7,63 (2H, д, $J = 8,0$, H-3'', H-5''), 3,49 (3H, с, CH_3).

Сполука **3c**: Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч. (J, Гц): 9,09 (1H, с, H-5), 8,41 (1H, с, H-2), 8,19 (1H, с, H-7), 7,90–7,55 (10H, м, H-2'–H-6', H-2''–H-6''), 3,48 (3H, с, CH_3).

Броміди 3-бromo-6,8-діарил-1-метил-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію (4a,b**).** До розчину 5 ммоль броміду 6,8-діарил-1-метил-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію **1a,b** в 10 мл льодяної AcOH додають розчин 0,2 мл (8,5 ммоль) бром у 3 мл AcOH і перемішують 5–10 хвилин при $40\text{--}50^\circ\text{C}$. Розчинник випаровують при пониженому тиску і додають 20 мл води. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають розчином сульфату натрію та ацетоном, перекристалізують з MeNO_2 .

Сполука **4a**. Вихід 1,0 г (45 %). Безбарвні кристали, т. пл. $276\text{--}278^\circ\text{C}$ (MeNO_2). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.ч. (J, Гц): 8,98 (1H, д, $J = 1,1$, H-5), 8,64 (1H, с, H-2), 8,27 (1H, д, $J = 1,1$, H-7), 7,97 (2H, д, $J = 8,0$, H-2', H-6'), 7,78 (2H, д, $J = 8,0$, H-2'', H-6''), 7,66–7,62 (4H, м, H-3', H-5', H-3'', H-5''), 3,46 (3H, с, CH_3). ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} :

2957, 1492, 1224, 827. Знайдено, %: С 53,98; Н 3,59; N 6,22. $C_{20}H_{16}Br_2N_2$. Розраховано, %: С 54,08; Н 3,63; N 6,31.

Сполука **4b**. Вихід 1,8 г (70 %). Безбарвні кристали, т. пл. 264–266 °C ($MeNO_2$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.ч. (J, Гц): 8,99 (1H, с, H-5), 8,64 (1H, с, H-2), 8,29 (1H, с, H-7), 8,03 (2H, д, J = 8,0, H-2', H-6'), 7,76–7,63 (6H, м, H-3', H-5', H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 3,50 (3H, с, CH_3). ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 2982, 1487, 1087, 817. Знайдено, %: С 46,78; Н 2,63; N 5,25. $C_{20}H_{14}Br_2Cl_2N_2$. Розраховано, %: С 46,82; Н 2,75; N 5,46.

Висновки. Таким чином, нами показано, що катіон 6,8-діарил-1-метил-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію **1** виявляє активність в реакціях електрофільного заміщення. Основним напрямком реакції, за умови наявності пара-замісників в бензенових циклах є заміщення в положенні 3 гетероциклічної системи.

Список використаних джерел

1. Gudmundsson K.S., Williams J.D., Drach J.C., Townsend L.B. J. Med. Chem., 2003, 46(8), 1449–1455.
2. Beeswick P.J., Campbell I.B., Naylor A. World Patent Application WO 9631509.
3. Holm K.J., Goa K.L. Drugs, 2000, 59 (4), 865–889.
4. Zhuang Z.P., Kung M.P., Wilson A., Lee C.W., Plossl K., Hou C., Holtzman D.M., Kung H.F. J. Med. Chem., 2003, 46 (2), 237–243.
5. Abe Y., Kayakiri H., Satoh S., Inoue T., Sawada Y., Imai K.H. J. Med. Chem., 1998, 41 (4), 564–578.

6. Ishikawa T., Iizawa Y., Okonogi K., Miyake A. J. Antibiotics, 2000, 53 (10), 1053–1070.
7. Senn-Bilfinger J. US Patent 5824687, U.S.A., 1998.
8. Kishimoto S., Tomimatsu K., Miyake A., Yoshimura Y. US Patent 4921851, U.S.A., 1990.
9. Kaiser C., Spagnuolo C.J., Adams Jr. T.S., Audia V.H., Dupont A.C., Hatoum H., Lowe V.C., Prosser J.C., Sturm B.L., Noronha-Blob L. J. Med. Chem., 1992, 35 (23), 4415–4424.
10. Patnaik S., Marugan J.J., Liu K., Zheng W., Southall N., Dehdashti S.J., Thorsell A., Heilig M., Bell L., Zook M., Eskay B., Brimacombe K.R., Austin C.P. J. Med. Chem., 2013, 56 (22), 9045–9056.
11. Ikemoto T., Wakimasu M. Heterocycles, 2001, 55 (1), 99–108.
12. Mondal S., Samanta S., Singsardar M., Mishra S., Mitra S., Hajra A. Synthesis, 2016, 48 (22), 4009–4015.
13. Castera-Ducros C., El-Kashef H., Piednoël M., Remusat V., Teulade J.-C., Verhaeghe P., Rathelot P., Vanelle P. Lett. Org. Chem., 2016, 13 (7), 519–525.
14. Ma Y., Sun G., Chen D., Peng X., Chen Y.-L., Su Y., Ji Y., Liang J., Wang X., Chen L., Ding J., Xiong B., Ai J., Geng M., Shen J.J. Med. Chem., 2015, 58 (5), 2513–2529.
15. Li C., Ai J., Zhang D., Peng X., Chen X., Gao Z., Su Y., Zhu W., Ji Y., Chen X., Geng M., Liu H. ACS Med. Chem. Lett., 2015, 6 (5), 507–512.
16. Damour D., Nemecek C., Nemecek P., Wentzler S. US Patent 2011/257171, U.S.A., 2011.
17. Ельцов А.В., Мартынова В.П., Захс Э.Р., Шустова Л.П. Журн. орг. химии, 1974, 10 (11), 2467.
- El'tsov A.V., Martynova V.P., Zachs E.R., Shustova L.P. Zhurnal Organicheskoi Khimii, 1974, 10 (11), 2467 (in Russian).
18. Edward J.T., Whiting J. Can. J. Chem., 1971, 49, 3502–3514.
19. Potikha L., Kovtunen V., Turelyk A., Turov A., Tolmachev A. Synth. Commun., 2008, 38 (12), 2061–2070.
20. Potikha L.M., Kovtunen V.A., Turelyk A.R., Turov A.V. Chem. Heterocycl. Comp., 2010, 46 (1), 82–95.

Надійшла до редколегії 20.01.17

Л. Потиха, канд. хим. наук, potikha_l@mail.ru,
В. Ковтуненко, д-р хим. наук,
А. Шелепюк, аспирант,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ЕЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В СОЛЯХ 6,8-ДИАРИЛ-1H-ИМИДАЗО[1,2-А]ПИРИДИНИЯ

Исследовано электрофильное замещение в катионе 1H-имидазо [1,2-а] пиридин-4-ия и разработаны методы синтеза галогенидов 6,8-бис (4-хлорофенил)-1-метил-3-сульфо-1H-имидазо [1,2-а] пиридин-4-ия и 3-бромо-6,8-диарил-1-метил-1H-имидазо [1,2-а] пиридин-4-ия.

Ключевые слова: сульфирование, бромирование, катион 1H-имидазо [1,2-а] пиридин-4-ия, 3-сульфоимидазо[1,2-а]пиридин, 3-бромоимидазо [1,2-а] пиридин.

L. Potikha, PhD, potikha_l@mail.ru,
V. Kovtunen, Dr. Sci.,
A. Shelepyuk, PhD-Student,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

ELECTROPHILIC SUBSTITUTION IN 6,8-DIARYL-1H-IMIDAZO [1,2-A] PYRIDINIUM SALTS

Imidazo[1,2-a]pyridine moieties have attracted much recent interest because of their broad range of pharmacological activities. Electrophilic substitution is increasingly used in recent years as a method of modifying their structure. This paper studied electrophilic substitution in the 1H-imidazo[1,2-a]pyridin-4-ium cation. Sulfonation and bromination reactions were investigated for imidazo[1,2-a]pyridinium derivatives with an aryl groups substituted at the pyridine cycle. We confirmed that the main direction of electrophilic substitution in 1-alkyl-1H-imidazo[1,2-a]pyridin-4-ium cation, as in unsubstituted in position 1 derivatives, is position 3. The formation of substitution product on phenyl groups of the molecule is possible in the presence of unsubstituted in 4 position phenyl groups.

The treatment of 6,8-bis(4-chlorophenyl)-1-methyl-1H-imidazo[1,2-a]pyridin-4-ium bromide with HSO_3Cl or $H_2SO_4(c)$ gave 6,8-bis(4-chlorophenyl)-1-methyl-3-sulfo-1H-imidazo[1,2-a]pyridin-4-ium halogenides. These results are similar to those for the reactions of 6,8-diaryl-1-methyl-1H-imidazo[1,2-a]pyridin-4-ium bromides with Br_2 in $AcOH$, which gave 3-bromo-6,8-diaryl-1-methyl-1H-imidazo[1,2-a]pyridin-4-ium bromides. However, the treatment of 6,8-diphenyl-1-methyl-1H-imidazo[1,2-a]pyridin-4-ium bromide with HSO_3Cl provided a mixture of 1-methyl-6-phenyl-8-(4-sulphophenyl)-1H-imidazo[1,2-a]pyridin-4-ium and 1-methyl-6,8-diphenyl-3-sulfo-1H-imidazo[1,2-a]pyridin-4-ium halogenides (4 : 1) that could not be separated.

The structure of products is proved by two-dimensional correlation spectroscopy NMR methods (COSY, NOESY, HMQC, HMBC).

Key words: sulfonation, bromination, 1H-imidazo [1,2-a] pyridin-4-ium cation, 3-sulfoimidazo[1,2-a]pyridin, 3-bromoimidazo [1,2-a] pyridin.

УДК 547.571

Б. Похила, студ.,
Н. Горбуленко, канд. хім. наук, n_gorbulyenko@ukr.net,
В. Хиля, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

РЕАЛІЇ БРОМУВАННЯ 2,4-ДИГІДРОКСИАЦЕТОФЕНОНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ

Досліджено бромовання резацетофенону в широкому спектрі умов – при гетерогенному бромованні з CuBr_2 та з *N*-бромосукцинімідом (НБС) в різних розчинниках з ініціатором та за його відсутності. Показано, що за означених умов, бромовання резацетофенону проходить не селективно, головним чином у ядро, а не у бічний ланцюг, з утворенням суміші бромпохідних, які було ідентифіковано. Бромованню резацетофенону у ядро безумовно сприяє наявність у його структурі двох гідроксильних груп. Селективне бромовання бічного ланцюга відбувається за умови усунення впливу цих груп, що досягається їх блокуванням, наприклад, при алкілюванні, ацилюванні, бензилюванні тощо. Досліджено бромовання діацетоксипохідної резацетофенону. Показано, що бромовання 2,4-діацетоксиацетофенону і при гетерогенному бромованні з CuBr_2 і при фотохімічному бромованні з НБС у етері іде в α -положення до карбонільної групи з одночасним дезацилюванням, утворюючи α -бромо-2,4-дигідроксиацетофенон.

Ключові слова: гетерогенне бромовання з CuBr_2 , фотохімічне бромовання з *N*-бромсукцинімідом, 5-бромо-2,4-дигідроксиацетофенон, 3-бромо-2,4-дигідроксиацетофенон, 3,5-дибромо-2,4-дигідроксиацетофенон, α -бромо-2,4-дигідроксиацетофенон, α -бромо-2,4-дигідрокси-5-бромоацетофенон.

Вступ. Синтез високо функціоналізованих похідних ацетофенону становить значний науковий і практичний інтерес, бо ці похідні є ключовими проміжними продуктами при отриманні гетероциклічних сполук з широким спектром біологічної активності (протитуберкульозна, антимікробна, антигрибкова, гіполіпідемічна) [1–5], можуть виступати дериватизаційними реагентами при визначенні ліків та метаболітів з кислотними групами методом ВЕРХ [6] та інше.

Один з напрямків стратегії, прийнятої для отримання високо функціоналізованих ацетофенонів включає α -бромовання похідних ацетофенону. Незважаючи на те, що на даний час розроблено надійні методи α -бромовання різних за будовою ацетофенонів, про α -бромовання саме 2,4-дигідроксиацетофенону (резацетофенону) йдеться лише в трьох публікаціях [7–9].

В роботах [7, 8] бромовання резацетофенону проводили з CuBr_2 в гетерогенному середовищі, при цьому в роботі [8] розглядалися варіанти проведення реакції як при звичайному нагріванні так і при ультразвуковому опроміненні. Щодо продукту бромовання, то за результатами роботи [7] він був отриманий за 3–5 годин з майже кількісним виходом (майже 40 %, як кристалічна матерія), з т. пл. 128–138°C для сирого продукту, а після декількох кристалізацій з бензолу з т. пл. 144–145°C (дані літератури – 127°C [10]). За даними роботи [8] бромовання резацетофенону відбувається впродовж 5 год. при звичайному нагріванні та за 20 хв. при ультразвуковому опроміненні з виходами 3 % та 2 %, відповідно. Наведені дані спектроскопічних досліджень та елементного аналізу продукту бромовання переконливо доводять будову α -бромо-2,4-дигідроксиацетофенону. Фотохімічне α -бромовання резацетофенону [9] проводили з *N*-бромсукцинімідом (НБС) в етері при 30°C за відсутності каталізатора або ініціатора при UV-vis опроміненні в атмосфері азоту, аналізували продукт реакції методом ГХ. За 5 хв. конверсія складала 75 мас. % при селективності 100 %. По кожній з робіт постають питання: яку так будову має продукт бромовання у роботі [7], в чому причина низьких виходів α -бромо-2,4-дигідроксиацетофенону у роботі [8], як співвідносяться поняття конверсія 75 мас. % при селективності 100 % з реальним виходом α -бромо-2,4-дигідроксиацетофенону у роботі [9].

Ми мали намір використати α -бромо-2,4-дигідроксиацетофенон в реакції з імідазолом для одержання α -(імідазол-1-іл)-2,4-дигідроксиацетофенону, що є ключовим синтоном в синтезі 3-(імідазол-1-іл)хромонів,

проте невизначеність з методикою α -бромовання резацетофенону спонукала нас в першу чергу з'ясувати це питання.

Мета роботи – вивчення закономірностей протікання реакції бромовання резацетофенону та його похідних і визначення будови продуктів реакції.

Об'єкти і методи досліджень. Об'єкти досліджень – продукти реакції бромовання резацетофенону та його похідних. Методи досліджень – ^1H ЯМР спектроскопія.

Результати та їх обговорення. При проведенні гетерогенного бромовання з CuBr_2 резацетофенону **1** в умовах [7] дійсно був отриманий сирий продукт з т. пл. 128–138°C, при багаторазовій перекристалізації якого з бензолу отримана сполука з т. пл. 144–145°C, проте за даними ПМР спектроскопії це не бажаний α -бромо-2,4-дигідроксиацетофенон **2**. В спектрі ^1H ЯМР отриманої сполуки спостерігаються сигнали характерні для 5-бромо-2,4-дигідроксиацетофенону **3** – два однопотонні синглети в слабкому полі, які відповідають протонам гідроксильних груп 2-OH при 12,35 м.ч. та 4-OH при 11,20 м.ч., два однопотонних синглети 6-H при 7,88 м.ч. та 3-H при 6,41 м.ч. та трипротонний синглет при 2,50 м.ч., що відповідає CH_3 групі. Продукт, отриманий після повного упарювання маточного розчину після кристалізації, за даними ПМР спектроскопії представляв собою суміш резацетофенону **1**, його 5-бромо-похідної **3**, 3-бромо-похідної **4** та α -бромо-2,4-дигідрокси-5-бромоацетофенону **5**.

Нами було проведено бромовання резацетофенону **1** з НБС в етері з ініціатором 2,2-азобісізообутіро-нітрилом. В цьому випадку основним продуктом реакції виявився 3-бромо-2,4-дигідроксиацетофенон **4**, а концентрований маточний розчин представляв собою суміш вихідного резацетофенону **1**, 3-бромо-похідної **4** та 3,5-дибромо-похідної **6** (у співвідношенні 1:3:1,8). В спектрі ^1H ЯМР 3-бромо-2,4-дигідроксиацетофенону **4** спостерігаються сигнали гідроксильних груп при 13,40 м.ч. (2-OH) та 11,10 м.ч. (4-OH) та два дублети при 7,67 м.ч. та 6,54 м.ч., що відповідають протонам 6-H та 5-H, відповідно, та трипротонний синглет при 2,57 м.ч., що відповідає CH_3 групі.

Бромовання резацетофенону **1** з НБС та ініціатором в CCl_4 проходить з утворенням суміші резацетофенону **1**, його 3-бромо-похідної **4**, 5-бромо-похідної **3** та 3,5-дибромо-похідної **6** (у співвідношенні 1:1:1,5:2,4), де основним продуктом за даними ПМР спектроскопії є 3,5-дибромо-похідна **6**.

Список використаних джерел

1. Castagnolo D., De Logu A., Radi M., Bechi B., Manetti F., Magnani M., Supino S., Meleddu R., Chisu L., Botta M. Bioorgan. Med. Chem., 2008, 16, 8587–8591.
2. Balan A.M., Florea O., Moldoveanu C., Zbancioc Ghe., Iurea D., Mangalagiu I.I. Eur. J. Med. Chem., 2009, 44, 2275–2279.
3. Butnariu R., Caprosu M., Bejan V., Ungureanu M., Poiata A., Tuchilus C., Florescu M., Mangalagiu I.I. J. Het. Chem., 2007, 44, 1149–1152.
4. Emami S., Foroumadi A., Falahati M., Lotfali E., Rajabalian S., Ebrahimi S.-A., Farahyar S., Shafiee A. Bioorg. & Med. Chem. Lett., 2008, 18, 141–146.
5. Cozzi P., Mongelli N., Pillan A.J. Heterocycl. Chem., 1984, 21, 311–315.
6. Munns R.K., Roybal J.E., Shimoda W., Hurlbut J.A. J. Chromatogr., 1988, 442, 209–218.
7. King L.C., Ostrum G.K. J. Org. Chem., 1964, 29, 3459–3461.
8. Arbuj S.S., Waghmode S.B., Ramaswamy A.V. Tetrahedron Lett., 2007, 48, 1411–1415.
9. Zbancioc G.N., Zbancioc A.M.V., Mantu D., Miron A., Tănase C., Mangalagiu I.I. Rev. Roum. Chim., 2010, 55 (11–12), 983–987.
10. Naik G.N., Crawford T.H. Indian J. Chem., 1966, 4, 273–274.
11. ELI LILLY AND COMPANY, Herr R.J., Jungheim L.N., McGill J. McNeill, III, Thrasher K.J., Valluri M. Compounds, methods and formulations for the oral delivery of a glucagon like peptide (GLP)-1 compound or an melanocortin 4 receptor (MC4) agonist peptide. Patent WO2005/019184. Publ. 03. 03. 2005.
12. Barraclough P., Black J.W., Cambridge D., Capon E., Cox M.R., Firmin D., Gerskowitch V., Giles H., Glen R., Hill A., Hull R., Iyer R., Kettle D., King W., Nobbs M., Randall P., Skone P., Smith S., Vine S., Wharton C., Whiting M. Eur. J. Med. Chem., 1992, 27 (3), 207–217.
13. Vyas S.G., Kulkarni A.D. Indian J. Chem. Sec.B: Org.Chem. Incl. Med. Chem., 1979, 17, 305–306.

Надійшла до редколегії 20.01.2017

Б. Похла, студ.,
Н. Горбуленко, канд. хим. наук,
n_gorbulyenko@ukr.net;
В. Хилия, д-р хим. наук,
чл.-корр. НАН України
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

РЕАЛИИ БРОМИРОВАНИЯ 2,4-ДИГИДРОКСИАЦЕТОФЕНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Исследовано бромирование резацетофенона в широком спектре условий – при гетерогенном бромировании с CuBr_2 и с НБС в различных растворителях с инициатором и в его отсутствии. Показано, что при указанных условиях, бромирование резацетофенона проходит не селективно, главным образом в ядро, а не в боковую цепь, с образованием смеси бромпроизводных, которые были идентифицированы. Бромированию резацетофенона в ядро безусловно способствует наличие в его структуре двух гидроксильных групп. Селективное бромирование в боковую цепь происходит при условии устранения влияния этих групп, достигается их блокировкой, например, при алкилировании, ацилировании, бензилировании и т.д. Исследовано бромирование диацетоксипроизводного резацетофенона. Показано, что бромирование 2,4-диацетоксиацетофенона и при гетерогенном бромировании с CuBr_2 и при фотохимическом бромировании с НБС в эфире идет в α -положение к карбонильной группе с одновременным деацилированием с образованием α -бром-2,4-дигидроксиацетофенона.

Ключевые слова: гетерогенное бромирование с CuBr_2 , фотохимическое бромирование с N-бромсукцинимидом, 5-бром-2,4-дигидроксиацетофенон, 3-бром-2,4-дигидроксиацетофенон, 3,5-дибром-2,4-дигидроксиацетофенон, α -бром-2,4-дигидроксиацетофенон, α -бром-2,4-дигидрокси-5-бромацетофенон.

B. Pokhyla, student,
N. Gorbulyenko, PhD, n_gorbulyenko@ukr.net,
V. Khilya, Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

BROMINATION REALITIES OF 2,4-DIHYDROXYACETOPHENONE AND ITS DERIVATIVES

Bromination process of resacetophenone was studied in a wide range of conditions – the heterogeneous bromination with CuBr_2 and photochemical bromination with N-bromosuccinimide (NBS) in various solvents with an initiator and in the absence thereof. It is shown that under all these conditions, the bromination of resacetophenone passes not selectively, mainly in the nucleus, but not in the side chain, to form a mixture of different bromo derivatives, that have been identified by the aid of ^1H NMR spectroscopy. Exactly the presence of two hydroxyl groups in the structure of the resacetophenone defines the direction of the bromination process. It is necessary to eliminate the influence of these groups for selective bromination of the resacetophenone side chain. The elimination of the influence of hydroxyl groups may be achieved by blocking them, for example, by their alkylation or benzylation. Examples of selective α -bromination of alkoxy and benzyloxy resacetophenone derivatives were described in the literature, but as it is known the subsequent process of removing the blocking and transition to the α -bromo-2,4-dihydroxyacetophenone often proves quite problematic. The bromination process of resacetophenone 2,4-diacetoxy and 2-hydroxy-4-acetoxy derivatives were explored. It was found that both the heterogeneous bromination with CuBr_2 and the photochemical bromination with NBS in the ether of 2,4-diacetoxyacetophenone held in α -position to the carbonyl group with simultaneous deacylation to give α -bromo-2,4-dihydroxyacetophenone. but in the case of photochemical bromination desired α -bromo-2,4-dihydroxyacetophenone is formed in admixture with resacetophenone in a ratio of 1 to 3. The heterogeneous bromination with CuBr_2 of 2-hydroxy-4-acetoxyacetophenone held in α -position to the carbonyl group with simultaneous deacylation to give α -bromo-2,4-dihydroxyacetophenone in admixture with resacetophenone in a ratio of 1 to 0.75.

Keywords: heterogeneous bromination CuBr_2 , photochemical bromination with N-bromosuccinimide, 5-bromo-2,4-dihydroxyacetophenone, 3-bromo-2,4-dihydroxyacetophenone, 3,5-dibromo-2,4-dihydroxyacetophenone, α -bromo-2,4-dihydroxyacetophenone, α -bromo-2,4-dihydroxy-5-bromoacetophenone.

УДК 547.828.2

В. Буханько, асп., valerkabu@gmail.com
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
 Університет Тулузи III Поля Сабатьє, Тулуза,
 З. Войтенко, д-р хім. наук,
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
 П. Г. Лакруа, д-р хім. наук,
 І. Мальфан, д-р хім. наук,
 Університет Тулузи III Поля Сабатьє, Тулуза

РУТЕНІЙ-НІТРОЗИЛЬНІ КОМПЛЕКСИ З ТЕРПІРИДИНОВИМИ ЛІГАНДАМИ ЯК ДОНОРИ НІТРОГЕН (II) ОКСИДУ

Вперше синтезовано рутеній-нітрозильні комплекси з флуореніл-терпіридиновим лігандом. За допомогою рентгеноструктурного аналізу досліджено кристалічну структуру ліганду та комплексу. Показано практичну цінність модифікації вихідного комплексу $[Ru^{II}(py)_4Cl(NO)](PF_6)_2 \cdot 1/2H_2O$ з точки зору його оптичних параметрів та біологічної стабільності. Квантово-хімічними розрахунками показано перспективи подальшого модифікування структури ліганду для підвищення його ефективності в процесі двохфотонної абсорбції. Доведена можливість ефективного вивільнення нітрозильних радикалів під час однофотонної абсорбції з комплексів цис- та транс- $[Ru^{II}(FT)Cl_2(NO)](PF_6)_2$.

Ключові слова: нітроген (II) оксид, терпіридин, двофотонна абсорбція, теорія функціоналу електронної густини.

Вступ. Наш інтерес до рутеній-нітрозильних $[Ru(NO)]$ комплексів значно виріс під час досліджень, спрямованих на пошук нових нелінійно-оптичних перемикачів, що працюють на молекулярному рівні та активуються додатковим фізико-хімічним впливом [1, 2], наприклад, під час фотоізомеризації [3]. Однак, щоб стати практично застосованим, цей підхід вимагає високого виходу ізомеризації в твердому стані. На даний момент виключно високий вихід фото-перемикачання був виявлений для кристалів $[Ru^{II}(py)_4Cl(NO)](PF_6)_2 \cdot 1/2H_2O$ (рис. 1), в яких більше 92 % рутеній-нітрозильних одиниць можуть піддаватися ізомеризації до рутеній-ізонітрозильних $[Ru(ON)]$. Така властивість робить сполуку особливо цікавою з точки зору її нелінійно-оптичних властивостей.

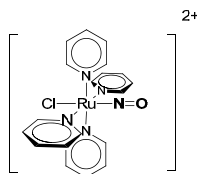


Рис. 1. $[Ru^{II}(py)_4Cl(NO)]^{2+}$

Останні кілька років можна спостерігати зростання інтересу до рутеній-нітрозильних комплексів. Дійсно, кількість публікацій, отриманих з баз даних SciFinder за запитом "ruthenium-nitrosyl", зростає стабільно, починаючи з 1998 року. Відзначимо, що 40 % результатів стосуються "NO ізомеризації", останні присвячені "NO вивільненню".

Усвідомлюючи різноманітні технічні обмеження в розробці таких молекулярних нелінійно-оптичних перемикачів, що стосуються температурних ефектів, ми поступово почали глибше цікавитися вивільненням NO радикалів з рутеній-нітрозильних комплексів. Нітроген (II) оксид відіграє важливу роль в багатьох біологічних процесах, при цьому важливо відмітити, що його вплив

сильно залежить від його концентрації. Наприклад, за концентрації 10^{-9} М нітроген монооксид сприяє проліферації клітин, що потенційно може бути використано для вирощування тканин та їх лікування, але за мікромолярних концентрацій NO призводить до смерті клітин та є цікавим з точки зору лікування раку. Комплекси $[Ru(NO)]$ виявляються найбільш перспективними тому, що вони, як правило, є досить стабільними та можуть вивільняти необхідну кількість NO під час опромінення, і тільки у такий спосіб.

Результати та їх обговорення. Взята за основу сполука $[Ru^{II}(py)_4Cl(NO)]^{2+}$ має ряд недоліків, що обмежують її практичне використання. По-перше – це лабільність піридинового ліганду в біологічних системах, а по-друге, вивільнення нітрозильного радикалу стає можливим лише при опроміненні сполуки хвилями діапазону 300–500 нм, що лежить поза межами терапевтичного вікна ($\lambda = 600$ –1300 нм). Для уникнення цих обмежень більш стійкий комплекс $[Ru^{II}(R-terpy)Cl_2(NO)]^+$, де R-terpy – заміщений терпіридин, був запропонований як основа для подальших досліджень. Крім того, була продемонстрована можливість та доцільність використання методу двофотонної абсорбції (ДФА), під час якої енергія збудження "розподіляється" на два фотони з довжинами хвиль в діапазоні 800–1000 нм, що знаходиться у межах терапевтичного вікна. Існують і інші переваги в застосуванні ДФА, наприклад, можливість використання лазерів з більш коротким, ніж піко секундний, імпульсним випромінюванням. Це дозволяє уникнути додаткового пошкодження біологічних тканин при лікуванні, а також забезпечує високу локалізацію впливу та можливість подіяти на кожну клітину окремо без ушкодження сусідніх. Флуорен був обраний як перший перспективний замісник R (рис. 2). Багатий на електронну густину, він, зазвичай, дуже сильно впливає на розподіл електронів та їх перенос, що й пояснює його здатність значно підвищувати ефективність молекули у ДФА.

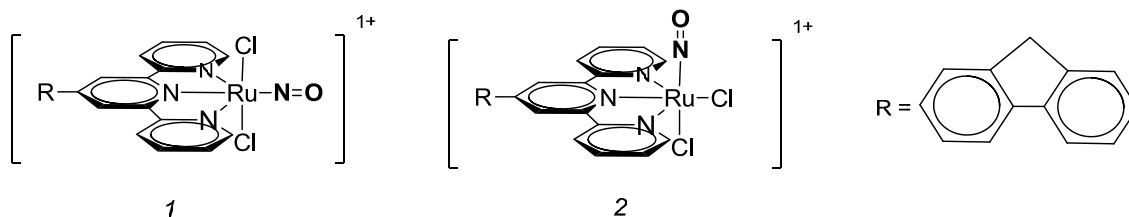


Рис. 2. Транс-(Cl,Cl)- $[Ru^{II}(FT)Cl_2(NO)](PF_6)_2$ (1), та цис-(Cl,Cl)- $[Ru^{II}(FT)Cl_2(NO)](PF_6)_2$ (2)

Кристалічна структура флуоренілтерпіридину (FT) та відповідного комплексу транс(Cl,Cl)-[Ru^{II}(FT)Cl₂(NO)]⁺ показана на рисунку 3 [5]. Зменшений торсійний кут 4,8°

між флуоренільним замісником та терпіридином сприяє кращому переносу електронної густини з флуорену на електроноакцепторний фрагмент Ru-NO.

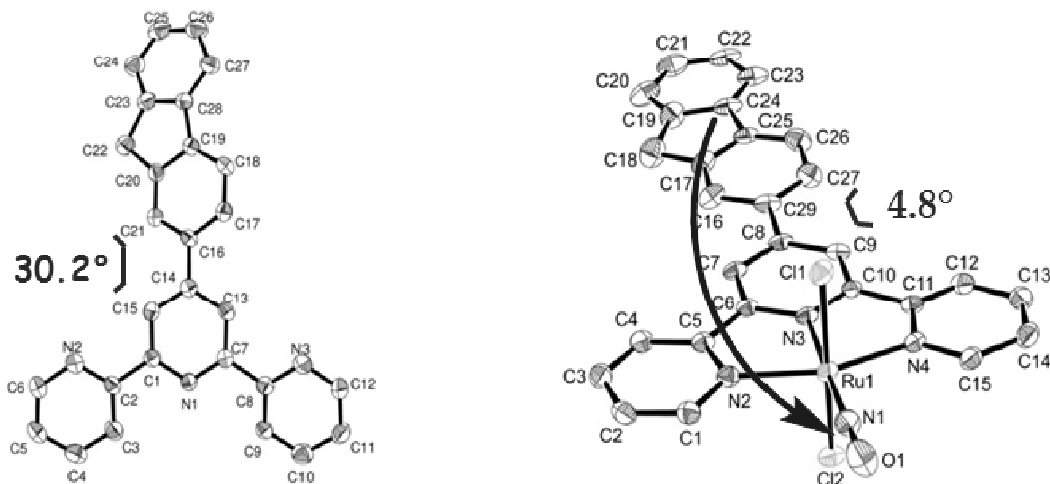


Рис. 3. Зміна торсійного кута при переході від кристалічної структури ліганду FT (зліва) до транс(Cl,Cl)-[Ru^{II}(FT)Cl₂(NO)]⁺ (справа) та шлях внутрішньомолекулярного переносу електронної густини від флуорену до Ru-NO фрагменту

Ця можливість підтверджується електронними властивостями сполуки, дослідженими експериментально (рис. 4), та квантово-розрахунковими методами, DFT (рис. 5). Обидва показують появу нових електронних

переходів з низькими енергіями. Домінуючі НОМО-LUMO складові переходів вказують на значний внутрішньомолекулярний перенос заряду з флуорену на фрагмент Ru-NO.

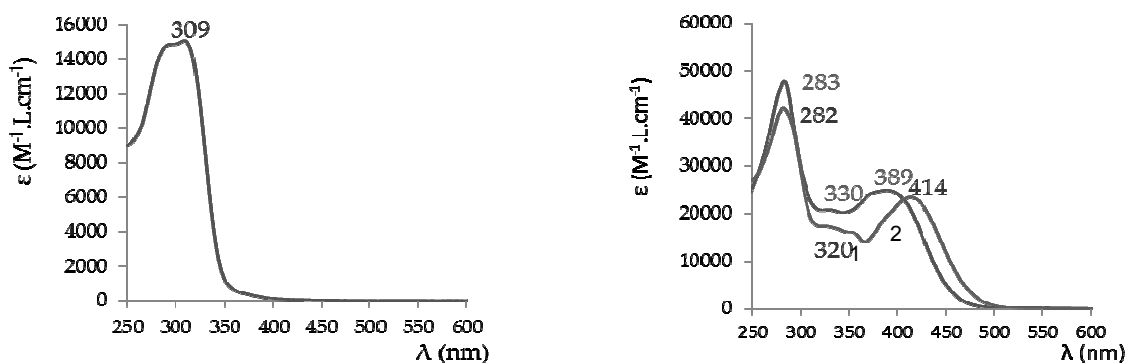


Рис. 4. Електронні спектри поглинання ліганду FT (зліва) та комплексів [Ru^{II}(FT)Cl₂(NO)](PF₆) (справа). Спектр цис(Cl,Cl)-ізомеру – 1, транс(Cl,Cl)-ізомеру – 2

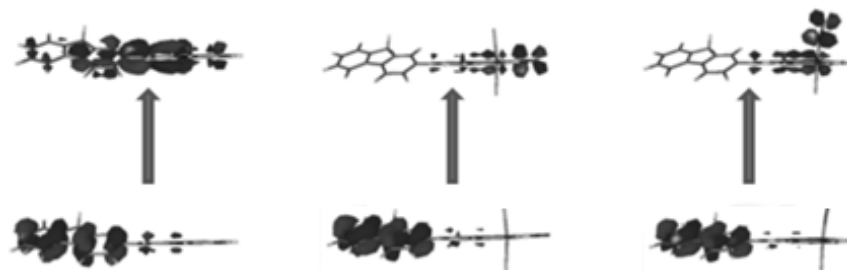


Рис. 5. НОМО (знизу) та LUMO (зверху) орбіталі та відповідний перенос заряду для FT-ліганду (зліва), транс(Cl,Cl)-[Ru^{II}(FT)Cl₂(NO)]⁺ (центр) та цис(Cl,Cl)-[Ru^{II}(FT)Cl₂(NO)]⁺ (справа)

Можливість вивільняти NO була досліджена за допомогою однофотонної абсорбції (ОФА) при 405 нм для цис- та транс-комплексів у присутності реагенту Грісса. При цьому поява рожевого забарвлення (λ=520 нм)

свідчить про присутність вільного NO радикалу (рис. 6). Квантовий вихід фото-елімінування складає 0,1 для цис- та 0,05 для транс-комплексів.

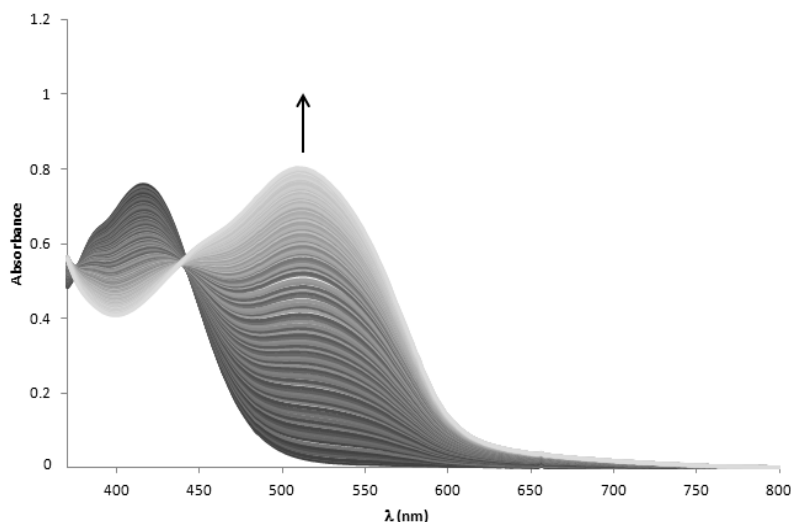


Рис. 6. Вивільнення NO у присутності реагенту Грісса:
УФ-видимий спектр з поступовою появою рожевого забарвлення
під час однофотонної абсорбції при 405 нм.

	f	E	$(\mu_{ee} - \mu_{gg})^2$	relative σ values
	0.53	411 nm	$(22.8)^2$	1
	1.12	425 nm	$(21.5)^2$	1.95
	0.94	615 nm	$(30.1)^2$	4.64

Рис. 7. Зміна значень параметру σ , розрахованого з рівняння 1,
для можливих модифікацій органічного ліганду FT в комплексі

Висновки. Отримані результати заохочують до пошуку системи, що буде виявляти істотну схильність до ДФА. Точний підхід до розрахунку молекулярних параметрів ДФА ("молекулярний переріз поглинання", σ) приводить до набору численних складних для обчислення параметрів, що не мають явного хімічного змісту та не дають підказки для дизайну оптимальної структури сполуки. У той час як дворівнева модель пропонує спрощену картину, і може бути застосована для випадку "пуш-пульних" хромофорів [6]:

$$\sigma = \frac{16\pi^2 f (\mu_{ee} - \mu_{gg})^2}{5\hbar c^2 \Gamma \times E} \quad (1)$$

У цій моделі кожному переходу $g \rightarrow e$ відповідає набір певних параметрів (інтенсивність f , енергія E та зміна дипольного моменту під час переходу $\mu_{ee} - \mu_{gg}$), застосування яких дає уявлення про потенційне значення σ для кожного електронного переходу. Таким

чином, ми змогли встановити шляхи підвищення ефективності сполуки в ДФА. Подальші експериментальні цілі та відповідні значення σ наведено на рисунку 7.

Список використаних джерел

1. Lacroix P.G., Malfant I., Real J.A., Rodriguez V. Eur. J. Inorg. Chem., 2013, 615–627.
2. Lacroix P.G., Malfant I., Lepetit Ch. Coord. Chem. Rev., 2016, 308, 381–394.
3. Akl J., Billot Ch., Lacroix P.G., Sasaki I., Mallet-Ladeira S., Malfant I., Arcos-Ramos R., Romero M., Farfan N. New J. Chem., 2013, 37, 3518–3527.
4. Cormary B., Malfant I., Buron-Le Cointe M., Toupet L., Delley B., Schaniel D., Mockus N., Woike T., Fejfarova K., Petricek V., Dusek M. Acta Crystallogr. Sect. B, 2009, 65, 612–623.
5. Akl J., Sasaki I., Lacroix P.G., Malfant I., Mallet-Ladeira S., Vicendo P., Farfan N., Santillan R. Dalton Trans., 2014, 45, 12721–12733.
6. Terenziani F., Katan C., Badaeva E., Tretiak S., Blanchard-Desce M. Adv. Mater., 2008, 20, 4641–4678.

Надійшла до редколегії 24.01.2017

В. Буханько, асп., valerkabu@gmail.com,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
Університет Тулузи III Поля Сабатьє, Тулуза,
З. Войтенко, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
П. Лакруа д-р хім. наук,
І. Мальфан, д-р хім. наук,
Університет Тулузи III Поля Сабатьє, Тулуза

РУТЕНИЙ-НИТРОЗИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ТЕРПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ В КАЧЕСТВЕ ДОНОРОВ ОКСИДА АЗОТА (II)

Впервые синтезированы рутений-нитрозильные комплексы с флуоренил-терпиридиновым лигандом. При помощи рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая структура лиганда и комплекса. Показана практическая ценность модификации исходного комплекса $[Ru^{II}(py)_4Cl(NO)](PF_6)_2 \cdot 1/2H_2O$ с точки зрения его оптических параметров и биологической стабильности. Квантово-химическими расчетами показаны перспективы дальнейшей модификации структуры лиганда для повышения его эффективности в процессе двухфотонной абсорбции. Доказана возможность эффективного высвобождения нитрозильных радикалов в процессе однофотонной абсорбции из комплексов *cis*- и *trans*- $[Ru^{II}(FT)Cl_2(NO)](PF_6)$.

Ключевые слова: оксид азота (II), терпиридин, двухфотонная абсорбция, теория функционала электронной плотности.

V. Bukhanko, PhD-Student, valerkabu@gmail.com,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
Paul Sabatier Toulouse III University,
Z.Voitenko, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
P.G. Lacroix, Dr. Sci.
I. Malfant, Dr. Sci.
Paul Sabatier Toulouse III University, Toulouse

RUTHENIUM-NITROSYL COMPLEXES WITH TERPYRIDINE LIGANDS AS (NO)-DONORS

New Ru-nitrosyl complex with fluorenyl-terpyridine ligand was synthesized. The crystal structures of the complex and the ligand were studied by means of single crystal x-ray diffraction analysis. The practical value of the reference complex $[Ru^{II}(py)_4Cl(NO)](PF_6)_2 \cdot 1/2H_2O$ modification in order to improve its optical parameters and biological stability was shown. The alteration of the complex by substitution of monodentate pyridine rings with polydentate terpyridine ligand leads to the increased biological stability along with the conservation of high photochemical reactivity. Introduction of a bulky and electron-rich fluorenyl moiety increases the ability of the compound to participate in two-photon absorption (TPA) process, notably it increases the absorption cross-section of the complex. Application of TPA approach gives numerous advantages in biological studies and treatment, associated with photochemical influence on the biological system. The perspectives of further modification of ligand structure for improvement of its efficiency in two-photon absorption were studied by means of computational methods. The possibility of NO-release upon irradiation was proved for *cis*- and *trans*- $[Ru^{II}(FT)Cl_2(NO)](PF_6)$ – complexes in one-photon absorption process by the irradiation of the compound in the presence of Griess reagent. The idea for evaluation of $[Ru(NO)]$ -complex optical parameters was suggested on the base of computational methods. Considering these complexes as the systems with push-pull character, we can apply the simplified approach for TPA cross-section calculation. Two-level model of two-photon absorption gives a possibility to assess the efficiency of the transition in TPA and was applied in the current study.

Key words: nitric oxide, terpyridine, two-photon absorption, density functional theory.

УДК 547.759.4

І. Левков, канд. хім. наук,
Т. Єгорова, канд. хім. наук, tve2008@ukr.net,
З. Войтенко, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 1-АМІНО-2-ОКСИАЛКІЛІЗОІНДОЛУ ТА ЇХ ВЗАЄМОДІЯ З N-ФЕНІЛМАЛЕЇНІМІДОМ

Вперше синтезовано похідні 1-аміно-2-оксиалкілізоіндоли: 2-(2-гідроксиетил)-ізоіндоліум бромід, 2-(3-метоксипропіл)-ізоіндоліум бромід та (2-метоксиметил)-ізоіндоліум хлорид. На їх прикладі досліджено реакційну здатність 1-аміно-2-алкілізоіндолів, основною таутомерною формою для яких є іміноформа. Доведено, що у реакціях 1-аміно-2-алкілізоіндолів з малеїнімідами утворюються похідні 4-аміно-бензо[*f*]ізоіндоли. Показано, що 1-аміно-2-алкілізоіндоли реагують з малеїнімідами подібно до 1-аміно-2-арилізоіндолів, а не до незаміщеного 1-аміноізоіндоли. Будову всіх описаних сполук встановлено за допомогою даних спектроскопії ¹H ЯМР.

Ключові слова: похідні 1-аміно-2-оксиалкілізоіндоли, похідні 4-аміно-бензо[*f*]ізоіндоли, малеїніміди.

Вступ. Однією з найхарактерніших реакцій простих ізоіндолів є реакція Дільса – Альдера [1, 2]. Нашою науковою групою було показано, що реакція [4+2]-цикло-

приєднання характерна також і для конденсованих ізоіндолів, які здатні утворювати у ході реакції три нових типи перегрупованих аддуктів (рис. 1) [3–5].

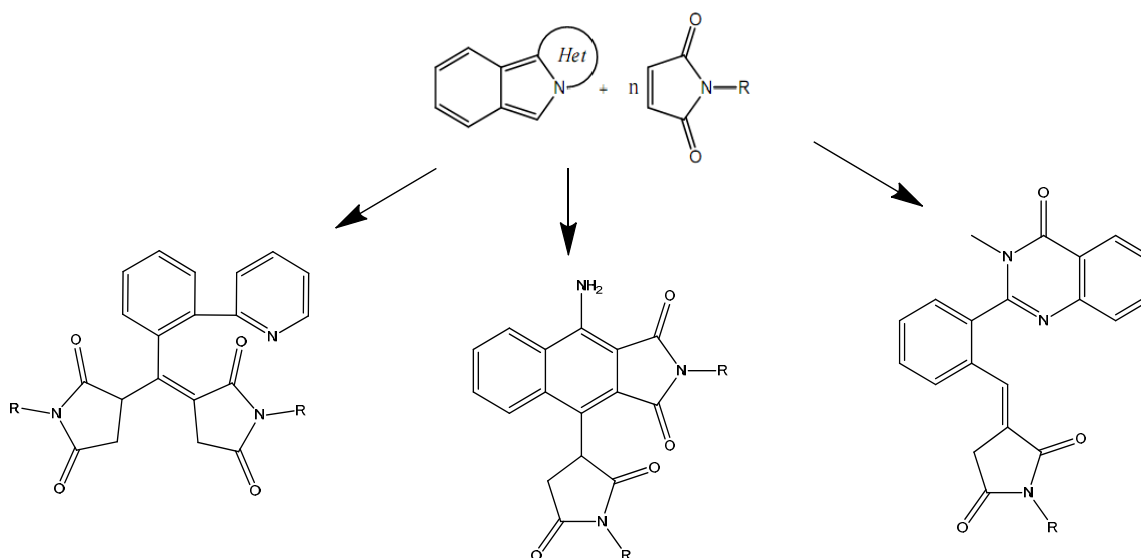


Рис 1. Перегруповані аддукти першого, другого та третього типу відповідно

До недавнього часу вважалося, що в реакцію Дільса-Альдера вступають лише ізоіндоли, що існують у ізоіндольній таутомерній формі, а ізоіндоли, що існують у ізоіндоленіновій таутомерній формі і не містять *o*-хіноїдної структури не повинні вступати в реакцію [4+2]-циклоприсоединення. Але нещодавно нами було проілюстровано дію принципу Куртіна – Гамета на реакційну здатність незаміщеного 1-аміноізоіндоли [6] та його аналогу – 1-етоксиізоіндоли [7]. Для 1-аміноізоіндоли отримані *бис*-аддукти Міхаеля, з яких за допомогою ацетилацетону можна одержати перегруповані аддукти другого типу [6, 8, 9]. У випадку 1-етоксиізоіндоли залежно від замісника при атомі азоту в малеїніміді можуть бути отримані *моно*- чи *бис*-аддукти Міхаеля, або їх суміш [7]. У випадку 1-аміно-2-арилізоіндолів внаслідок перегруповання утворюється суміш *бис*-аддуктів Міхаеля та перегрупованих аддуктів другого

типу у співвідношенні 1:1, у подальшому, варіюючи умови реакції, вдалось виділити виключно перегруповані аддукти другого типу [10]. У випадку 1,2-диарилізоіндолів з фіксованим ізоіндольним фрагментом при взаємодії з малеїнімідами реакція йде за класичною схемою і перегруповання не відбувається, а утворюються, в залежності від умов реакції, або аддукти Дільса – Альдера, або аддукти Міхаеля [11].

Метою даної роботи було введення алкільних замісників у друге положення 1-аміноізоіндоли та дослідження їх впливу на перебіг реакції з малеїнімідами. Як зазначалося вище, похідні ізоіндоли мають особливий вид таутомерії – ізоіндольно-ізоіндоленінову таутомерію [12]. У випадку наявності замісника в другому положенні 1-аміноізоіндол втрачає можливість перебувати в ізоіндоленіновій таутомерній формі, але основною формою залишається не ізоіндольна, а іміноформа (рис. 2).

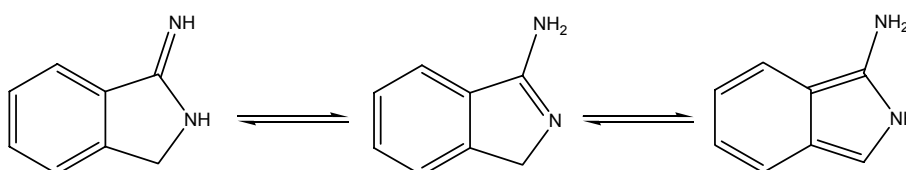


Рис 2. Ізоіндольно-ізоіндоленінова таутомерія: іміноформа, ізоіндоленінова форма та ізоіндольна форма відповідно

Теоретично поведінка 1-аміно-2-алкілізоіндолу у реакціях з малеїнімідами може бути подібна як до незаміщеного 1-аміноізоіндолу, так і до 1-аміно-2-арилізоіндолу тощо. Експериментальна перевірка цього проводилась у даній роботі на прикладі взаємодії похідних 1-аміно-2-оксиалкілізоіндолу з *N*-фенілмалеїнімідом.

Результати та їх обговорення. На першому етапі роботи нами було синтезовано похідні 1-аміно-

2-оксиалкілізоіндолу. Сполуку **4** отримували за реакцією Делепіна з наступною циклізацією. У випадку сполук **6** та **8** реакцію проводили на масляній бані при змішуванні (2-бромометил)бензонітрилу **1** з відповідним аміном. Будова синтезованих продуктів підтверджена даними спектроскопії ^1H ЯМР. Схема синтезу представлена на рис. 3.

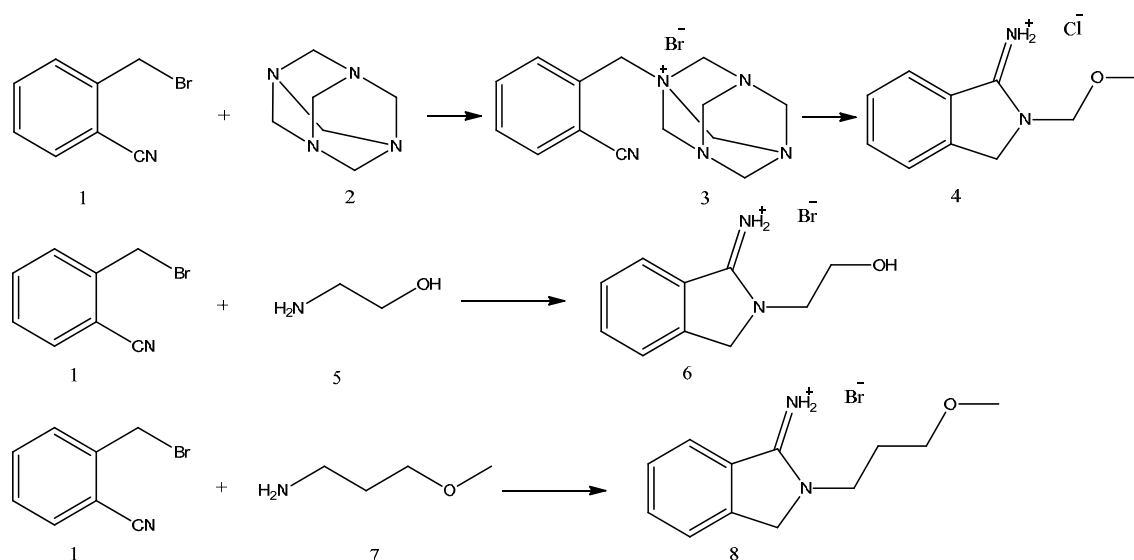


Рис. 3. Схема синтезу солей похідних 1-аміно-2-оксиалкілізоіндолу

На другому етапі роботи нами була досліджена взаємодія 1-аміно-2-оксиалкілізоіндолу з *N*-фенілмалеїнімідом. Встановлено, що на перебіг реакції впливає природа розчинника. Так, проведення реакції у метанолі призводить до осмолення та утворення суміші важкоідентифікованих продуктів. При використанні в якості розчинника хлористого метилу вдалось отримати

перегрупований аддукт *другого* типу в індивідуальному стані з виходом приблизно 45 %. Будова доведена даними спектроскопії ^1H ЯМР. Так, для аддукту перегрупування *другого* типу характерними є сигнали сукцинїмідних протонів на ділянці 2,8-3,4 ($J = 7,2, 17,6 \text{ Hz}$; $J = 9,2, 17,6 \text{ Hz}$) та 5,2-5,4 (7,2, 9,2 Hz) м.ч.

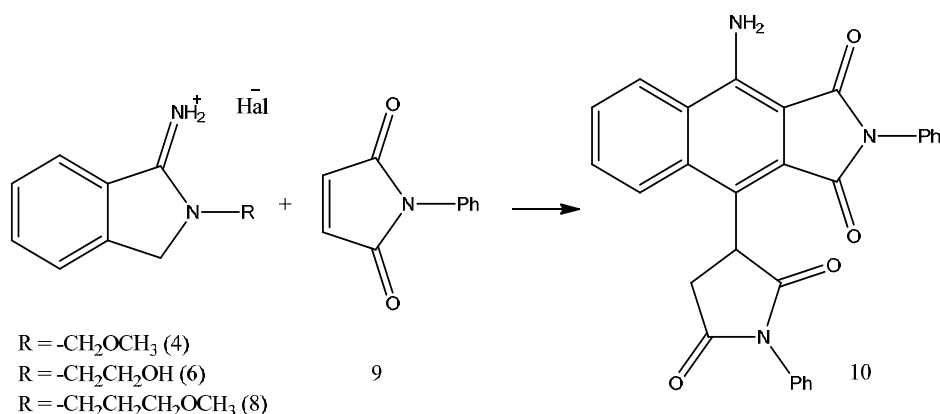


Рис. 4. Схема взаємодії солей похідних 1-аміно-2-оксиалкілізоіндолу **6** та **8** з *N*-фенілмалеїнімідом **9**

Експериментальна частина. Контроль проходження реакцій та чистоти продуктів здійснювався методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254, елюент – CHCl_3 –MeOH, 9:1. Спектри ^1H ЯМР одержаних продуктів виміряні на приладі Varian Mercury 400 (робоча частота 400 МГц).

1-(2-Ціанобензил)-1,3,5,7-тетраазаадамантаніум бромід 3. В круглодонній колбі на 500 мл розчиняють 0,35 моль уротропіну **2** в 250 мл хлороформу та при інтенсивному перемішуванні додають 0,3 моля (2-бромометил)бензонітрилу **1**. Суміш кип'ять 1 годину. Після охолодження осад відфільтровують та промивають хлороформом і сушать на повітрі. Вихід 98 %. ^1H

ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6), δ , м.ч.: 4,45 (с, 2H), 4,52–4,60 (м, 6H), 5,37 (с, 6H), 7,74 (т, 1H), 7,85 (т, 1H), 7,96 (д, 1H), 8,01 (д, 1H).

(2-Метоксиметил)-ізоіндоліум хлорид 4. В круглодонній колбі на 50 мл розчиняють 1,8 ммоль солі **3** в 30 мл метанолу та додають 2 мл концентрованої HCl . Розчин кип'ять 2 години та упарюють. Утворений осад відфільтровують та промивають холодним ізопропіловим спиртом і сушать на повітрі. Вихід 95 %. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6), δ , м.ч.: 3,41 (с, 3H), 4,95 (с, 2H), 5,39 (с, 2H), 7,60 (т, 1H), 7,75 (м, 2H), 8,56 (д, 1H), 10,58 (с, 1H), 10,89 (с, 1H).

2-(2-Гідроксиетил)-ізоіндолюм бромід **6**. В колбу на 10 мл додають 1 ммоль (2-бромометил)бензонітрилу **1** та 2 мл моноетаноламіну **5**. Суміш гріють 2 години на масляній бані при температурі 120°C. Після охолодження осад відфільтровують та промивають холодним ізопропіловим спиртом і сушать на повітрі. Вихід 45 %. ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆), δ, м.ч.: 3,77 (т, 2H), 3,92 (т, 2H), 5,00 (с, 2H), 7,59 (т, 1H), 7,74 (м, 2H), 8,28 (д, 1H), 9,35 (с, 1H), 9,90 (с, 1H).

2-(3-Метоксипропіл)-ізоіндолюм бромід **8**. В колбу на 10 мл додають 1 ммоль (2-бромометил)бензонітрилу **1** та 2 мл 3-метоксипропіламіну **7**. Суміш гріють 2 години на масляній бані при температурі 120°C. Після охолодження осад відфільтровують та промивають холодним ізопропіловим спиртом і сушать на повітрі. Вихід 40 %. ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆), δ, м.ч.: 2,00 (квін, 2H), 3,29 (с, 3H), 3,47 (т, 2H), 3,91 (т, 2H), 4,94 (с, 2H), 7,59 (т, 1H), 7,74 (м, 2H), 8,32 (д, 1H), 9,45 (с, 1H), 10,00 (с, 1H).

Загальна методика взаємодії солей похідних 1-аміно-2-оксиалкілізоіндолю 4,6 та 8 з N-фенілмалеїнімідом 9. В колбу на 25 мл додають 1 ммоль солі відповідного 1-аміно-2-оксиалкілізоіндолю, 1 ммоль N-фенілмалеїніміду та наливають 5 мл хлористого метилу. Суміш доводять до кипіння та прикапують 1 мл триетиламіну. Суміш кип'ятять впродовж 5 годин. Після охолодження розчин упарюють та додають 2 мл ізопропілового спирту. Осад відфільтровують та промивають ізопропіловим спиртом і сушать на повітрі. Вихід 45 %. Спектральні дані отриманого продукту 10 ідентичні літературним [8].

Висновки. Вперше синтезовано похідні 1-аміно-2-оксиалкілізоіндолю: (2-метоксиметил)-ізоіндолюм хлорид, 2-(2-гідроксиетил)-ізоіндолюм бромід та 2-(3-метоксипропіл)-ізоіндолюм бромід. На їх прикладі досліджено реакційну здатність 1-аміно-2-алкілізоіндолів,

основною таутомерною формою для яких є іміноформа. Доведено, що у реакціях 1-аміно-2-алкілізоіндолів з малеїнімідами утворюються похідні 4-аміно-бензо[*f*]ізоіндолю. Показано, що 1-аміно-2-алкілізоіндоли реагують з малеїнімідами подібно до 1-аміно-2-арилізоіндолів, а не до незаміщеного 1-аміноізоіндолю. Будову всіх описаних сполук встановлено за допомогою даних спектроскопії ¹H ЯМР.

Список використаних джерел

1. Бабичев Ф.С., Ковтуненко В.А. Химия изоиндола. К.: Наукова думка, 1983, 280 с.
2. Babichev F.S., Kovtunenkov V.A. Chemistry of isoindole. Kiev, Naukova dumka, 1983, 280 p. (in Russian)
3. Kovtunenkov V.A., Voitenko Z.V. Russ. Chem. Rev., 1994, 63, 997–1018.
4. Voitenko Z.V., Samoilenko V.P., Kovtunenkov V.A., Gurkevich V.Yu., Tytilin A.K., Shcherbakov M.V., Shishkin O.V. Chem. Heterocycl. Comp., 1999, 35, 600–607.
5. Voitenko Z.V., Pokholenko O.A., Ilkun O.T., Mazières M.R., Wolf J.G. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9, 1482–1487.
6. Voitenko Z.V., Pokholenko O.A., Chkarov O.O., Shishkin O.V., Shishkina S.V., Dall'ava A., Vedrenne M., Sanches M. Eur. J. Org. Chem., 2001, 7, 1401–1405.
7. Levkov I.V., Turov O.V., Shishkin O.V., Shishkina S.V., Voitenko Z.V. Tetrahedron, 2010, 2, 508–512.
8. Levkov I.V., Cassel S., Voitenko Z.V., Palamarchuk G.V., Shishkin O.V., Shishkina S.V., Lattes A., Rico-Lattes I. Heterocycles, 2012, 7, 1671–1681.
9. Levkov I.V., Voitenko Z.V., Zaporozhets O.A., Linnik R.P., Shishkin O.V., Shishkina S.V. J. Chem. Res., 2011, 4, 209–213.
10. Крикун С., Коршунова О., Єгорова Т., Левков І., Войтенко З. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2015, 1 (51), 68–71.
11. Krykun S., Korshunova O., Yegorova T., Levkov I., Voitenko Z. Visnyk Kyivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia, 2015, 1 (51), 68–71 (in Ukrainian).
12. Крикун С., Єгорова Т., Левков І., Войтенко З. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2013, 1 (49), 58–61.
13. Krykun S., Yegorova T., Levkov I., Voitenko Z. Visnyk Kyivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia, 2013, 1 (49), 58–61 (in Ukrainian).
14. Voitenko Z.V., Syplenkov V.V., Levkov I.V., Potikha L.M., Kovtunenkov V.A., Shishkin O.V., Shishkina S.V. J. Chem. Res., 2011, 11, 615–618.
15. Veber D.F., Lwowski W. J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 646–647.

Надійшла до редколегії 23.01.17

І. Левков, канд. хим. наук,
Т. Єгорова, канд. хим. наук, tve2008@ukr.net,
З. Войтенко, д-р хим. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1-АМИНО-2-ОКСИАЛКИЛИЗОИНДОЛА И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С N-ФЕНИЛМАЛЕИНИМИДОМ

Впервые синтезированы производные 1-амино-2-оксиалкилизиндола: 2-(2-гидроксиэтил)-изоиндолиум бромид, 2-(3-метоксипропил)-изоиндолиум бромид и (2-метоксиметил)-изоиндолиум хлорид. На их примере исследовано реакционную способность 1-амино-2-алкилизиндолов, основной таутомерной формой для которых является иминоформа. Доказано, что в реакциях 1-амино-2-алкилизиндолов с малеинимидами образуются производные 4-амино-бензо[*f*]изоиндола. Показано, что 1-амино-2-алкилизиндоли реагируют с малеинимидами подобно 1-амино-2-ариллизиндолам, а не незамещенному 1-аминоизоиндолу. Строение всех описанных соединений установлено с помощью данных спектроскопии ¹H ЯМР.

Ключевые слова: производные 1-амино-2-оксиалкилизиндола, производные 4-амино-бензо[*f*]изоиндола, малеинимиды.

I. Levkov, PhD,
T. Yegorova, PhD, tve2008@ukr.net,
Z. Voitenko, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS OF 1-AMINO-2-OXOALKYLISOINDOLE DERIVATIVES AND THEIR REACTION WITH N-PHENYLMALIMIDE

We have synthesized new derivatives of 1-amino-2-oxoalkylisoindole. 2-(2-Hydroxyethyl)-isoindolium bromide and 2-(3-methoxypropyl)-isoindolium bromide were synthesized with the ordinary reaction of (2-bromomethyl)-benzonitrile with correspondent oxoalkylamines with the following cyclization. (2-Methoxymethyl)-isoindolium chloride was obtained with the Delepine reaction from the salt formed with (2-bromomethyl)-benzonitrile and urotropine. With the help of obtained compounds, we have investigated the reactivity of 1-amino-2-alkylisoindoles in the cycloaddition reactions with N-phenylmaleimide. The main tautomeric form of 1-amino-2-alkylisoindoles is iminoform. However, the presence of the isoindole tautomeric form in equilibrium grants the possibility of 1-amino-2-alkylisoindoles undergoes Diels-Alder reactions extends the Curtin-Hammett principle. We have investigated that 1-amino-2-oxoalkylisoindole reacts with N-phenylmaleimide in the ratio 1:2 respectively. The main product in this reaction is 4-amino-benzo[*f*]isoindole, which is the result of the complex rearrangement including Michael reaction and Diels-Alder [4+2]-cycloaddition. We have shown that 1-amino-2-alkylisoindoles react with maleimides like 1-amino-2-arylisoindoles instead of 1-unsubstituted aminoisoindole, which reacts with maleimides with the formation of bis-Michael adduct, or 1,2-diarylisoindole, which exists only in isoindole form, so reacts with maleimides in classic way with the formation of Diels-Alder adduct or Michael adduct depending on reaction conditions and doesn't undergo any rearrangements. We have established that the reaction of 1-amino-2-oxoalkylisoindole affects the nature of the solvent. Thus, the reaction in methanol leads to oxidation and degradation forming a mixture of unidentified products. When used as a solvent dichloromethane adduct of the rearrangement of the second type retrieved in pure state. The structure of all compounds described with ¹H NMR spectroscopy.

Keywords: 1-amino-2-oxoalkylisoindole derivatives, 4-amino-benzo[*f*]isoindole derivatives, maleimides.

УДК 546. 05' 65' 88

А. Сліпець, асп., giva@online.ua,
Т. Войтенко, канд. хім. наук,
С. Неділько, д-р хім. наук,
О. Чукова, канд. фіз.-мат. наук,
С. Неділько, д-р фіз.-мат. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
Ю. Шафорост, канд. хім. наук,
ЧНУ імені Богдана Хмельницького, Черкаси

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ЧАСТКОВО ЗАМІЩЕНИХ $(\text{La,Ca})\text{VO}_4\text{:Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

Синтезовано серію зразків складу $\text{La}_{1-x}\text{Er}_{x/4}\text{Eu}_{x/4}\text{Ca}_{x/2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) гель-золь методом. Встановлено залежність зміни фазового складу, кристалографічних характеристик, морфологічних особливостей та люмінесцентних властивостей зразків при зміні ступеня заміщення в системі $(\text{La,Ca})\text{VO}_4\text{:Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. Показано, для системи $\text{La}_{1-x}\text{Er}_{x/4}\text{Eu}_{x/4}\text{Ca}_{x/2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) при ступені заміщення $x = 0,1$ відбувається перехід від моноклінної до тетрагональної структури. Для досліджуваної системи були зняті спектри люмінесценції.

Ключові слова: гель-золь метод, ортованадати, рідкісно-земельні елементи, люмінесценція.

Вступ. Люмінесцентні матеріали, що містять у своєму складі лантанові, користуються великою популярністю серед різноманітних сполук. Особливу увагу приділяють матеріалам на основі оксидів перехідних металів, серед яких виділяють ванадій (V) оксид в оточенні рідкоземельних елементів. Ортованадати із загальною формулою LnVO_4 , завдяки своїм особливим оптичним, магнітним, електрофізичним показникам, широко використовуються в різних галузях науки і техніки. Перспективність використання ортованадатів для виготовлення люмінесцентних випромінювачів, панелей, екранів та індикаторів, міток для захисту документів, перетворювачів ультрафіолету надає поштовх до пошуку нових комбінацій складових частин [1, 2]. Вихідними матрицями для подальшої видозміни виступають LaVO_4 та EuVO_4 . Відомо, що існує два типу кристалічної структури LaVO_4 : моноклінний тип монациту $m\text{-LaVO}_4$ з просторовою групою $I41/amd$ та тетрагональний тип циркону (як і для EuVO_4) $t\text{-LaVO}_4$ з просторовою групою $P21/n$. Серед цих двох структур перевагу використання як люмінесцентного активатора має метастабільний $t\text{-LaVO}_4$ (координаційне число кисню 8). Термодинамічно ж стабільний $m\text{-LaVO}_4$ (координаційне число кисню 9) не підходить на цю роль у зв'язку з його структурними характеристиками [3, 4]. Згідно з науковими даними [5–6], введення в оточення люмінесцентного центру VO_4^{3-} різних замісників призводить до отримання все нових і нових типів ортованадатів з притаманними їм особливими властивостями.

Об'єкт та мета дослідження. Метою даної роботи є отримання серії зразків типу $\text{La}_{1-x}\text{Er}_{x/4}\text{Eu}_{x/4}\text{Ca}_{x/2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) та вивчення структурних особливостей, морфологічних та люмінесцентних властивостей.

Система зразків $\text{La}_{1-x}\text{Er}_{x/4}\text{Eu}_{x/4}\text{Ca}_{x/2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) була отримана гель-золь методом. Всі вихідні речовини були промислового виробництва і кваліфікації не нижче "х. ч.". Для синтезу зразків використовувалися розчини лантан (III), європій (III), ербій (III) та кальцій (II) нітрати, амоній метаванадат, амоній гідроксид, лимонна та нітратна кислоти.

Всі реактиви, що використовувались для синтезу матеріалів, аналізували на вміст катіону відповідного металу. Вміст іонів рідкісноземельних елементів визначався прямим трилонометричним титруванням з інди-

катором ксиленоловим оранжевим, ванадію – титруванням гідрохіноном з індикатором фероїном [7–8].

Зразки типу $\text{La}_{1-x}\text{Er}_{x/4}\text{Eu}_{x/4}\text{Ca}_{x/2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) синтезували гель-золь методом, де в ролі комплексуючого агента використовували лимонну кислоту. Схему синтезу зображено на рис. 1. Розчини лантан (III), європій (III), ербій (III) ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$) та кальцій (II) нітратів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ поступово змішували у відповідних еквівалентних кількостях з розчином амоній метаванадату NH_4VO_3 . В ролі розчинників та для регулювання pH утвореного розчину використовували нітратну кислоту HNO_3 та дистильовану воду. На першому етапі синтезу розчиняємо NH_4VO_3 в концентрованому розчині аміаку при нагріванні близько 70–80°C. Одночасно з цим готуємо розчин лимонної кислоти та додаємо його до розчину амоній метаванадату. В останню чергу поступово, невеликими кількостями додаємо розчини ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$) та $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Отриманий прозорий розчин переміщуємо у графітову чашку та випаровуємо при температурі 80–90°C. Отриманий золь прокалюємо близько 5 годин при температурі 150–630°C.

Термогравіметричний аналіз шихти проводили на дериватографі MOM Q-1000 в інтервалі температур 150–800°C.

Формування ортованадат-аніону контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри реєстрували у діапазоні 1400–400 cm^{-1} за допомогою спектрофотометра PerkinElmer, використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток визначали на приладах ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з Ni-фільтром) та ДРОН-7 ($\text{FeK}\alpha$ -випромінювання з Mn-фільтром). Зйомку проводили зі швидкістю 2 град./хв.

Мікроструктуру одержаних зразків вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) Hitachi S – 2400.

Спектри збудження люмінесценції одержували у широкому діапазоні довжин хвиль збуджуючого випромінювання: ультрафіолет (250–350 нм) та збудження у видимому діапазоні 350–600 нм (НДЛ "Спектроскопія конденсованого стану речовини", фізичний факультет).

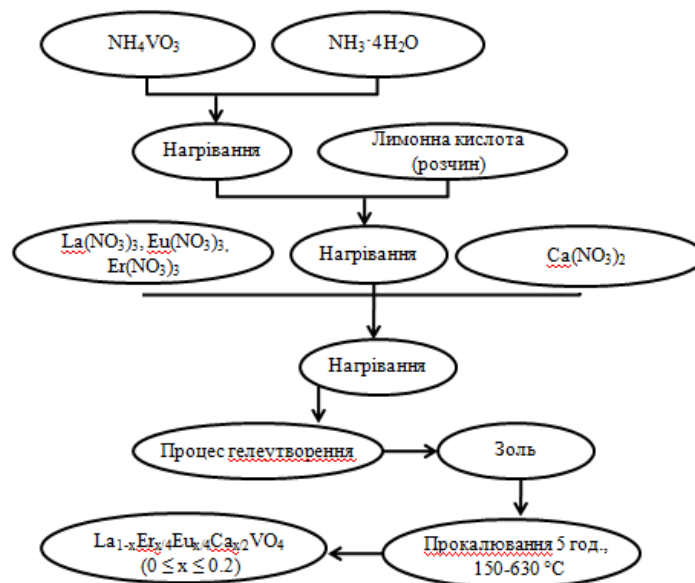


Рис. 1. Схема синтезу серії зразків типу $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$)

Результати та їх обговорення. Фазову індивідуальність сполук системи $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) характеризували за допомогою РФА, результати якого наведено на рис. 2а. Встановлено, що при незначному введенні замісників у вихідну структуру матриці LaVO_4 , при ступені заміщення $x = 0,05, 0,1$, були отримані зразки $\text{La}_{0,9}\text{Er}_{0,025}\text{Eu}_{0,025}\text{Ca}_{0,05}\text{VO}_4$ та

$\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{VO}_4$ моноклінної структури з просторовою групою $P21/n$. Наступне збільшення ступеня заміщення x призводить до утворення нової кристалічної структури, зокрема зразки $\text{La}_{0,65}\text{Er}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,15}\text{VO}_4$ та $\text{La}_{0,5}\text{Er}_{0,15}\text{Eu}_{0,15}\text{Ca}_{0,2}\text{VO}_4$ мали тетрагональну структуру (просторова група $I41/amd$).

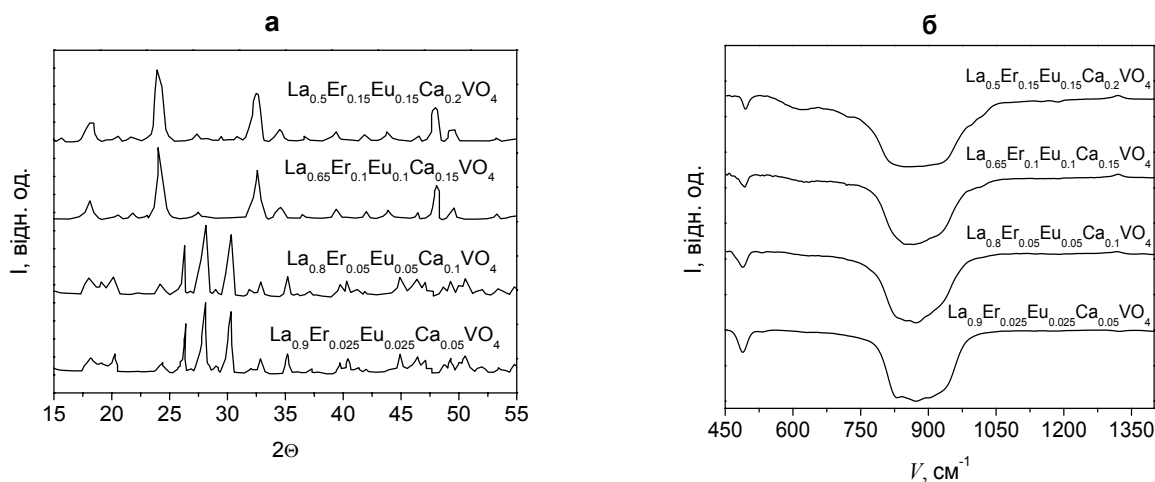


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми (а) та ІЧ-спектри (б) серії зразків типу $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$)

Описану залежність можна простежити і в зміні характеру піків ІЧ-спектрів досліджуваних зразків, що зображені на рис. 2б. Ідентифікувати ортованадат іон можна за двома смугами в діапазоні $460\text{--}520\text{ cm}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням групи VO_4^{3-} та деформаційним, які фіксуються при $700\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Область валентних коливань групи VO_4^{3-} характеризується єдиним піком близько 480 cm^{-1} та не зазнає змін при збільшенні ступеня заміщення досліджуваних зразків серії. Для зразків $\text{La}_{0,9}\text{Er}_{0,025}\text{Eu}_{0,025}\text{Ca}_{0,05}\text{VO}_4$ та $\text{La}_{0,8}\text{Er}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}\text{Ca}_{0,1}\text{VO}_4$ спостерігається розщеплення піків деформаційних коливань в той час, як зразки $\text{La}_{0,65}\text{Er}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,15}\text{VO}_4$ та $\text{La}_{0,5}\text{Er}_{0,15}\text{Eu}_{0,15}\text{Ca}_{0,2}\text{VO}_4$ мають неспотворену тетраедричну симетрію центрального іону. Цей результат підтверджує висновок за

даними РФА про перехід від тетрагональної структури до моноклінної при збільшенні кількості замісників в серії зразків типу $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Вивчення морфологічних особливостей синтезованих сполук складу $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) було проведено методом скануючої електронної мікроскопії. Показано (рис. 3), що поверхня кристалітів є рихлою і пористою. На СЕМ-фотографіях об'єктів видно частинки різної форми з середніми розмірами близько $0,5\text{--}1\text{ мкм}$.

Для сполук $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) також було отримано спектри люмінесценції. Зафіксовано широкі смуги випромінювання матричної частини та вузькі лінії на спектрах, що характерні f-f переходам у RE^{3+} йонах.

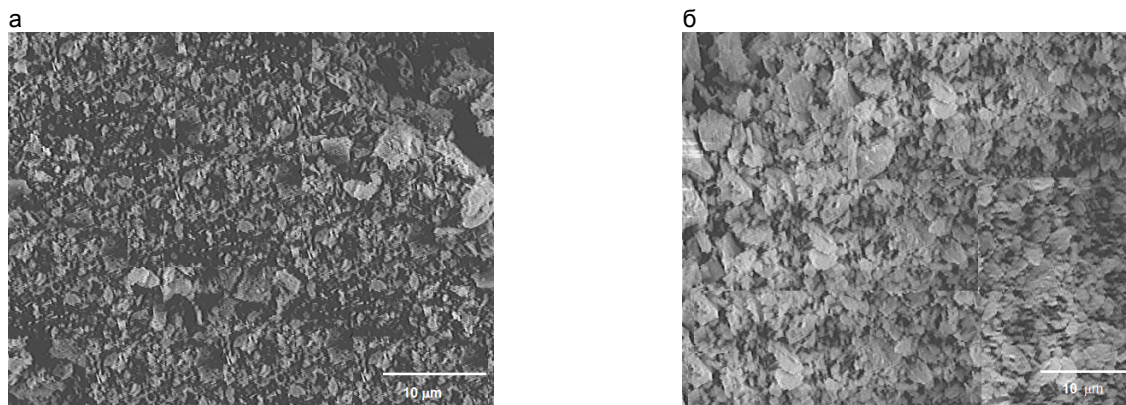


Рис. 3. СЕМ-фотографії $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) з $x=0$ (а) і $x = 0,1$ (б).

Висновки. Таким чином, було досліджено вплив часткового заміщення в системі $(\text{La,Ca})\text{VO}_4$: Eu^{3+} , Er^{3+} на фазовий склад, кристалографічні характеристики, морфологічні особливості та люмінесцентні властивості. Встановлено, що характер зміни симетрії кристалічної ґратки для зразків $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) залежить від складу та різниці йонних радіусів заміщених елементів, при збільшенні ступеня заміщення x , зокрема, при $x = 0,1$ відбувається перехід від моноклінної до тетрагональної структури.

Список використаних джерел

1. Акмаева Т.А., Дмитриенко А.О., Дмитриенко В.П., Кудрявцев С.В. Цветные металлы, 2009, 11, 39–41.
Akmaeva T.A., Dmitrienko A.O., Dmitrienko V.P., Kudryavtsev S.V. Tsvetnye metally, 2009, 11, 39–41 (in Russian).

А. Слепец, асп., giva@online.ua,
Т. Войтенко, канд. хим. наук,
С. Неділько, д-р хим. наук,
О. Чукова, канд. физ.-мат. наук,
С. Неділько, д-р физ.-мат. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,
Ю. Шафорост, канд. хим. наук,
ЧНУ имени Богдана Хмельницкого, Черкассы

- Sun S.Q., Yu H.H., Wang Y.C., Zhang H.J., Wang J.Y. Opt Express, 2013, 21 (25), 31119–31129.
- Jia C.J., Sun L.D., Luo F., Jiang X.C., Wei L.H., Yan C.H. Appl. Phys. Lett., 2004, 84, 5305–5307.
- Jia C.J., Sun L.D., Yan Z.G., Pang Y.C., Lu S.Z., Yan C.H. Eur. J. Inorg. Chem., 2010, 18, 2626–2635.
- Huang Z., Huang S., Ou G. Nanoscale, 2012, 4, 5065–5070.
- Сліпець А., Войтенко Т., Неділько С. А., Неділько С. Г., Чукова О., Щербаський В. Вісник Львівського університету. Серія хімічна, 2016, 57(1), 122–127.
- Slepets A.A., Voitenko T.A., Nedilko S.A., Nedilko S.G., Chukova O.V., Scherbatsky V.A. Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry, 2016, 57(1), 122–127.
- Шварценбах. Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.
- Shvarcenbah G., Flashka G. Complexometric titration. Moscow, Himija, 1970, 360 p. (in Russian).
- Bashir J., Nazir Khan M. Mater. Lett., 2006, 60, 470–473.

Надійшла до редколегії 20.01.17

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЧАСТИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ $(\text{La,Ca})\text{VO}_4$: Eu^{3+} , Er^{3+}

Синтезирована серия образцов $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) гель-золь методом. Исследована зависимость изменения фазового состава, кристаллографических характеристик, морфологических особенностей и люминесцентных свойств образцов во время изменения степени замещения в системе $(\text{La,Ca})\text{VO}_4$: Eu^{3+} , Er^{3+} . Показано, что для системы $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) при степени замещения $x = 0,1$ наблюдается переход от моноклинной к тетрагональной структуре. Для исследованных образцов также были сняты спектры люминесценции.

Ключевые слова: гель-золь метод, ортованадаты, редкоземельные элементы, люминесценция.

A. Slepets, PhD-Student, giva@online.ua,
T. Voitenko, PhD,
S. Nedilko, Dr. Sci.,
O. Chukova, PhD,
S. Nedilko, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
Y. Shaforost, PhD,
Bohdan Khmelnitsky National University of Cherkasy, Cherkasy

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF PARTLY SUBSTITUTED OF $(\text{La,Ca})\text{VO}_4$: Eu^{3+} , Er^{3+}

Nowadays, useful materials based on lanthanides elements. Among different types of modern materials, orthovanadates are an important family of rare earth compounds and have potential applications in the fields of laser hosts, catalysts, phosphors, sensors and polarizers. The search for new rare earth orthovanadates lead to created cations of europium (EuVO_4) and lanthanum (LaVO_4) vanadates. In general, the orthovanadates compounds crystallize in two polymorphs, a tetragonal zircon-type structure (space group: $I4_1/amd$, $Z = 4$) and a monoclinic monazite-type (space group: $P2_1/n$, $Z = 4$). Compounds with small rare-earth cations, such as EuVO_4 have zircon-type structure. Compounds with a large rare-earth cation, such as LaVO_4 , will experience zircon to monazite phase transitions. However, zircon-type structure of LaVO_4 compound is metastable. The aim of this work was to synthesize and investigating their X-Ray and structural features, morphological and physical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) compounds. The $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) samples were prepared by aqueous nitrate-citrate gel-sol synthesis route taking citric acid (CA) as a complexing agent. Infrared spectra (IR) of the samples were recorded on PerkinElmer IR spectrometer using the KBr pellet method in the range $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. The phase composition and crystal lattice parameters were determined using x-ray diffractometers DRON-3M ($\text{CuK}\alpha$ -radiation with a Ni filter) and DRON-7 ($\text{FeK}\alpha$ -radiation with a Mn filter). The diffraction patterns were taken at a step of 2 deg./min . The microstructure of the compounds obtained was studied with a scanning electron microscope (SEM) Hitachi S – 2400. The pattern fits of $\text{La}_{0.9}\text{Er}_{0.025}\text{Eu}_{0.025}\text{Ca}_{0.05}\text{VO}_4$, $\text{La}_{0.8}\text{Er}_{0.05}\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$ compounds well with monoclinic monazite-type, and $\text{La}_{0.65}\text{Er}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.15}\text{VO}_4$, $\text{La}_{0.5}\text{Er}_{0.15}\text{Eu}_{0.15}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ samples crystallized in a tetragonal zircon-type structures. The photoluminescence spectra contain wide bands of matrix emission and narrow lines caused by f-f transitions in the RE^{3+} ions.

Key words: gel-sol method, orthovanadates, rare earth element, luminescence.

УДК 546.4'654'74

О. Дзязько, канд. хім. наук, dziazko@univ.kiev.ua,
С. Неділько, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
В. Куліченко, ст. викп.,

Київський національний університет будівництва та архітектури, Київ

МЕТАЛІЧНА ПРОВІДНІСТЬ В СКЛАДНИХ НІКЕЛАТАХ ЛАНТАНУ

Синтезовано складні нікелати лантану за методом сумісного осадження компонентів з наступною термічною обробкою отриманої шихти. Досліджено вплив складу нікелатів лантану на резистивні властивості одержаних зразків. Вивчено фазовий та хімічний склад одержаних складнооксидних сполук, а також кисневу нестехіометрію. Показано, що складні оксидні системи на основі нікелю та лантану, що відносяться до фаз Руддлессдена-Поппера (ФРП) загального складу $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($1 \leq n \leq 3$) проявляють аномально високу провідність. Для системи $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ в інтервалі $0,6 \leq x \leq 1$ виявлено металічний характер залежності електричної провідності від температури. Для заміщених ФРП складу $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{NiO}_{7.5}$ і $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10.5}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) високу провідність мають сполуки, в яких іонний радіус замісника перевищує іонний радіус лантану за умови однофазності сполуки. При збільшенні кількості замісників для вищевказаних систем відбувається перехід від металічної провідності до напіпровідникової та діелектричної. При вмісті тривалентного нікелю в складному оксиді більше 50 %, у нікелатів лантану реалізується металічний тип провідності.

Ключові слова: металічна провідність, фази Руддлессдена-Поппера (ФРП), киснева нестехіометрія, резистивні властивості.

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

Матеріали та методи. Зважаючи на те, що метод керамічного синтезу не завжди гарантує точне стехіометричне співвідношення між компонентами, нами здійснено низькотемпературний синтез цих сполук методом сумісного осадження компонентів з наступним відпадом одержаної шихти.

Як вихідні сполуки використовували розчини нітратів лантану (III) та нікелю (II) з кваліфікацією "ч.д.а.". Аналіз вихідних розчинів проводили трилонометрично з індикаторами ксиленоловим оранжевим (лантан) і мурексидом (нікель) [5]. У попередніх дослідженнях було показано, що повне осадження іонів металів розчином K_2CO_3 досягається при мольному співвідношенні суми іонів, які осаджуються, до осаджувача $n=1,75$ в інтервалі $\text{pH}=10\text{--}10,2$ [6].

Як осаджувач використовували 0,25 М розчин поташу (кваліфікації "х.ч."). Після осадження та старіння осадів впродовж трьох діб маточний розчин аналізували на повноту осадження іонів La^{3+} , Ba^{2+} та Ni^{2+} за стандартними методиками [7]. Потім осадки відфільтровували, промивали дистильованою водою, водно-спиртовою сумішшю (1:1), чистим етанолом та сушили на повітрі.

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

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

Морфологію та розміри зерен синтезованих зразків визначали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на електронному мікроскопі JEOL JSM 5900LV та на пристрої трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) SELMI TEM-125K (прискорююча напруга становила 100кВ).

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

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

Хімічний аналіз на вміст надлишкового кисню проводили методом іодометричного титрування за методикою [8].

Результати та їх обговорення. За даними електронної скануючої мікроскопії, композиції у системі La-Ni-O складаються з мікрокристалів розміром не більше декількох мікронів (рис. 1).

Параметри і фазовий склад системи $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ $0 \leq x \leq 1$ наведено в таблиці 1. В результаті проведених досліджень знайдено, що композиції зі складом у інтервалі $\text{La}_2\text{NiO}_{4,17} - \text{La}_{1,6}\text{NiO}_{3,63}$ є однофазними і кристалізуються у тетрагональній сингонії типу K_2NiF_4 , просторова група $I4/mmm$ з дефіцитом лантану в додекаедричній підгратці.

Зі збільшенням x параметри тетрагональної ґратки а і с незначно зменшуються. Такі зміни викликані, ймовірно, тим, що в структурі La_2NiO_4 величина параметру а залежить, в основному, від довжини зв'язку Ni-O, яка зменшується при збільшенні ступеню окиснення нікелю. З іншого боку на параметр с впливає як зменшення міжіонної відстані Ni-O, так і збільшення вмісту нестехіометричного кисню.

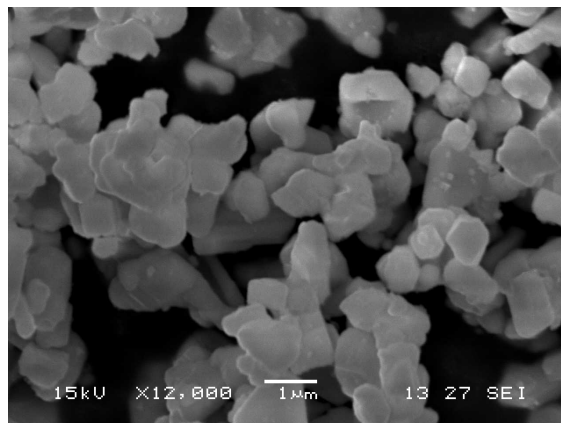


Рис. 1. Мікрокристали зразка $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7,01}$, синтезованого методом сумісного осадження компонентів (електронний скануючий мікроскоп, X12000)

Сполуки $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ з $0,45 < x \leq 0,6$ кристалізуються в ромбічній сингонії, просторова група Fmm . Композиції відносяться до фаз Руддлсдена-Поппера $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$.

$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10,08}$ кристалізується в ромбічній сингонії, просторова група $Cmca$ і відноситься до фази Руддлсдена-Поппера $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

Сполуки складу від $\text{La}_{1,3}\text{NiO}_{3,29}$ $\text{La}_{1,05}\text{NiO}_{2,95}$ мають рентгенівську дифрактограму подібну до $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, але

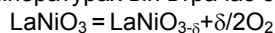
більшість піків розширені, що вказує на недостатньо встановлений дальній порядок. Зважаючи на термодинамічну неможливість кристалізації іонів у структурі ФРП з $n=4$, зразки $\text{La}_5\text{Ni}_4\text{O}_{13}$ залишаються у "напів-аморфному" стані навіть після тривалої термічної обробки. Існування сполуки складу $\text{La}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$ [9] також не підтверджена.

Таблиця 1. Фазовий склад і кристалографічні параметри у системі $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ $0 \leq x \leq 1$.

Склад	Фазовий склад	Параметри кристалічної ґратки			
		a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³
$\text{La}_2\text{NiO}_{4,17}$	La_2NiO_4	0,385(4)	—	1,26(5)	0,18(8)
$\text{La}_{1,95}\text{NiO}_{4,1}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,384(5)	—	1,26(2)	0,18(6)
$\text{La}_{1,9}\text{NiO}_{4,02}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,385(3)	—	1,26(4)	0,18(8)
$\text{La}_{1,85}\text{NiO}_{3,96}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(8)	—	1,26(3)	0,18(6)
$\text{La}_{1,8}\text{NiO}_{3,90}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(7)	—	1,26(4)	0,18(6)
$\text{La}_{1,75}\text{NiO}_{3,84}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(7)	—	1,26(3)	0,18(6)
$\text{La}_{1,7}\text{NiO}_{3,76}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(5)	—	1,26(2)	0,18(6)
$\text{La}_{1,65}\text{NiO}_{3,70}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(5)	—	1,26(1)	0,18(5)
$\text{La}_{1,6}\text{NiO}_{3,63}$	$\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$	0,383(4)	—	1,26(0)	0,18(5)
$\text{La}_{1,55}\text{NiO}_{3,59}$	$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$	0,544(5)	0,539(5)	1,99(9)	0,58(7)
$\text{La}_{1,5}\text{NiO}_{3,51}$	$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$	0,544(5)	0,538(9)	2,00(8)	0,58(9)
$\text{La}_{1,45}\text{NiO}_{3,49}$	$\text{La}_{3-x}\text{Ni}_2\text{O}_7$	0,540(1)	0,542(2)	2,05(3)	0,60(4)
$\text{La}_{1,4}\text{NiO}_{3,42}$	$\text{La}_{3-x}\text{Ni}_2\text{O}_7$	0,538(8)	0,550(0)	2,03(9)	0,60(4)
$\text{La}_{1,3}\text{NiO}_{3,29}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,540(3)	0,547(3)	2,78(3)	0,82(3)
$\text{La}_{1,25}\text{NiO}_{3,23}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,539(1)	0,548(0)	2,78(6)	0,82(2)
$\text{La}_{1,2}\text{NiO}_{3,18}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,539(0)	0,547(9)	2,79(1)	0,82(4)
$\text{La}_{1,15}\text{NiO}_{3,15}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,539(6)	0,547(1)	2,78(7)	0,82(2)
$\text{La}_{1,1}\text{NiO}_{3,04}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,540(3)	0,545(7)	2,78(5)	0,82(1)
$\text{La}_{1,05}\text{NiO}_{2,95}$	$\text{La}_{4-x}\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	0,539(5)	0,547(9)	2,77(6)	0,82(0)
$\text{LaNiO}_{2,89}$	LaNiO_3	0,541(4)	—	1,31(2)	0,33(3)

$\text{LaNiO}_{2,89}$ кристалізується в гексагональній сингонії, просторова група $R3m$. Параметри елементарної комірки дещо менші, ніж відомо з літератури [10], що пояснюється меншим вмістом кисню в цій композиції за даних умов синтезу.

Стехиометричний LaNiO_3 неможливо синтезувати без застосування окиснювальної атмосфери, тому що при високих температурах він втрачає кисень:



Зразки $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) мають напівпровідниковий тип провідності. Для зразків з високим вмістом лантану ($x=2; 1,9; 1,8$) величина провідності від температури описується експоненціальною функцією. Причому, енергія активації провідності змінюється від 0,099 eV ($x=0$) до 0,056 eV ($x=0,2$).

Для зразка з номінальним складом $\text{La}_{1,7}\text{NiO}_{3,76}$ температурна залежність провідності має більш складний характер. Температурна залежність провідності $\text{La}_{1,6}\text{NiO}_{3,63}$ проявляє лінійну залежність від температури. Електричний опір $\text{La}_{1,5}\text{NiO}_{3,51}$ практично не залежить від температури.

Оксидні композиції зі співвідношенням La/Ni від 1,4 до 1 проявляють металічний характер залежності провідності від температури (рис. 2).

Нікелат лантану $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$, який має металічну провідність, при заміщенні іонами лужноземельних металів ($\text{Me} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) іонів лантану в твердих розчинах $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ із збільшенням кількості замісника спочатку стає напівпровідником, а потім діелектриком (рис. 3). Таким чином електропровідність оксидних композицій

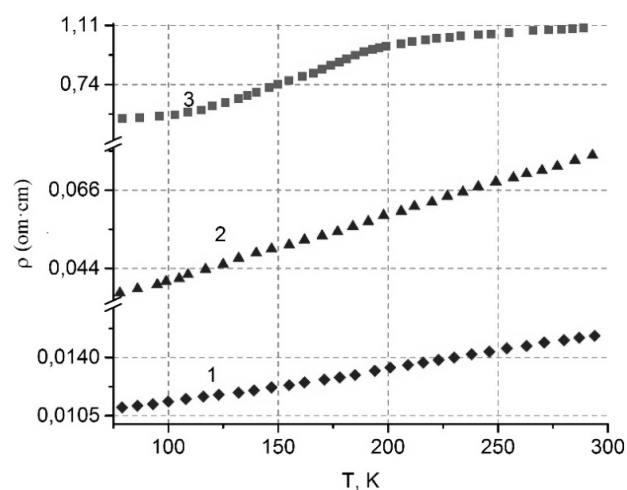


Рис. 2. Залежність питомого опору від температури для композицій складів: 1) $\text{La}_{1,1}\text{NiO}_{3,04}$, 2) $\text{La}_{1,25}\text{NiO}_{3,23}$, 3) $\text{La}_{1,4}\text{NiO}_{3,42}$.

в системі $\text{La}_{3-x}\text{Me}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ суттєво залежить від концентрації електронів провідності в елементарній комірі. Зміна залежності провідності може бути пов'язана також з дефектністю утворених ФРП, та заміщенню в елементарній комірі більш провідних шарів лантан-кисень на менш провідні шари лужноземельний метал-кисень.

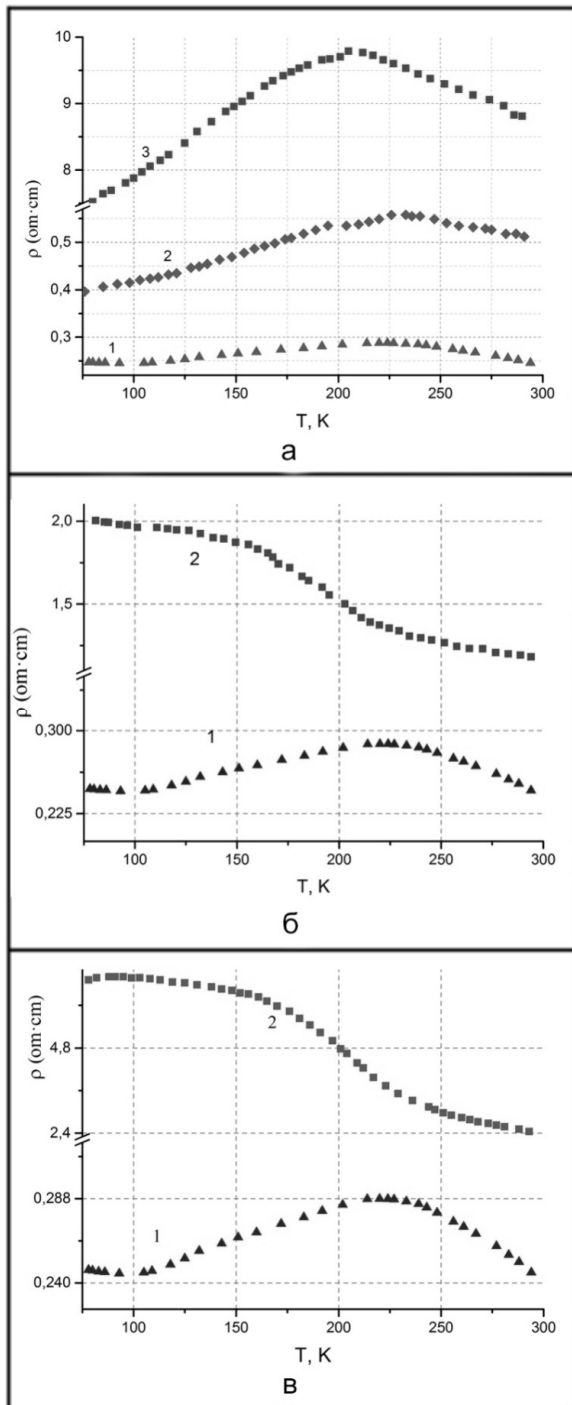


Рис. 3. Температурні залежності резистивних характеристик зразків системи $\text{La}_{3-x}\text{M}_x\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$: а) $\text{M}=\text{Ca}$, 1 – $x=0$; 2 – $x=0,2$; 3 – $x=0,4$; б) $\text{M}=\text{Sr}$, 1 – $x=0$, 2 – $x=0,2$; в) $\text{M}=\text{Ba}$, 1 – $x=0$; 2 – $x=0,2$.

Ізоморфне заміщення іону лантану на іон лужноземельного металу в зразках з металічною провідністю $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ призводить до зменшення середнього ступеню окиснення нікелю з +2,68 до близько +2,3 при $x=0,75$ зі збільшенням вмісту замісника (хоча логічно було б очікувати зростання ступеню окиснення нікелю. Згідно даним рентгенофазового аналізу, при даній кількості замісників знаходиться область гомогенності твердих розчинів $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Результати вимірювань електропровідності зразків системи $\text{La}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в діапазоні від кімнатної температури до температури кипіння рідкого азоту наведено на рис. 4.

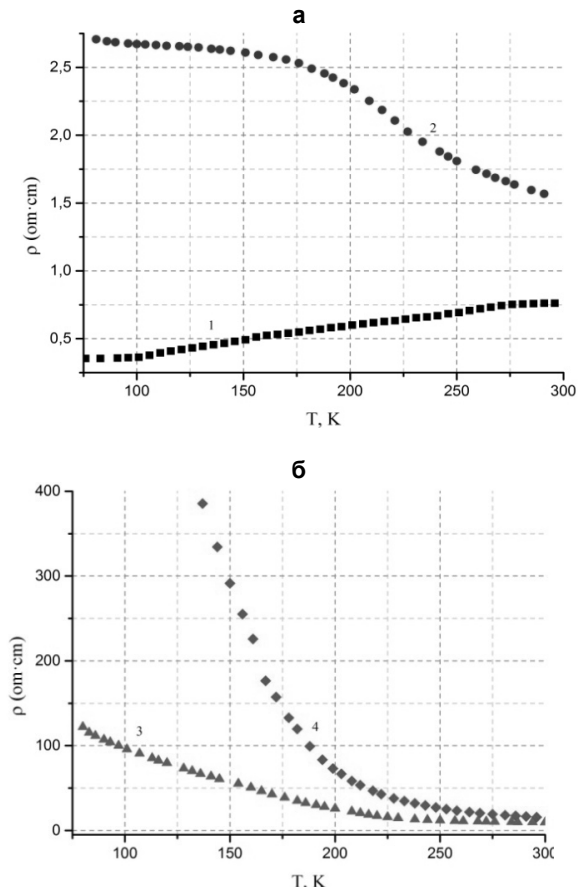


Рис. 4. Резистивні характеристики зразків $\text{La}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$: 1 – $x=0$; 2 – $x=0,25$; 3 – $x=0,5$; 4 – $x=0,75$

У вивчених композиціях при збільшенні кількості замісника відбувається перехід від металічної провідності ($x=0$) до металічно-напівпровідної ($x=0,25$) та напівпровідної ($x=0,5$ та $x=0,75$). При $x=1,0$ зразки набувають діелектричних властивостей.

Відомо, що багато електропровідних оксидів d-елементів проявляють лінійну залежність між $\ln \sigma$ і $\ln x$ (де σ – провідність, x – величина нестехіометрії) [11]. Подібне явище спостерігається при дослідженні купратних систем, які належать до структурного типу K_2NiF_4 .

Залежність між $\ln \sigma$ і $\ln \delta$ (δ – величина вмісту нестехіометричного кисню) при 293K в системі $\text{La}_x\text{NiO}_{1,5x+1+\delta}$ також має лінійний характер (рис. 5), що, імовірно вказує на домінуючу роль екваторіальних $-\text{Ni}-\text{O}-$ площин в процесі переносу електронів.

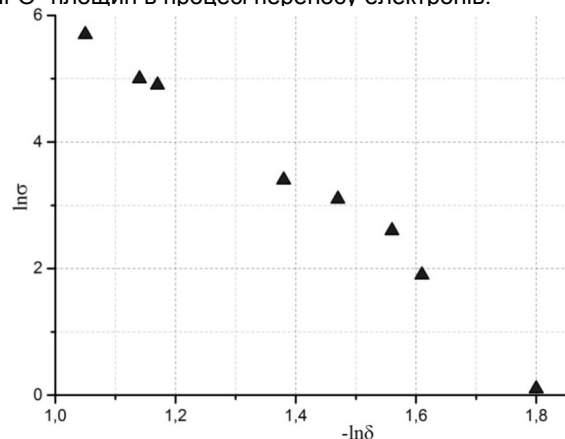


Рис. 5. Залежність провідності одержаних зразків від величини вмісту нестехіометричного кисню δ в зразках $\text{La}_x\text{NiO}_{1,5x+1+\delta}$ при $T = 293 \text{ K}$

За даними йодометричного аналізу, в нікелатах лантану частина нікелю знаходиться в тривалентному стані. Зона провідності у перовськіто-подібних нікелатах утворюється внаслідок перекривання $d_{x^2-y^2}$ і p_{O^2} орбіталей іонів нікелю і кисню [12]. Збільшення вмісту тривалентного нікелю призводить до збільшення ступеню перекривання $d_{x^2-y^2}$ і p_{O^2} орбіталей іонів екваторіальних площин, та, відповідно, до зменшення енергетичного бар'єру між зоною провідності і валентною зоною. В результаті цього значно знижується температура переходу напівпровідник–метал і підвищується електрична провідність по площинам –Ni-O-. При вмісті тривалентного нікелю більше 50 % електрична провідність нікелатів лантану починає проявляти металічні властивості.

Висновки. Одержано складні оксиди в системі La-Ni-O. Знайдено, що зразки з співвідношенням La/Ni в інтервалі від 1,4 до 1 проявляють металічний тип електричної провідності. Показано, що провідність корелює з ступенем окиснення нікелю, або з іншого боку з концентрацією нестехіометричного кисню та наявністю кисневих вакансій. Ізоморфне заміщення іону лантану на іон лужноземельного металу в оксидах з металічною провідністю призводить до зміни типу провідності на напівпровідникову, а в подальшому зразки стають діелектриками.

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

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СЛОЖНЫХ НИКЕЛАТАХ ЛАНТАНА

Синтезированы сложные никелаты лантана методом совместного осаждения компонентов с последующей термической обработкой полученной шихты. Исследовано влияние состава никелатов лантана на резистивные свойства полученных образцов. Изучен фазовый и химический состав полученных сложноокисидных соединений, а также кислородную нестехиометрию. Показано, что сложные оксидные системы на основе никеля и лантана, относящиеся к фазам Руддлессдена-Поппера (ФРП) общего состава $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($1 \leq n \leq 3$) проявляют аномально высокую проводимость. Для системы $La_{2-x}Ni_xO_{4.8}$ в интервале $0,6 \leq x \leq 1$ выявлено металлический характер зависимости проводимости от температуры. Для замещенных ФРП состава $La_{3-x}Me_xNi_2O_{7.5}$ и $La_{4-x}Me_xNi_3O_{10.5}$ ($Me=Ca, Sr, Ba$) высокую проводимость имеют соединения, в которых ионный радиус заместителя превышает ионный радиус лантана при условии однофазности соединения. При увеличении количества заместителей для вышеуказанных систем осуществляется переход от металлической проводимости к полупроводниковой и диэлектрической. При содержании трехвалентного никеля в сложном оксиде более 50 %, в никелатах лантана проявляется металлический тип проводимости.

Ключевые слова: металлическая проводимость, фазы Руддлессдена-Поппера (ФРП), кислородная нестехиометрия, резистивные свойства.

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

METALLIC CONDUCTIVITY IN COMPLEX LANTHANUM NICKELATES

Complex Lanthanum nickelates were produced by the co-precipitation method with further heat-treating of the obtained batch. Researched the influence of Lanthanum nickelates composition on resistive qualities of the obtained samples. Studied the phase and chemical composition of the obtained complex oxide compounds and oxygen nonstoichiometry. It is demonstrated that Ni-based and La-based complex oxide systems related to Ruddlesden-Popper (RP) phase of total composition $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($1 \leq n \leq 3$) show anomalously high conductivity. For the system $La_{2-x}Ni_xO_{4.8}$ in the range $0,6 \leq x \leq 1$ revealed metal character of conductivity-temperature dependence. For substituted RP phases $La_{3-x}Me_xNi_2O_{7.5}$ and $La_{4-x}Me_xNi_3O_{10.5}$ ($Me=Ca, Sr, Ba$) high conductivity belongs to the compounds in which ionic radius of substituent exceed ionic radius of Lanthanum in case of single-phase compound. When the number of substituents is increased for the listed above systems, transition takes place from metal conductivity to semi-conductivity and dielectric conductivity. Therefore, electric conductivity of oxide compounds with RP phase structure essentially depends on density of conduction electrons in unit cell. Change of conduction dependence may be also related to structural imperfection of the formed RP phases, and replacement of more conductive layers Lanthanum-Oxygen with less conductive layers alkaline-earth metals-oxygen. Increase of containing of trivalent Nickel leads to the increase of overlapping degree of $d_{x^2-y^2}$ and p_{O^2} -orbital's of ions in equatorial planes, and, correspondingly, decrease of energy barrier between conduction band and valence band. Because of that, the temperature of transition semiconductor-metal significantly decreases and electric conductance in chains $-O^2-Ni^{3+}-O^2-Ni^{2+}-O^2-$ increases. When content of trivalent Nickel in complex oxide is over 50 %, Lanthanum nickelates demonstrate metal conduction type.

Keywords: metal conductivity, Ruddlesden-Popper (RP) phases, oxygen nonstoichiometry, resistance properties.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка (тема № 16БФ037-01).

Список використаних джерел

1. Cruz M.M., Carvalho M.D., Wattiaux A. Physica B: Condensed Matter., 2000, 284–288, 1477–1478.
2. Terashima M., Takada N., Saga H., Kohn K. Phase Transit.: A Multinational Journal, 1993, 41, 123–128.
3. Liu B.S., Au C.T. Appl. Catal. A-Gen., 2003, 244, 181–195.
4. Zhu J., Thomas A. Appl. Catal. B-Environ., 2009, 92, 225–233.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.
Shvarcenbah G., Flashka G. Trilonometric titration. Moscow, Himija, 1970, 360 p. (in Russian).
6. Nedilko S.A., Kulichenko V.A., Dziazo A.G. J. Alloy. Compd., 2004, 7 (1–2), 251–254.
7. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюнш Т. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975, 531 с.
Umland F., Jansen A., Tiring D., Vjunsh T. Complex compounds in analytical chemistry. Theory and practice of using. Moscow, Mir, 1975, 531 p. (in Russian).
8. Куличенко В.А., Недилько С.А., Дзязько О.Г. Вісник Київського університету. Хімія, 1996, 33, 130–132.
Kulichenko V.A., Nedilko S.A., Dziazo O.G. Visnyk Kyivs'koho universytetu. Khimii, 1996, 33, 130–132 (in Ukrainian).
9. Kitayama K. J. Solid State Chem., 1990, 1, 165–172.
10. Wang Y., Zhu J., Yang X. Mater. Res. Bull., 2006, 41 (8), 1565–1570.
11. Jonker G.H., Van Houten S. Semiconducting Properties of Transition Metal Oxides. In Halbleiterprobleme VI. Ed by F. Sauter, Friedr. Vieng und Sohn, Braunschweig, 1960, 118–151.
12. Raccach P. M., Goodenough J. B. J. Appl. Phys., 1965, 36, 1031–1032.

Надійшла до редколегії 26.01.17

УДК 546.41'42'56'683'87

І. Корбут, асп.,
С. Неділько, д-р хім. наук,
Т. Войтенко, канд. хім. наук,
М. Зеленько, канд. хім. наук, zelikus@ukr.net,
Д. Наумова, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВТНП КУПРАТИ $Ti_{2-x}Bi_xSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$

Синтезовано сполуки складу $Ti_{2-x}Bi_xSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 2, 3$; $0 \leq x \leq 0,5$) методом твердофазного синтезу. Проведено рентгенофазовий аналіз та вимірювання електрофізичних властивостей зразків з різним складом. Визначено область гомогенності та досліджено зміну параметрів елементарної комірки. Розмір та форму частинок, що входять до складу кераміки, досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Встановлено, що електрофізичні властивості надпровідників з додаванням бісмуту погіршуються, температура переходу до надпровідного стану зменшується.

Ключові слова: талієва кераміка, критична температура, високотемпературна надпровідність.

Вступ. Відкриття високотемпературної надпровідності в системі Ti-Ba-Ca-Cu-O ініціювало активні дослідження структури та властивостей цього класу надпровідників. Визначено, що ця система складається з двох гомологічних фаз з основними стехіометричними формулами $TiBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ та $Ti_{1.2}Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n=1-5$) [1]. Ці фази мають інтегровану структуру, яка складається з надпровідно активних шарів $Ca_{n-1}(CuO_2)_n$ та неактивних шарів BaO. В системі Ti-Ba-Ca-Cu-O були отримані надпровідники з температурою переходу до надпровідного стану 80–135 K [2]. Однак в структурному плані залишаються відкритими питання по характеру дефектів в структурах талієвих фаз: наявність вакансій, ізоморфні заміщення, зміщення атомів в катіонній чи аніонній підгратках та ін. Електричні властивості керамік одного й того ж стехіометричного складу досить чутливі до умов приготування і можуть змінюватися від характерних для надпровідника з $T_c = 135$ K до характерних для діелектриків [3].

Об'єкт і мета дослідження. Метою роботи є дослідження впливу заміщення Bi^{3+}/Ti^{3+} і Ba^{2+}/Sr^{2+} на структурні параметри та електрофізичні властивості ВТНП матеріалів складу $Ti2212$ та $Ti2223$.

Одержання оксидних керамічних високотемпературних надпровідників включає такі основні стадії: зважування вихідних компонентів шихти, гомогенізацію шихти, прожарювання (при температурах $> 800^\circ\text{C}$), що включає проміжну гомогенізацію шихти, а також формування (пресування) керамічних матеріалів.

Фактором, ускладнюючим синтез бісмут- і талієвмісних фаз, є леткість оксидів бісмуту і талію. Для запобігання цього використовують як відпали в атмосфері газів (зокрема, кисню), які створюють протитиск і утримують талій в зразках, так і введення надлишкової кількості оксиду талію.

В даній роботі було синтезовано сполуки, вихідний склад шихти яких відрізняється за двома з компонентів (талієм і бісмутом) на 10 % від стехіометричного в бік збільшення їх вмісту, оскільки вони є леткими за температури спікання. Зміна складу окремих компонентів у вихідній шихті досліджуваної оксидної системи мало позначається на величині T_c (в т.ч. і варіації складу оксиду талію, який є найбільш летким компонентом і утворює леткі подвійні або потрійні сполуки).

Синтез вихідної талієвої кераміки складу $Ti2212$ і $Ti2223$ здійснювався за наступною методикою. Для приготування шихти як вихідні компоненти використовувались карбонати Sr, Ca і оксид міді, які ретельно перемішувались. Одержана таким чином суміш нагрівалась протягом 24 год до температури 900°C . При цьому відбувався розклад карбонатів, контроль здійснювався шляхом реєстрації ІЧ-спектрів поглинання. В одержану таким чином суміш оксидів додавали розраховану кількість Ti_2O_3 і Bi_2O_3 . Після їх введення суміш знову ретельно гомогенізували і пресували у таблетки. Відпал здійснювався в атмосфері кисню. Таблетки поміщались в трубку піч, попередньо нагріту до $800-810^\circ\text{C}$ на 5 хв, потім їх загартували на повітрі.

ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу реєстрували за допомогою спектрофотометра Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в діапазоні $1200-1800\text{ см}^{-1}$, використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрі ДРОН-3М, $Cu_K\alpha$ випромінювання з Ni-фільтром. Зйомку проводили зі швидкістю $1-4^\circ/\text{хв}$. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунків та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК, використовуючи програми Origin, Match, X-ray та Difwin. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

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

Дослідження проводили на зразках, що пресувались у таблетки діаметром $\approx 15\text{ мм}$ та товщиною $\approx 2,5\text{ мм}$.

Результати та їх обговорення. За допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) визначено фазовий склад утворених полікристалічних зразків в системі $Ti_{2-x}Bi_xSr_2CaCu_2O_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Визначено, що область ізоморфного заміщення знаходиться в межах $0 \leq x \leq 0,3$.

Зразки з $x = 0,4$ та $0,5$ містять домішкові фази. На рис. 1 наведено дифрактограми зразків $Ti_2Sr_2CaCu_2O_y$ та зразка із ступенем заміщення $x = 0,5$, з якого видно, що зі збільшенням x з'являються додаткові піки, які відповідають домішковій фазі $CaSrCu_2BiO_x$ ($2\theta = 41,86; 51,94$), а також зникли деякі характеристичні рефлекси талієвої фази. Кількість оксиду бісмуту для зразка з $x = 0,5$ становила третину від необхідної кількості талію, тому фаза не утворилась.

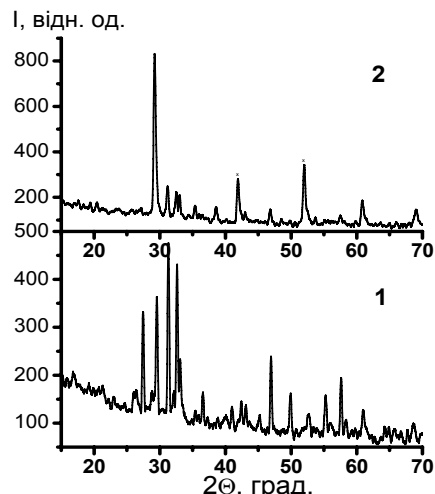


Рис. 1. Дифрактограми зразків складу $Ti_2Sr_2CaCu_2O_y$ (1) та $Ti_{1.5}Bi_{0.5}Sr_2CaCu_2O_y$ (2), $x - CaSrCu_2BiO_x$

Зразки $Tl_{2-x}Bi_xSr_2CaCu_2O_y$ з частковим заміщенням талію на бісмут за даними рентгенографічного аналізу мають тетрагональну сингонію та зі збільшення ступеня

заміщення x спостерігається зменшення параметру a об'єму елементарної комірки V та зростання параметру c (табл. 1).

Таблиця 1. Параметри елементарної комірки для систем складу $Tl_{2-x}Bi_xSr_2CaCu_2O_y$ та $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

Вихідний склад	a , Å	c , Å	V , Å ³
$Tl_2Sr_2CaCu_2O_8$	3,874(1)	29,29(6)	439(3)
$Tl_{1,95}Bi_{0,05}Sr_2CaCu_2O_y$	3,866(1)	29,33(1)	436(5)
$Tl_{1,9}Bi_{0,1}Sr_2CaCu_2O_y$	3,857(1)	29,38(1)	437(5)
$Tl_{1,8}Bi_{0,2}Sr_2CaCu_2O_y$	3,859(2)	29,42(9)	437(5)
$Tl_{1,7}Bi_{0,3}Sr_2CaCu_2O_y$	3,853(8)	29,32(8)	437(3)
$Tl_{1,6}Bi_{0,4}Sr_2CaCu_2O_y$	3,841(1)	29,13(6)	430(3)
$Tl_{1,5}Bi_{0,5}Sr_2CaCu_2O_y$	3,855(8)	29,23(7)	434(3)
$Tl_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,845(9)	35,54(2)	526(5)
$Tl_{1,95}Bi_{0,05}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,851(7)	35,55(1)	528(4)
$Tl_{1,9}Bi_{0,1}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,858(2)	35,42(2)	530(8)
$Tl_{1,8}Bi_{0,2}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,855(4)	35,33(3)	529(16)
$Tl_{1,7}Bi_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,898(5)	35,28(2)	533(16)
$Tl_{1,6}Bi_{0,4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,798(5)	35,86(4)	517(19)
$Tl_{1,5}Bi_{0,5}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	3,844(5)	35,44(3)	524(18)

В системі $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) за допомогою РФА було визначено, що утворення однофазних продуктів відбувається в інтервалі $0 \leq x \leq 0,3$. Встановлена наступна закономірність: параметр a та об'єм елементарної комірки V в області гомогенності збільшуються, а параметр c зменшується (табл. 1).

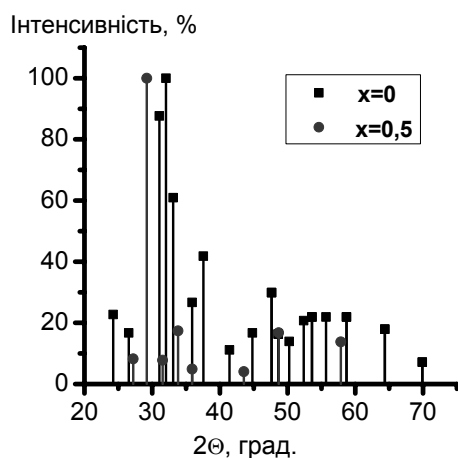


Рис. 2. Рентгенограми зразків складу $Tl_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ та $Tl_{1,5}Bi_{0,5}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$

На рис. 2 наведено рентгенограми для зразків складу $Tl_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ і $Tl_{1,5}Bi_{0,5}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$. Більшість характеристичних піків чистої фази $Tl - Sr - Ca - Cu - O$ без додавання бісмуту не міститься на рентгенограмі для зразка з $x = 0,5$. Разом з тим з'являються рефлекси домішкових фаз: $2\theta = 27,2$ (оксид бісмуту, що не прореагував) і $2\theta = 33,82; 48,58; 57,86$ (оксид талію (III)). Кількість Tl_2O_3 виявилася недостатньою для утворення талієвої фази для $x = 0,4$ і $0,5$, оскільки при переході від першого до останнього зразка його вміст зменшувався.

Морфологічні характеристики оксидів досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM). Аналіз даних показав, що досліджувані часточки є структурними агрегатами (рис. 3). Переважно більшість матеріалу складають досить великі зерна розміром порядку 50 мкм. Разом з тим помітні менші часточки, що вказує на здатність до спікання, враховуючи, що лише невелика кількість частинок не входить до складу агрегатів. Також з фото видно, що кераміка характеризується однорідністю.

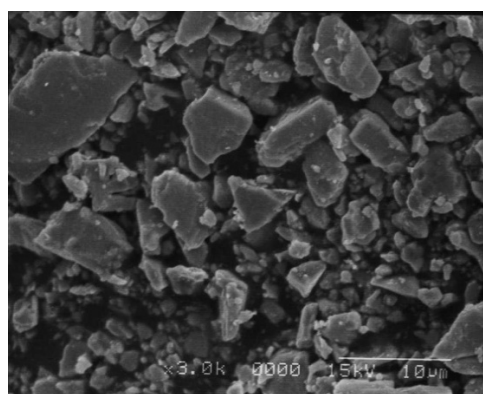
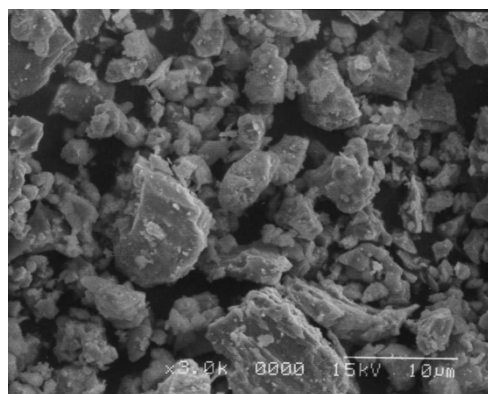


Рис. 3. SEM-фото зразку $Tl_2Sr_2CaCu_2O_y$

Для зразків системи $Tl_{2-x}Bi_xSr_2CaCu_2O_y$ перехід до надпровідного стану вище 77 К не спостерігається (T_c чистого $TlSr-2212$ зразка становить ~ 78 К). Електрофізичні вимірювання в системі $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ показали, що критична температура переходу до надпровідного стану для всіх гомогенних зразків ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2$ і $0,3$) зменшується нижче температури кипіння рідкого азоту. В той же час авторами [4] показано, що присутність стронцію в талієвих надпровідниках істотно не погіршує надпровідності, а в деяких випадках покращує. Це можливо в системі $Tl-1223$ при частковій заміні барію стронцієм або повного заміщення Ca на Sr (при цьому барій в системі залишається).

Висновки. За результатами досліджень встановлено фазовий склад досліджуваних сполук та розраховано параметри елементарної комірки. За допомогою скануючої електронної мікроскопії виявлено однорідність зерен керамічних матеріалів складу $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 2, 3; 0 \leq x \leq 0,5$). Показано, що сполуки

складу $Tl_{2-x}Bi_xSr_2CaCu_2O_y$ не переходять до надпровідного стану, а для сполук складу $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ критична температура знаходиться нижче температури кипіння рідкого азоту.

Список використаних джерел.

1. Sundaresan A., Asada H., Crisan A., Nie J.C., Kito H. IEEE T. Appl. Supercon., 2003, 13 (2), 2913–2916.
2. Lee W.S., Tanaka K., Vishik I.M., Moore R.G., Iyo A., Devereaux T.P., Shen Z. X. Phys. Rev. Lett., 2009, 103 (6).
3. Lee E., Wu S., Zhou W., Liang W. Y. J. Appl. Phys., 1996, 80 (1), 326–330.
4. Speller S.C., Wu H., Rek Z.U., Bilello J.C. J. Mater. Res., 2006, 21 (7), 1645–1657.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969, 1206 с.
6. Шарло Г. Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds. Moscow, Himija, 1969, 1206 p. (in Russian).
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.
8. Shvarcenbah G., Flashka G., Complexometric titration. Moscow, Himija, 1970, 360 p. (in Russian).

Надійшла до редколегії 20.01.17

И. Корбут, асп.

С. Недилько, д-р хим. наук,

Т. Войтенко, канд. хим. наук,

Н. Зеленко, канд. хим. наук, zelikus@ukr.net,

Д. Наумова, канд. хим. наук,

КНУ имени Тараса Шевченка, Киев

ВТСП КУПРАТЫ $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$

Синтезированы соединения состава $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 2, 3; 0 \leq x \leq 0,5$) методом твердофазного синтеза. Проведен рентгенофазовый анализ и измерения электрофизических свойств образцов с разным составом. Определена область гомогенности и исследовано изменение параметров элементарной ячейки. Размер и форму частиц, входящих в состав керамики, исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что электрофизические свойства сверхпроводников с добавлением висмута ухудшаются, температура перехода в сверхпроводящее состояние уменьшается.

Ключевые слова: таллиевая керамика, критическая температура, высокотемпературная сверхпроводимость.

I. Korbut, PhD-Student,

S. Nedilko, Dr. Sci.,

T. Voitenko, PhD,

M. Zelenko, PhD, zelikus@ukr.net,

D. Naumova, PhD

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

HTSC CUPRATES $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$

The discovery of high-temperature superconductivity in the system $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ initiated active research structure and properties of this class of superconductors. Determined that the system consists of two phases homologous Tl and Tl_2 with basic stoichiometric formulas $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ and $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n = 1-5$). These phases are integrated structure consisting of active layers of superconducting $Ca_{n-1}(CuO_2)_n$ and inactive layers BaO . A total of $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ superconductors were obtained from the temperature of transition to the superconducting state 80-135 C. However, in structural terms, remain open questions about the nature of defects in structures thallium phases: the availability of vacancies, isomorphous substitution, displacement of atoms in the cation or anion sublattice and others. The electrical properties of ceramics of the same stoichiometric quite sensitive to the conditions of preparation and may vary from characteristic of a superconductor with $T_c = 135$ K to dielectric characteristic. Synthesized compounds of $Tl_{2-x}Bi_xSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 2, 3, 0 \leq x \leq 0,5$) by solid phase synthesis. An X-ray analysis and measurement of the electrical properties of samples with different composition. Determined homogeneity and investigated changing the parameters of the unit cell. The size and shape of particles comprising the ceramics were studied using scanning electron microscopy. Physical properties of superconductors with the addition of bismuth worse, transition temperature to the superconducting state decreases.

Key words: thallium ceramics, critical temperature, high-temperature superconductivity.

УДК 549.5+546.64'4'42+548.32

А. Пилипенко, асп., pylypenko.anastasi@gmail.com,
І. Фесич, канд. хім. наук,
С. Неділько, д-р хім. наук,
О. Дзязько, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$)

Зразки складу $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$) синтезовано золь-гель методом. Фазовий склад твердих розчинів визначено методом рентгенівської порошкової дифракції. Індексуювання рентгенограм, знаходження просторової групи та кристалографічних параметрів проведено за допомогою програм INDEX та X-Ray. Для зразків досліджено оптичні спектри дифузного відбиття та температурні зміни питомого електричного опору. Вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму визначено йодометричним титруванням.

Ключові слова: золь-гель синтез, складні оксиди, спектри дифузного відбиття, електрична провідність.

Вступ. Складні оксиди на основі купруму мають дуже різноманітні та унікальні властивості завдяки чому відіграють важливу роль у розвитку сучасних науки та техніки. Відомо велику кількість складнооксидних систем, однак з моменту відкриття надпровідності в системі La-Ba-Cu-O [1] з'явився великий науковий інтерес до подальших досліджень в цій системі. Для застосування складнооксидних матеріалів у практичних цілях, їх полікристалічні порошки повинні бути однорідними, мати контрольовані розміри зерен і не містити сторонніх домішок. При синтезі полікристалічних матеріалів в системі Ln-Ba-Cu-O (де Ln – рідкоземельні елементи та Y) найбільш часто використовуються наступні методи: твердофазний синтез, золь-гель технологія, випарювання розчинника, співсаджень, сушка з розпиленням, кріохімічний та аерозольний піроліз [2–8]. Враховуючи простоту та економічність, серед перерахованих методів синтезу складних оксидів найкраще відповідає представленим вимогам золь-гель метод. Вчені намагаються знайти умови, при яких можливо буде отримати матеріали з наперед заданими властивостями. Так, наприклад, в роботі [2] на основі експериментальних даних було висловлено припущення, що для синтезу нових надпровідників в системі YBaCuO , необхідно одержати сполуки, в яких число атомів $(\text{Ba} + \text{Y})$ дорівнює кількості атомів Cu і в якому число атомів Y може бути зменшено за умови, що вищевказана сума зберігається. Це робить можливим досягнення високих значень температури переходу у надпровідний стан для сполук з атомами в стехіометричних співвідношеннях: $\text{Y}123$, $\text{Y}156$, $\text{Y}358$, $\text{Y}3-8-11$, $\text{Y}5-8-13$, $\text{Y}7-11-18$, $\text{Y}13-20-33$. Таким чином, синтез та дослідження твердих розчинів ряду $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$) дає можливість експериментально прослідкувати вплив зміни мольного співвідношення La/Ba на фізико-хімічні властивості складних купритів лантану з перовскітною структурою типу $(\text{ABO}_3)_n$, де $n = 7$. Створення у системі дефіциту по катіону A повинно призводити до додаткового зарядового розупорядкування, що, в свою чергу, створюватиме передумови для контрольованого варіювання електрофізичних властивостей складних купратів.

Матеріали та методи. Зразки були синтезовані золь-гель методом, суть якого полягала в отриманні прекурсору у вигляді органічного гелю для одержання оксидів з високим ступенем гомогенності. Розраховані стехіометричні кількості вихідних розчинів нітратів металів (кваліфікації ч.д.а.) зливали в скляну чашку, а потім додавали цитратну кислоту (гелеутворювач). Розчин повільно випарювали при 373 К до утворення однорідної желеподібної маси, яку згодом зневоднювали при 573 К та піддавали ступінчастому нагріванню до 1073–1173 К зі швидкістю 100 К/год, щоб уникнути ініціювання ланцюгової реакції розкладу шихти. Твердий залишок перетирали в агатовій ступці, пресували у таблетки та витримували послідовно на повітрі (100 год при 1073 К) та в атмосфері кисню (24 год при 1073 К). Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток

одержаних сполук визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрі Shimadzu LabX XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, $\lambda = 0,154056$ нм, діапазон кутів $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$). При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2). Індексуювання рентгенограм, визначення просторової групи (пр. гр.) та кристалографічних параметрів проводили за допомогою програм INDEX та X-Ray. Спектри дифузного відбиття в діапазоні 200–800 нм реєструвалися на спектрофотометрі UV/VIS Varian Cary 5000, використовуючи оксид магнію як стандарт відбиття. Питомий електричний опір зразків, які мали форму дисків діаметром $d = 15$ мм та товщину 2,0–2,5 мм, вимірювався чотирьохконтактним методом на приладі Pillar-1UM в інтервалі температур 300–77 К. За допомогою йодометричного титрування визначено вміст нестехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму.

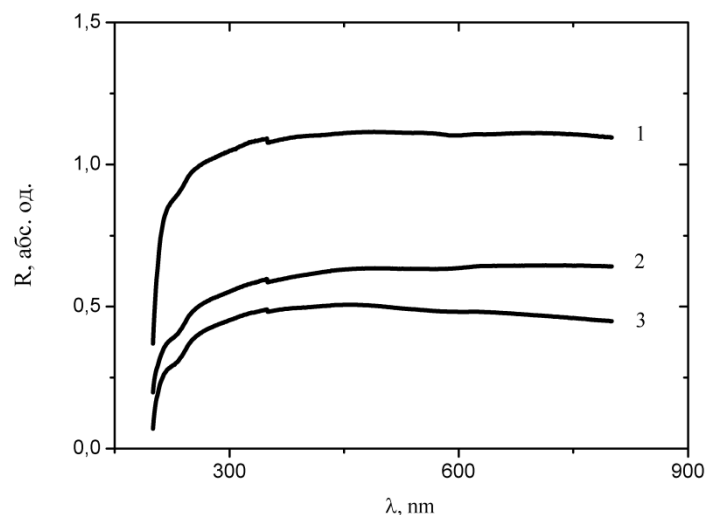
Результати та обговорення. За результатами рентгенофазового аналізу (РФА) після 100 год. прожарювання при 1073 К утворюються тверді розчини складу $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$) з тетрагональною структурою та параметрами кристалічної ґратки, наведеними в табл. 1. Окрім рефлексів, що відповідають основній фазі, було зафіксовано піки, які можна віднести до домішкового $\text{BaCuO}_{2+\delta}$. Слід зауважити, що інтенсивності відбиттів купрату барію приблизно в 50 разів менші, ніж інтенсивності відбиттів складного купрату. Тому така кількість домішки не повинна суттєво впливати на стехіометричний склад купратів та їх властивості.

Для сполуки $\text{LaBa}_4\text{Cu}_7\text{O}_{13,26(2)}$ було проведено повнопрофільний рентгенівський аналіз за методом Рітвельда та уточнено параметри елементарної комірки. Як структурна модель була використана перовскітоподібна фаза $\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{6,76}$ (пр. гр. $P4/mmm$). Результати розрахунків показали, що кристалічна структура нестехіометричного складного оксиду відноситься до пр. гр. $P4/mmm$ та має наступні параметри: $a = b = 0,39185(4)$ нм; $c = 1,17385(2)$ нм; $V = 0,18024(5)$ нм³ ($R_{\text{Bregg}} = 5,0\%$; $R_f = 4,91\%$).

Як видно із рис. 1, значення величини коефіцієнту відбиття (R) по мірі збільшення кількості вакансій зростає. З іншого боку, для сполуки з $x = 2$ за результатами електронно-мікроскопічних досліджень зафіксовано найменше значення розміру зерна (1,26 мкм). При зменшенні x спостерігається зростання розміру кристалітів (табл. 1). Слід також відмітити наявність обернено пропорційної залежності між величиною зерна та відбивною здатністю поверхні складних купратів, що узгоджується з результатами, одержаними в [9]. Смуга близько 600 нм, яку можна помітити на всіх залежностях, обумовлена d-d-переходом Cu^{2+} в октаедричній координації.

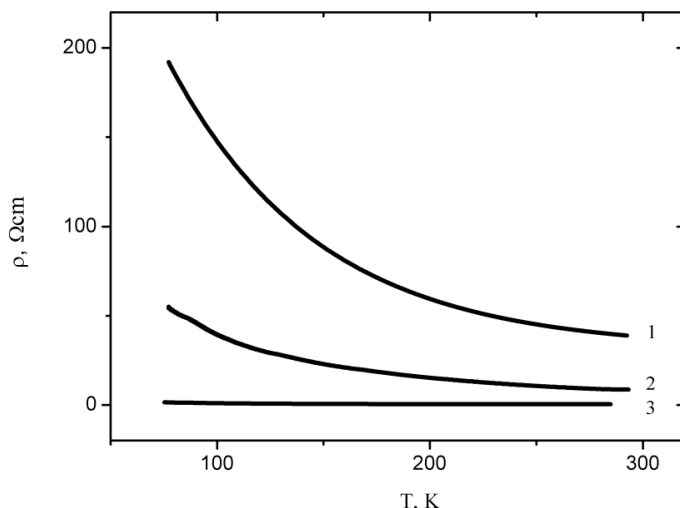
Таблиця 1. Кристалографічні параметри та розміри кристалітів складних оксидів $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$)

Сполука	Пр. гр.	Параметри елементарної комірки			d, мкм
		a, нм	c, нм	V, нм ³	
$\text{LaBa}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$	<i>P4/mmm</i>	0,3918(1)	1,1740(3)	0,1802(6)	1,26
$\text{LaBa}_5\text{Cu}_7\text{O}_y$	<i>P4/mmm</i>	0,3917(1)	1,1777(5)	0,1806(2)	1,36
$\text{LaBa}_6\text{Cu}_7\text{O}_y$	<i>P4/mmm</i>	0,3914(1)	1,1711(5)	0,1814(2)	2,10

Рис. 1. Оптичний спектр дифузного відбиття купратів $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ (1 – ($x = 2$); 2 – ($x = 1$) та 3 – ($x = 0$)).

Вивчення температурної зміни питомого електричного опору для складних оксидів $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$) показало, що зразок $\text{LaBa}_5\text{Cu}_7\text{O}_{14,15}$ має металічний характер провідності. Його опір з температурою змінюється несуттєво. Інші склади демонструють напівпровідниковий характер провідності з невеликою активаційною складовою (енергії активації провідності наведено в табл. 2), а їхні опори при кімнатній темпе-

ратурі є в декілька разів більшими порівняно з купратом з $x = 1$. Це дало підстави припустити, що при даному значенні x створюються передумови для такого зарядового розупорядкування в катіонній та аніонній підгратках, в результаті якого, ймовірно, відбувається більш ефективне перекривання енергетичних зон і покращення провідних властивостей системи.

Рис. 2. Температурна залежність питомого електричного опору для полікристалічних зразків $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ (1 – ($x = 0$); 2 – ($x = 2$) та 3 – ($x = 1$))

Створення в структурі купратів певної концентрації катіонних вакансій може приводити до зміни середнього ступеня окиснення купруму або до утворення кисневих вакансій, або до того й іншого одночасно. З метою визначення зміни величини кисневої нестехіометрії в досліджуваних зразках було

проведено йодометричне титрування за методикою, описаною в роботі [10]. Розраховано величину кисневого індексу y , кількість нестехіометричного кисню δ та середній ступінь окиснення купруму Cu^{n+} . Результати розрахунків даних йодометричного титрування приведено у табл. 2.

Таблиця 2. Величина кисневого індексу (y), кількість нестехіометричного кисню (δ), середній ступінь окиснення купруму (Cu^{n+}) та енергія активації провідності (E_a) купратів $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$)

Сполука	y	δ	Cu^{n+}	E_a , meV
$\text{LaBa}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$	13,26(2)	0,76	2,22	5,6
$\text{LaBa}_5\text{Cu}_7\text{O}_y$	14,15(2)	0,65	2,19	3,5
$\text{LaBa}_6\text{Cu}_7\text{O}_y$	15,09(2)	0,59	2,17	6,0

Слід відмітити, що при збільшенні x спостерігається симбатна зміна δ та Cu^{n+} , тобто результати хімічного аналізу підтверджують дефектність досліджуваних купратів.

Список використаних джерел

1. Bednorz J.G., Müller K.A. Z. Phys. B Con. Mat., 1986, 64, 189–193.
2. Reddy E.S., Schmitz G. Supercond. Sci. Tech., 2002, 15, L21–24.
3. Lin Z. V., Gu G. D., Mahmoud A. S., Rassel G. Physica C, 2001, 349, 95–102.
4. Yamaguchi I., Manabe T., Sohma M., Tsuchiya T., Yamaguchi Y., Suzuki S., Kumagai T., Mizuta S. Physica C, 2002, 382, 269–275.
5. Youwen Xu., Kramer M. J., Dennis K.W., Wu H., O'Connor A., McCallum R.W., Malik S.K., Yelon W.B. Physica C, 2000, 333, 195–206.
6. Shimizu H., Tomimatsu T., Motoya K. Physica C, 2000, 341–348, 621–622.

7. Lin V., Huang V., Ho V. Physica C, 2000, 341–348, 625–626.
8. Tretyakov Yu. D., Goodilin E. A. Russ. Chem. Rev., 2000, 69 (1), 1–34.
9. Катрунов К., Софронов Д., Старжинский Н. Науковий вісник КУЕІТУ, 2010, 28 (2), 3–7.
10. Катрунов К., Софронов Д., Старжинский Н. Науковий вісник КУЕІТУ, 2010, 28 (2), 3–7.
11. Фесич І.В., Дзязько О.Г., Неділько С.А., Голубцов В.А., Булачок А.С. Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія "Біологія, хімія", 2013, 26 (65), 3, 313–319.
12. Fesych I.V., Dzyazko O.H., Nediiko S.A., Holubtsov V.A., Bulachok A.S. Vcheni zapysky Tavriys'koho natsional'noho universytetu im. V.I. Vernads'koho. Seriya "Biologiya, khimiya", 2013, 26 (65), 3, 313–319 (in Ukrainian).

Надійшла до редколегії 18.01.17

А. Пилипенко, асп., pylypenko.anastasi@gmail.com,
 И. Фесич, канд. хим. наук,
 С. Недилько, д-р. хим. наук,
 А. Дзязько, канд. хим. наук,
 КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$)

Образцы состава $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$) синтезировано золь-гель методом. Фазовый состав твердых растворов определено методом рентгеновской порошковой дифракции. Индексирование рентгенограмм, нахождение пространственной группы и кристаллографических параметров проведено с помощью программ INDEX и X-Ray. Для образцов исследовано оптические спектры диффузного отражения и температурные изменения удельного электрического сопротивления. Содержание нестехиометрического кислорода и среднюю степень окисления меди определено йодометрическим титрованием.

Ключевые слова: золь-гель синтез, сложные оксиды, спектры диффузного отражения, электрическая проводимость.

А. Pilipenko, PhD-Student, pylypenko.anastasi@gmail.com,
 I. Fesych, PhD,
 S. Nediiko, Dr. Sci.,
 A. Dzyazko, PhD,
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SOL-GEL SYNTHESIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$)

Complex oxide compounds with a composition of $\text{LaBa}_{6-x}\text{Cu}_7\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 2$) have been obtained with sol-gel technique. The X-ray diffraction method was applied for characterization of the substituted complex cuprates and for calculation of parameters of their unit cell. Indexation of the spectra, estimation of the space group and crystallographic parameters were carried out using the INDEX and X-Ray programs. The calculation results showed that crystalline structure of the non-stoichiometric complex oxide is related to the space group of $P4/mmm$, the structure is characterized by following parameters: $a = b = 0.39185(4)$ nm; $c = 1.17385(2)$ nm; $V = 0.18024(5)$ nm³ ($R_{\text{Bragg}} = 5.0$ %; $R_f = 4.91$ %). Diffuse reflection spectra were obtained for the samples. The values of reflection coefficient were found to increase with a growth of vacancy amount. All spectra contain the stripe caused by d-d transition of Cu^{2+} in octahedral coordination. Decrease of the x value results in a growth of the crystallite size. It should also note an inversely dependence of the grain size and reflection ability of surface of the complex cuprates. The dependence of specific electric resistance of the samples on temperature has been investigated. It was shown that the cuprate with a composition of $\text{LaBa}_5\text{Cu}_7\text{O}_{14.15}$ is characterized by electronic conductivity in a wide temperature interval. Other samples demonstrate semi-conductive type of conductivity with small activation energy. The method of iodometric titration showed symbatically change of the amount of non-stoichiometric oxygen (δ) and average oxidation degree of copper (Cu^{n+}) with an increase of x . Thus, defects of the investigated cuprates are confirmed by iodometric titration.

Keywords: sol-gel synthesis, complex oxides, diffuse reflectance spectra of the electrical conductivity.

УДК 543.432'831

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

ЙОДИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФУРВІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ВІДНОВНИКІВ У КИСЛОМУ Й НЕЙТРАЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩАХ

Розглянуто йодиметричні, титриметричні, фотометричні та твердофазно-спектрофотометричні методи визначення сульфуремісних органічних відновників у кислому й нейтральному середовищах.

Ключові слова: органічні сульфуремісні відновники, тіоли, каптоприл, йодиметрія, кисле середовище, нейтральне середовище.

Вступ. До сульфурорганічних сполук належать сполуки, що містять фрагмент C–S [1]. До цього класу відносять також сполуки, у яких атом S з'єднаний не лише безпосередньо з атомом C, а й через атоми O чи N. Різноманітність цих сполук збільшується за рахунок різного ступеня окиснення Сульфуру: S(II), S(IV), S(VI) [2]. Відновлювальними властивостями характеризуються сполуки, що містять S(II), S(IV). Найчисленнішими відновниками серед них є сполуки S(II), у складі яких Сульфур є аналогом Оксигену. Тіоли чи тіоспирти R–S–H є сульфуремісними аналогами спиртів. Тіоефіри R–S–R відповідають простим ефірам. Відомими є і тіофеноли Ph–S–H, тіокарбонільні сполуки: тіоальдегіди RC(=S)H, тіокетони R₂C(=S), тіокарбонові кислоти RC(=S)OH. На відміну від тіолів, очищені тіоефіри не мають запаху і є нетоксичними, проте їх галогенпохідні отруйні, наприклад, іприт (ClCH₂CH₂)₂S. У сульфурорганічних сполуках зустрічається фрагмент –S–S–, аналогічний пероксидному –O–O– в органічних сполуках, наприклад, в діалкілдисульфідах R–S–S–R.

Аліфатичні й ароматичні тіоли зустрічаються в природі. Метил- і етилмеркаптани містяться в природних газах. Амінокислота цистеїн HSCH₂CH(NH₂)COOH входить до складу багатьох білків. Окиснення цистеїну з утворенням дисульфідних містків є однією із стадій формування третинної структури білків. Сульфгідрильні сполуки відіграють важливу роль у здійсненні біохімічних процесів і підтриманні життєдіяльності організмів [3].

Легколеткі аліфатичні тіоли використовують для одорювання природного побутового газу. Завдяки здатності тіолів і тіоефірів окиснюватися вільними радикалами, їх використовують, як стабілізатори, для захисту багатьох органічних речовин від ланцюгового окиснення, зокрема, моторних палива і мастил. Для стабілізації каучуків використовують малолеткі сполуки, наприклад, додекантіол C₁₂H₂₃SH. Властивість тіолів "гасити" вільні радикали знайшла також застосування в медицині для створення радіопротекторів – речовин, що захищають від радіоактивного опромінення (похідні амінотіолів H₂N(CH₂)_nSH).

Тіоли є антидотами тіолових отрут (Hg(II), Pb(II), Cd(II), As(III), Sb(III)), що мають вибірково спорідненість до SH-груп – блокторів сульфгідрильних груп біомолекул.

Розроблено також дитіолові антидоти при отруєннях люїзитом на основі гліцерину, у складі якого дві гідроксильні групи замінені на дві –SH-групи. В реакції з люїзитом замість дигідроліпоевої кислоти у складі ферментів бере участь 2,3-димеркаптопропанол.

Димеркаптопропанол знешкоджує й інші тіолові отрути (важкі метали), з якими контактує сучасна людина.

Водорозчинний унітіол за своєю хімічною будовою відрізняється від димеркаптопропанолу лише тим, що гідроксильну групу у його складі замінено на групу –SO₃Na. Саме ця невелика зміна у структурі при-

звела до водорозчинності унітіолу й посиленні його антидотної активності.

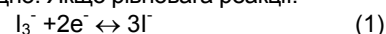
Димеркаптоантарна кислота (сукцимер) COOH-CH(SH)-CH(SH)COOH проявляє захисну дію при отруєннях тварин сполуками арсену й гідраргірму.

Як дитіоловий антидот набирає значення ліпоева кислота – окиснена форма дигідроліпоевої кислоти, яка проявляє ефективність при отруєннях сполуками арсену, стибію й деякими іншими подібними отрутами [4], при лікуванні патологічних станів, пов'язаних з порушенням обміну речовин, насамперед вуглеводневого й жирового, а також при захворюваннях печінки.

Важливий біохімічний компонент життєдіяльності амінокислота цистеїн [5] – є практично єдиним ефективним препаратом для лікування отруєнь бромистим метилом CH₃Br, що метилує функціональні групи (-SH, -COOH, -NH₂) білків ссавців, і є одним із засобів боротьби з бур'янами, гризунами та широко використовується на практиці. Антидотні властивості цистеїну пов'язані з наявністю в його молекулі усіх тих функціональних груп білків, які пригнічуються отрутою.

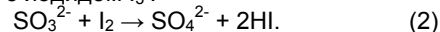
З огляду на вищевикладене, розробка нових і вдосконалення існуючих методів визначення сульфуремісних органічних відновників є актуальною проблемою. До найпоширеніших методів можна віднести титриметричні, фотометричні, електрохімічні і хроматографічні методи, у тому числі з попереднім окиснення аналіту окисником середньої сили – йодом – з утворенням дисульфідів.

Йодиметрія та йодометрія – хімічні методи аналізу, що ґрунтуються на реакціях окиснення-відновлення за участю йоду та йодиду відповідно. Якщо рівновага реакції:



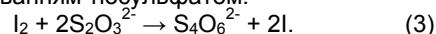
зміщена вправо, то метод відносять до йодиметрії, якщо вліво – до йодометрії. Реакція (1) є оборотною, стандартний електродний потенціал її становить +0,5355 В [6] і не залежить від кислотності розчинів аж до pH<~7. При вищих pH йод помітно гідролізує (диспропорціонує) з утворенням спочатку йодату(І) й далі йодату(V) та йодиду [7, 8]. На цьому ґрунтується йодиметричне титрування відновників у лужному середовищі [9].

У випадку йодиметрії відновник взаємодіє з I₂ чи з комплексом йоду з йодидом I₃⁻:



Йодиметричне визначення сульфуремісних неорганічних й органічних відновників здійснюють як у кислому й нейтральному, так і у лужному середовищах.

У варіанті непрямої йодиметрії до розчину відновника додають надмір йоду, а після завершення редокс-реакції визначають надлишкову кількість йоду. Наприклад, титруванням тіосульфатом:



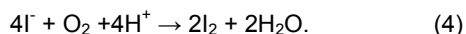
Кінцеву точку титрування встановлюють візуально за утворенням чи руйнуванням синього клатрату йоду з крохмалем або за допомогою електрохімічних методів

(потенціометрія, амперометрія, біамперометрія, у тому числі з електрохімічною генерацією йоду). Відмітимо, що колоїдно-дисперговані сполуки, такі як, ксантони, флавоїди, тіофлавоїди, кумарин і ацетилкумарин, а також похідні α -пірону, неорганічні солі основних ацетатів лантанідів утворюють також сині комплекси з йодом [10]. Деякі органічні барвники, такі як, метиленовий синій і варіаміновий синій застосовують як індикатори наявності в системі редокс-агентів, у тому числі й йоду [11]. Проте, ці індикаторні системи не знайшли широкого практичного використання для встановлення точки еквівалентності.

Фотометричним методом концентрацію йоду визначають вимірюванням світлопоглинання розчину трийодиду ($\epsilon_{290}=38970 \text{ дм}^3/\text{моль см}$, $\epsilon_{350}=25750 \text{ дм}^3/\text{моль см}$) [12] або йод-крохмального комплексу [13]. Але використання крохмалю, як фотометричного реагенту, обмежено залежністю λ_{max} і молярного коефіцієнту світлопоглинання йод-крохмального комплексу від наявності супутніх компонентів. Адже природний полімер крохмаль не є індивідуальною речовиною, а є сумішшю амілози й амілопектину, а також інших полімерів, співвідношення між якими залежить від походження крохмалю. Клатрат йоду з амілозою має синьо-фіалкове ($\lambda_{\text{max}}=620\text{--}680 \text{ нм}$), а з амілопектином – червоно-фіалкове забарвлення ($\lambda_{\text{max}}=520\text{--}555 \text{ нм}$).

Для підвищення чутливості фотометричного визначення використовують метод із застосуванням, як екстрагентів, трихлорметану, тетрахлорметану, гексану тощо. Однак, цей варіант аналізу є малозручним та не відповідає принципам "зеленої хімії" [14].

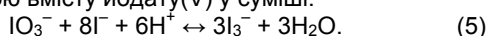
Методи йоди- та йодометрії мають певні недоліки, для подолання яких запропоновано низку способів. Так, у кислому середовищі йодид-іон під дією атмосферного кисню та прямих сонячних променів здатен окиснюватися до йоду:



Тому рекомендовано роботи виконувати у затемненому місці, нейтральні розчини реагентів зберігати у посуді з темного скла та уникати попадання до них мікрокількостей металів (Cu^{2+} , Mo^{VI} тощо), які є каталізаторами згаданого перетворення.

Головним недоліком йоди- та йодометрії у розчинах є втрати йоду внаслідок його леткості. Леткість йоду з водних розчинів дещо зменшується у присутності йодиду та крохмалю внаслідок утворення відповідних нестійких комплексів. Одним із напрямків подолання згаданого недоліку є сорбційне вилучення йоду з водних розчинів після завершення реакцій з наступним детектуванням його на поверхні сорбенту [15, 16].

Для приготування стандартних розчинів йоду використовують фіксаційні розчини, які потребують додаткової стандартизації, а їхнє розбавлення до необхідної концентрації супроводжується втратами йоду внаслідок його леткості. Водночас, суміш водних розчинів йодату(V) і надлишкової кількості йодиду в нейтральному середовищі є надзвичайно стійкою. При підкисненні такої суміші до pH~1, наприклад, сульфатною кислотою виділяється кількість йоду, що є еквівалентною вмісту йодату(V) у суміші:



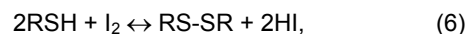
Тому для одержання розчину йоду точної концентрації доцільніше використовувати реакцію (5) [17].

Мета роботи – проаналізувати існуючі методи йодиметричного визначення сульфурвмісних органічних відновників у кислому й нейтральному середовищах.

Результати та їх обговорення. До найпоширеніших органічних сульфурвмісних відновників належать тіоли. Вони знайшли своє застосування в різних галузях промисловості, зокрема для приготування фотографіч-

них емульсій, каталізаторів, складових частин матеріалів літографічних плит, інгібіторів корозії. Тіоли широко застосовуються в медицині. Так, тіоаміди (тіоурацили і метилтіоімідазоли) мають потенційне застосування у лікуванні гіпертиреозу [18]. 6-Меркаптопурин (пуринтіол) і 2-тіоганін [19] належать до цитотоксичних антиметаболітів, які використовують при лікуванні лейкемії та хвороби Крона. Тіопентал, що проявляє ультрашвидку дію при внутрішньовенній анестезії, використовують при лікуванні постраждалих від тяжких травм та при лікуванні внутрішньочерепної гіпертензії [20].

В основі йодиметричного визначення тіолів лежить реакція:



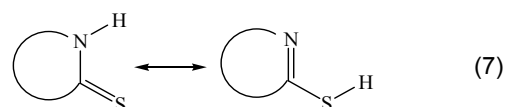
що перебігає у кислому або нейтральному середовищах.

Задовільні результати отримано при титруванні йодом 2-меркаптопіридину (у діапазоні pH 6,0–7,5) і N-оксиду 2-меркаптопіридину (pH 5,0–8,0) [21], 2-меркаптопіридину (pH 6,5–7,0), 2-меркапто-4-метилпіридину (pH 2,5–6,5), 4,6-диметил-2-меркаптопіридину (pH 2,0–8,0) [22] і 2-тіоцитозину (pH 6,5–8,0) [23]. Йодиметрично титрували 2-меркаптобензімідазол (pH 6,8–7,1) [24] й тіогліколеву кислоту (у середовищі розбавленої 1:3 соляної кислоти) [25] з крохмалем, як індикатором. Однак, швидкість реакції між деякими тіолами і йодом є досить низькою і тому часто застосовують метод непрямої йодиметрії. Для цього зразок титрують йодом до посиніння крохмальної суспензії і фіксують витрачений об'єм титранту. Далі додають невеликий надлишок йоду і одержану суміш одразу титрують розчином тіосульфату натрію. Визначення 2-меркаптобензімідазолу здійснюють титруванням йодом у неводному середовищі [23].

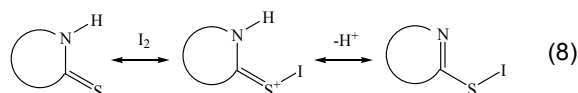
Кулонометричне титрування належить до найточніших аналітичних методів. Для визначення тіогліколевої кислоти [27–30], 2-меркаптобензімідазолу [31], цистеїну, 2-тіоурацилу, 6-меркаптопурину і 2-тіоганіну [32], 2-меркаптоетанолу, 1-меркаптопентану, 4-метилбензентіолу і 2-меркаптобензойної кислоти [30] запропоновано кулонометричне титрування електрогенерованим йодом.

Встановлення кінцевої точки титрування згаданих аналітів здійснювали біамперометричним [28–30, 33], потенціометричним [31] та фотометричним [30] способами. Кращих метрологічних характеристик було досягнуто при застосуванні комірок спеціальної конструкції (наприклад, з вбудованим клапаном вприскування [30]) та неводних середовищ [30, 34, 35]. Для подолання проблеми низької швидкості йодиметричного титрування, запропоновано переривчасту генерацію йоду (особливо поблизу кінцевої точки титрування). Іншим вирішенням цієї проблеми є генерація 90 % реагенту з наступним додаванням досліджуваної речовини і подальшим титруванням з безперервною або переривчастою генерацією титранту [31].

Залежно від значення pH середовища молекули меркаптопіридину і меркаптопіримідину існують у двох формах:

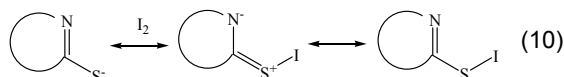


Обидві форми окиснюються йодом згідно рівнянь (8), (9) [36, 37]:

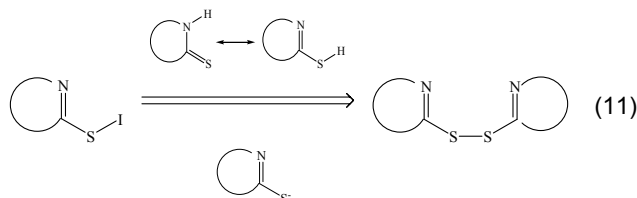




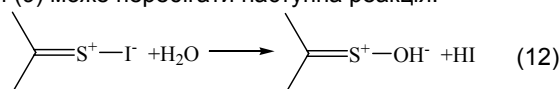
Меркаптопіридины й аніони меркаптопіридинів взаємодіють з йодом згідно рівняння:



Сполуки, що утворюються згідно рівнянь (8–10), беруть участь у наступному етапі перетворень:



Наявність гетероатома в ароматичному кільці сприяє підвищенню рухливості делокалізованих електронів. Зокрема, присутність атому Нітрогену в ароматичному кільці делокалізує π -електрони і збільшує енергію активації. З цієї причини, 2-меркаптопіримідин реагує з йодом у кислому середовищі у вузькому діапазоні pH, ніж 2-меркаптопиридин. Діапазон pH оптимального титрування 2-меркаптопиридину і 2-меркаптопіримідину становить 6,0–7,5 і 6,5–7,0, відповідно [21, 22]. Таутомерна рівновага тіон/тіол 2-меркаптопиридину зміщена у бік тіонної форми. N-оксид 2-меркаптопиридину існує лише у тіольній формі (меркаптан) і стехіометрично реагує з йодом у кислому або нейтральному середовищах, тобто в ширшому діапазоні pH порівняно з тіолами. Відповідно, перехід тіол/тіон гальмує реакцію (7). Діапазони pH, за яких реакція (6) перебігає стехіометрично, становлять 6,5–7,0 та 5,0–8,0 для 2-меркаптопиридину та N-оксиду 2-меркаптопиридину, відповідно [21]. Наявність $-\text{OH}$ або $-\text{COOH}$ групи в кільці 2-меркаптопиридину зменшує швидкість реакції з йодом у кислому та нейтральному середовищах. Це є причиною того, що 2-меркаптонікотинуову кислоту і 2-меркапто-3-пиридинол не можна визначати за цих умов з використанням йоду, як титранту. Замісники, що підвищують основність тіосполуки зменшують швидкість реакції (8) – зміщують рівновагу вліво. Далі, за участю проміжного продукту реакції (9) може перебігати наступна реакція:



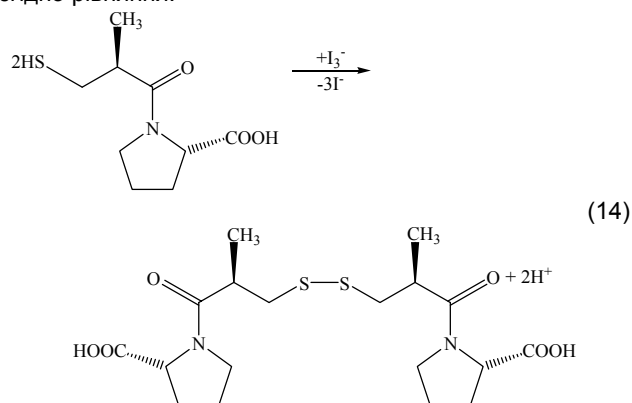
Відзначено, що за pH 7 4,6-диметил-2-меркаптонікотин нїтрилу стехіометрично реагує з йодом згідно рівняння (6). Метильні групи активують меркаптопіримідинове кільце, про що свідчать вищі значення pK_b (протонування нейтральної молекули) 2-меркапто-4-метилпіримідину і 4,6-диметил-2- меркаптопіримідину: 2,2 і 2,80 відповідно, порівняно зі значенням pK_b 1,35 для 2-меркаптопіримідину. Основні властивості 2-меркаптопіримідину зростають пропорційно кількості метильних груп у молекулі. Наявність метильної групи в молекулі 2-меркаптопіримідину розширює діапазон pH, в межах якого, при йодометричному визначенні, реакція перебігає кількісно. Оптимальні діапазони pH йодометричного визначення для 2-меркаптопіримідину і 2-тіоцітозину становлять 6,5–7,0 і 6,5–8,0, відповідно [22, 23]. Вище значення pK_b 2-тіоцітозину (3,3) порівняно з pK_b 2-меркаптопіримідину (1,35) підтверджує, що аміно-

група активує піридинове кільце. Таким чином, в кислому та нейтральному середовищах легше окиснюється йодом 2-тіоцітозин порівняно з 2-меркаптопіримідином.

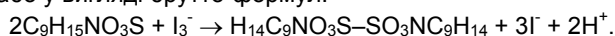
Задовільні результати кулонометричного титрування 6-меркаптопурину досягнуто при pH ~7 з використанням біамперометричної індикації кінцевої точки титрування [34]. Згадані вище умови титрування застосовано також для визначення 2-тіоурацилу і 2-тіогуаніну. Однак, пряме титрування виявилось невдалим. Непряме титрування призвело до кращих результатів, зокрема, оберненим йодиметричним титруванням в розчині натрію арсенату(III). Тіогліколеву кислоту [25], 2-тіогуанін [34] і 2-тіоурацил [29, 34] визначали фотометрично з використанням непрямой методики.

Визначення каптоприлу. Сульфурвмісний органічний відновник каптоприл $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$, 1-[(2S)-3-меркапто-2-метилпропанойл]-піролідин-2-карбонова кислота, використовується у складі комерційних фармацевтичних препаратів для лікування, головним чином, артеріальної гіпертензії. Гіпотензивну (таку, що знижує артеріальний тиск) і іншу фармакологічну дію (судинорозширюючу, кардіопротекторну, натрійуретичну) цієї речовини описано в [38]. Визначення каптоприлу в лікарських препаратах, переважно, базується на використанні його відновлювальних властивостей.

Так, методики титриметричного [39], фотометричного [40, 41] і твердофазно-спектрофотометричного [42] визначення каптоприлу ґрунтуються на його реакції з надлишком трийодиду. Каптоприл окиснюється йодом згідно рівняння:



або у вигляді брутто-формул:



Стандартна методика визначення каптоприлу ґрунтується на титруванні каптоприлу йодом у кислому середовищі з використанням крохмалю, як індикатора [39]. Методика є простою у виконанні, але малочутливою. До її недоліків можна віднести також не обхідність щоденного приготування свіжого розчину індикатора і сорбцію йод-крохмального комплексу на стінках посуду під час виконання аналізу.

Каптоприл визначають також фотометричною йодометрією [40] з використанням йод-крохмального комплексу. Але використання крохмалю, як фотометричного реагенту, має недоліки, вказані вище у вступі.

Розроблено також фотометричну йодометричну методику визначення каптоприлу у фармацевтичних препаратах з реєстрацією аналітичного сигналу залишку йоду у вигляді трийодиду при $\lambda_{\text{макс.}} = 350 \text{ nm}$ [41]. Вплив концентрації каптоприлу на спектри поглинання трийодиду показано на рис. 1, криві 2, 3. Видно, що додавання каптоприлу до розчину трийодиду супроводжується зменшенням оптичної густини розчину внаслідок відновлення трийодиду каптоприлом. Як аналітичний сигнал використано значення $\Delta A = A_0 - A_x$ при 350 nm

(290 нм), де A_0 і A_x – оптична густина проби за відсутності і у присутності каптоприлу відповідно. Градувальний графік описується рівняннями $A_{350} = (0,996 \pm 0,002) - (0,129 \pm 0,001) \cdot 10^5 \cdot C$ ($R^2 = 0,998$) і $A_{290} = (1,603 \pm 0,006) - (0,206 \pm 0,001) \cdot 10^5 \cdot C$ ($R^2 = 0,998$), де C – концентрація каптоприлу, моль/дм³. За оптимальних умов лінійність градувального графіка при 350 нм зберігається до концентрації каптоприлу 74 мкмоль/дм³. Межа виявлення, розрахована за 3 σ -критерієм, становить 4 мкмоль/дм³. У складі комерційних таблеток каптоприлу масою 0,25 г масове співвідношення каптоприл : наповнювач складає 1:5; 1:10 і 1:20. Встановлено, що речовини-наповнювачі фармацевтичних препаратів (лактоза, глюкоза, сахароза, крохмаль, стеаринова кислота, стеарат магнію і дрібнодисперсна целюлоза) у кількостях, що перевищують їхній вміст у лікарських формах, не заважають визначенню каптоприлу (похибка визначення $\leq 5\%$). Загалом методика є простою, експресною, екологічно безпечною і економічною. Реактиви, необхідні для виконання аналізу, є доступними та наявні у пересічних лабораторіях. Виконання методики не супроводжується утворенням токсичних відходів.

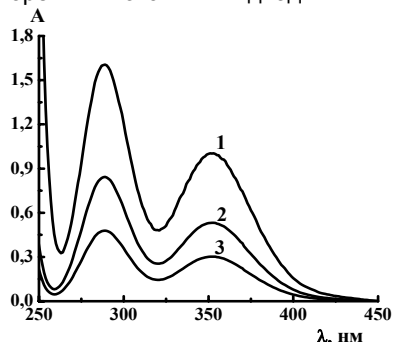


Рис. 1. Електронні спектри поглинання йодиду за відсутності (1) і за присутності (2, 3) каптоприлу.
 $C(I_2) = 1,29 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $c(KI) = 0,01$ моль/дм³;
 $c(H_2SO_4) = 0,1$ моль/дм³; $c(\text{каптоприлу}) \cdot 10^5$ моль/дм³:
 1 – 0; 2 – 3,7; 3 – 5,4; $l = 1$ см [41]

Комбіновані спектрофотометричні методи, що поєднують сорбційне концентрування з наступним детектуванням безпосередньо у фазі сорбенту, характеризуються нижчою межею виявлення і більшою вибірковою порівняно зі спектрофотометричним методом. Одним із таких методів є твердофазна спектрофотометрія (ТСФ) [43–46]. Як сорбенти в ТСФ найширше застосовування знайшли кремнеземи і пінополіуретани [47]. Завдяки хімічній стійкості, доступності, слабкому поглинанню світла у видимій частині спектру пінополіуретани є зручною матрицею для вилучення аналітів чи їхніх комплексів з розчинів з наступною інструментальною чи візуальною реєстрацією аналітичного сигналу на поверхні сорбенту. Сорбцію мікрокількостей йоду на пінополіуретані описано в [48].

У разі ТСФ визначення каптоприлу [42] після перебігу редокс-реакції між аналітом і йодом, надлишок йоду сорбували пінополіуретаном і реєстрували аналітичний сигнал на поверхні сорбенту. Так, при додаванні зростаючих кількостей каптоприлу до водного розчину фіксованої концентрації трийодиду, еквівалентна частина йоду витрачається на окиснення каптоприлу, тобто вміст йоду у водному розчині зменшується і після сорбції відповідно зменшується аналітичний сигнал йоду на пінополіуретані (рис. 2, криві 2, 3). Ці результати покладено в основу ТСФ методики визначення каптоприлу у фармацевтичних препаратах після вилучення його з таблеток у водний розчин, взаємодії аналіту з надлишком йоду і наступної сорбції залишкової кількості йоду пінополіуретаном.

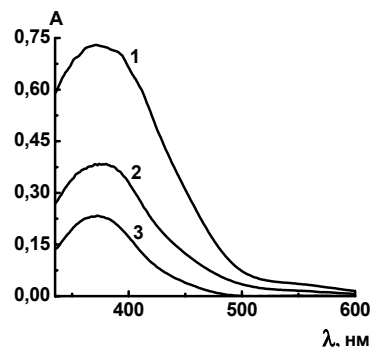


Рис. 2. Електронні спектри поглинання йоду на пінополіуретані за відсутності (1) і за присутності (2, 3) каптоприлу.
 $C(I_2) = 18,9$ мкмоль/дм³; $c(\text{каптоприлу})$, мкмоль/дм³: 1 – 0; 2 – 18,8; 3 – 28,4. $V(\text{водн. розчину}) = 10$ см³;
 $m(\text{ППУ}) = (0,020 \pm 0,001)$ г. $T = 296$ К [42]

Лінійність градувального графіка спостерігали до концентрації каптоприлу у водному розчині $7,4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ при об'ємі розчину проби 10,0 см³. За аналітичний сигнал приймали значення $\Delta A = A_0 - A_x$ при 370 нм, де A_0 – значення оптичної густини нульової (холостої) проби за відсутності каптоприлу при $C(I_2) = 1,89 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, A_x – світлопоглинання ППУ при введенні в систему певної кількості каптоприлу. Градувальний графік описується рівнянням $\Delta A = (0,00936 \pm 0,01152) \cdot 10^{-5} + (0,177714 \pm 0,00533) \cdot 10^{-5} \cdot C$ ($R = 0,99865$), де C – концентрація каптоприлу, моль/дм³. Межа виявлення, розрахована за 3 σ -критерієм, становить $0,9 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ на поверхні сорбенту. ТСФ визначення каптоприлу [42] виявилось більше, ніж у двічі чутливішим порівняно з йодометричним визначенням його у розчинах [41].

Висновки. Титриметричні, фотометричні і твердофазно спектрофотометричні методи, що базуються на принципах йодиметрії, ще не вичерпали своїх можливостей при визначенні органічних сульфурвмісних відновників у кислому та нейтральному середовищах і мають потенціал для подальшого розвитку. У випадку нестехіометричного утворення дисульфиду при окисненні тіолів йодом через низьку швидкість реакції (6) та її оборненість, кисле середовище не є придатним для проведення визначення ряду сульфурвмісних органічних відновників. Перспективним у цьому разі вбачається йодиметричне титрування у лужному середовищі за рахунок утворення сильніших окисників, а саме йодату(I) та йодату(V).

Список використаних джерел

1. Бабичев Ф. С. Журн. общ. химии, 1950, 20(10), 1904–1913.
 Babichev F. S. Zh. Obshch. Khim., 1950, 20(10), 1904–1913.
2. Альфонсов В.А., Беленький Л.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Гершеневич А.И., Дерягина Э.Н., Дрозд В.Н., Дудинов А.А., Караулова Е.Н., Кнотов В.И., Комарова Е.Н., Левченко Е.С., Мазяев В.Е., Марковский Л.Н., Неделькин В.И., Низамов И.С., Прилежаева Е.Н., Салов Б.В., Стоянович Ф.М., Уздавини Э.Р., Усов В.А., Харченко В.Г., Чалай С.Н., Шермолович Ю.Г. Получение и свойства органических соединений серы. Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1998, 560 с.
 Alfonsov V.A., Belen'kij L.I., Vlasova N.N., Voronkov M.G., Gershenovich A.I., Derjagina E.N., Drozd V.N., Dudinov A.A., Karaulova E.N., Knutov V.I., Komarova E.N., Levchenko E.S., Mazaev V.E., Markovskij L.N., Nedel'kin V.I., Nizamov I.S., Prilezhaeva E.N., Salov B.V., Stojanovich F.M., Uzhdavini Ju.E., Usov V.A., Harchenko V.G., Chalaia S.N., Shermolovich Ju.G. Obtaining and properties of organic sulfur compounds. Ed. by L.I. Belen'kij Moscow: Himiya, 1998, 560 p.
3. Торчинский Ю. М. Сульфгидрильные и дисульфидные группы белков. М.: Наука, 1971, 229 с.
 Torchinskiy Yu. M. Sulfhydryl and Disulfide Groups of proteins. Moscow: Nauka, 1971, 250 p.
4. Грушко Я. М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах. М.: Медицина, 1972, 157 с.
 Grushko Ya. M. Toxic metals and inorganic compounds in industrial waste water. Moscow: Meditsina, 1972, 157 p.
5. Экхольм Э. Окружающая среда и здоровье человека. М.: Прогресс, 1980, 234 с.
 Ekholm E. Environment and human health. Moscow: Progress, 1980, 234 p.

6. Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques and references. New York, London, Sydney, Toronto: John Wiley and Sons, 1972, 541 p.
7. Atwater J.E., Sauer R.L., Schultz J.R.J. Environ. Sci. Health., Part A, 1996, 31(8), 1965–1979.
8. Трохименко О.М., Трохименко А.Ю., Запорожець О. А. Укр. хім. журнал, 2014, 80(4), 33–40.
9. Troshimenko O.M., Troshimenko A.Yu., Zaporozhets O.A. Ukr. Khim. Zh., 2014, 80(4), 33–40.
10. Ciesielski W., Zakrzewski R. Chem. Anal., 2006, 51, 653–678.
11. Bishop E. Indicators. Sydney: Pergamon Press, 1972, 664 p.
12. Трохименко О.М., Сухан В.В. Вісник Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія, 2016, 52(1), 38–41.
13. Troshimenko O.M., Suhan V.V. Visnik Kiyivskogo natsionalnogo universitetu imeni Tarasa Shevchenka. Himiya, 2016, 52(1), 38–41.
14. Zaporozhets O.A. Troshimenko A.Yu. J. Water Chem. Technol., 2008, 30(5), 309–313.
15. Troshimenko A.Yu., Zaporozhets O.A. J. Water Chem. Technol., 2014, 36(5), 225–229.
16. Трохименко О.М. Изв. вузов. Химия и хім. технология, 2014, 57(6), 3–11.
17. Troshimenko O.M. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Himiya i him. tehnologiya, 2014, 57(6), 3–11.
18. Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. Доповіді НАН України, 2013, 2, 125–132.
19. Troshimenko A.Yu., Zaporozhets O.A. Dopov. Nac. akad. nauk Ukr., 2013, 2, 125–132.
20. Troshimenko A.Yu., Zaporozhets O.A. J. Anal. Chem., 2014, 69(5), 408–412.
21. Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. Вісник Львівського університету. Серія хімічна, 2012, 53, 185–191.
22. Troshimenko A.Yu., Zaporozhets O.A. Visnik Lvivskogo universitetu. Seriya himichna, 2012, 53, 185–191.
23. Mandel S.J., Cooper D.S.J. Clin. Endocr. Metab., 2001, 86(6), 2354–2359.
24. Essential of Pharmacology. Introduction of the Principles of Drugs Action. Ed. by Bevan J.A. New York: Harper and Row, 1976, 542 p.
25. Schalen W., Messeter K., Nordstrom C.H. Acta Anaesth. Scand., 1992, 36, 369–377.
26. Ciesielski W., Zakrzewski R. Chem. Anal., 1999, 44, 1055–1058.
27. Ciesielski W., Zakrzewski R., Krenc A., Zielciska J. Talanta, 1998, 47(3), 745–752.
28. Ciesielski W., Zakrzewski R. Chem. Anal., 1996, 41, 399–401.
29. Gottfrucht A. Metal Finishing, 1969, 67, 50–51.
30. Ciesielski W., Zakrzewski R., Zlobinska U. Asian J. Chem., 2006, 18, 1377–1381.
31. Ciesielski W. Chem. Anal. 1991, 36(3), 555–563.
32. Оганесян Л.Б., Конькова Н.Ф. Журн. аналит. химии, 1980, 35(10), 1995–1999.
33. Oganessian L.B., Konkova N.F., Zh. Anal. Khim., 1980, 35(10), 1995–1999.
34. Pastor T.J., Vajgand V.J., Antonijevic V.V. Microchim. Acta, 1983, 81(3), 203–2011.
35. Ruettinger H.H., de Spohn U. Anal. Chim. Acta, 1987, 202, 75–84.
36. Pastor T.J., Antonijevic V.V. Anal. Chim. Acta, 1987, 196, 229–235.
37. Kucera Z., Karlik M., Krofta J. Collect. Czech. Chem. Commun., 1982, 47, 588–593.
38. Pastor T.J., Barek J. Microchim. Acta, 1989, 1(5–7), 407–413.
39. Zima J., Rohlickova R., Barek J. Cesk. Farm., 1989, 38, 107–112.
40. Koh T. Anal. Sci., 1990, 6(1), 3–14.
41. Костромин А.И., Бадретдинова Г.З., Абдуллин И.Ф. Журн. аналит. химии, 1983, 38, 872–875.
42. Kostromin A.I., Badretidnova G.Z., Abdullin I.F. Zh. Anal. Khim., 1983, 38, 872–875.
43. Kurzawa J., Janowicz K. Acta Chim. Hung., 1988, 125, 147–151.
44. Kurzawa J. Chem. Anal., 1987, 32, 875–879.
45. Державна фармакопея України. Перше видання під ред. Георгієвського В.П. Харків: "PIPEГ", 2001, 531 с.
46. The State Pharmacopoeia of Ukraine. First edition Ed. by Heorhiyevskiy V.P. Kharkiv, "RIREN", 2001, 531 p.
47. Государственная фармакопея РФ 12-1. М.: Издательство "Научный центр экспертизы средств медицинского применения" 2007. 704 с.
48. The State Pharmacopoeia of Russian Federation 12-1. Moscow: Izdatelstvo "Nauchnyi tsentr ekspertizy sredstv meditsinskogo primeneniya" 2007. 704 p.
49. Schmidt Jr E., Melchert W.R., Rocha F.R. P.J. Braz. Chem. Soc., 2009, 20(2), 236–242.
50. Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. Химия и химическая технология, 2013, 1, 67–70.
51. Troshimenko A. Yu., Zaporozhets O.A. Himiya i himicheskaya tehnologiya, 2013, 1, 67–70.
52. Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. Известия вузов. Химия и химическая технология, 2014, 57(7), 37–40.
53. Troshimenko A.Yu., Zaporozhets O.A. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Himiya i him. tehnologiya., 2014, 57(7), 37–40.
54. Moreda-Piñeiro V., Romarís-Hortas V., Bermejo-Barrera P. J. Anal. At. Spectrom., 2011, 26(11), 2107–2118.
55. Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 2007, 1750.
56. Troshimenko A. Yu., Zaporozhets O.A. Abstracts XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Moscow, 2007, 1750.
57. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Журн. аналит. химии, 1995, 50(5), 484–491.
58. Bryikina G.D., Marchenko D.Yu., Shpigun O.A. Zh. Anal. Khim., 1995, 50(5), 484–491.
59. Yoshimura K., Waki H. Talanta, 1985, 32(5), 345–352.
60. Трохименко А.Ю. Твердофазно-йодометричне визначення форм йоду, інших окисників та сульфурвмісних відновників на пінополіуретані. Автореферат дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук, Київ, 2015, 24 с.
61. Trokhymenko A. Yu. A solid-phase iodometric determination of iodine-based anions, other inorganic oxidants, and sulfur containing reducing agents on the polyurethane foam. Abstract of thesis for candidate's degree, Kyiv, 2015, 24 p.
62. Трохименко А.Ю., Запорожець О.А. Спосіб визначення молекулярного йоду у воді. Патент України на винахід № 103832. Опубл. 11.25.2013, бюл. № 22.
63. Trokhymenko A. Yu., Zaporozhets' O.A. The Method of determining molecular iodine in water. Ukraine patent for invention № 103832. Published 11.25.2013, bulletin № 22.

Надійшла до редколегії 20.01.17

A. Трохименко, канд. хім. наук, annatroshimenko@ukr.net
 О. Запорожець, д-р хім. наук,
 О. Трохименко, канд. хім. наук,
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРАСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В КИСЛОЙ И НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДАХ

Рассмотрены иодиметрические титриметрические (визуальные и электрохимические), фотометрические, твердофазно-фотометрические методики определения серасодержащих органических восстановителей в кислой и нейтральной средах.

Ключевые слова: органические серасодержащие восстановители, тиолы, каптоприл, иодиметрия, кислая среда, нейтральная среда

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

IODIMETRIC DETERMINATION OF SULFUR-CONTAINING ORGANIC REDUCTANTS IN ACIDIC AND NEUTRAL MEDIA

The paper discusses the principles of iodimetry and iodometry for the titrimetric (visual and electrochemical establishment of the titration end point), photometric and solid phase spectrophotometrical determination of sulfur containing organic reductants in acidic and neutral media. These methods overcome the shortcomings of iodimetry and iodometry caused by the sublimation of iodine and the ability of iodide ions to be oxidized in acidic media by atmospheric oxygen.

The class of sulfur containing organic compounds with respect to their properties as reducing agents has been discussed. A critical review of the methods for iodimetric determination of mercaptopyridines, mercaptopyrimidines, thiols and other sulfur-containing organic compounds in acidic and neutral media has been done. The mechanisms of their oxidation by iodine has been considered. In the case of quantitative running of the reaction ($2RSH + I_2 \rightarrow RS-SR + 2HI$) the iodometric quantitative determination of thiols takes place.

Metrological characteristics of iodometric determination of captopril $C_9H_{15}NO_3S$ in pharmaceutical preparations have been discussed in detail.

In the cases when the formation of disulfide by oxidation of thiols is not stoichiometric, or when the reaction rate is too low or when the reaction is reversible, which normally leads to the equilibrium between the analyte and the titrant (iodine), it is impossible to successfully perform the determination of organic sulfur-containing reducing agents. In such cases iodimetric titrimetry in an alkaline medium (in fact, it appears to be the titration by strong oxidants, such as the iodate(I) and iodate(V) can be used).

Keywords, organic sulfur containing reducing agents, thiols, captopril, iodimetry, acidic media, neutral media

УДК 543.3, 542.61, 611.185.1

В. Дорошук, канд. хім. наук,
О. Макуха, асп., Makukha_O@ukr.net,
Є. Мандзюк, інж.,
І. Маценко, студ.,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ АМЛОДИПІНУ З БІОЛОГІЧНИХ РІДИН ДЛЯ ВЕРХ-МС/МС ВИЗНАЧЕННЯ

Запропоновано методику ВЕРХ-МС/МС визначення амлодипіну у біологічних рідинах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням фазами неіонної ПАР Triton X-100 при температурі помутніння. Межа виявлення (3 σ -критерій) препарату у запропонованих умовах становить 0,02 нг/мл, межа кількісного визначення (10 σ -критерій) – 0,08 нг/мл. Методика була валідована при визначенні амлодипіну у модельних зразках сечі та за основними хіміко-аналітичними і метрологічними характеристиками переважає методики-аналоги з використанням для концентрування екстракції органічними розчинниками.

Ключові слова: міцелярна екстракція, неіонні ПАР, амлодипін, мас-спектрометрія.

Вступ. Амлодипін відноситься до групи дигідропіридинової антагоністів кальцію, що інгібують надходження кальцію через "повільні" канали у серцевих і судинних гладких м'язових клітинах і використовується у медичній практиці для лікування гіпертонії та ішемічної хвороби серця [1]. Після перорального введення амлодипіну, його біодоступність становить 60–65 %, концентрації у плазмі поступово досягають максимуму протягом 6–8 годин. Так, при щоденному одноразовому прийомі 10 мг амлодипіну здоровими добровольцями, рівноважна концентрація у плазмі крові ($C_{\max}$) складає $18,1 \pm 7,1$ мкг/л. Амлодипін метаболізується в печінці і близько 90 % препарату виводиться з організму у вигляді декількох неактивних метаболітів і лише 10 % у незміненому вигляді [2, 3].

Необхідність визначення мікрокількостей амлодипіну у біологічних рідинах обумовлена дослідженнями фармакокінетичних та фармакодинамічних властивостей нових лікарських засобів на його основі, потребами клінічного аналізу, судово-медичної експертизи та спортивної медицини. Через низький вміст незміненого амлодипіну у сечі та препаратах крові, його визначення, в переважній більшості випадків, проводять із застосуванням попереднього концентрування. Як правило, для цього використовують рідин-рідинну екстракцію органічними розчинниками або твердофазну екстракцію на різних сорбентах [4–6]. Загалом, використання таких методів концентрування вирішує проблему чутливості визначення, однак обумовлює суттєве підвищення трудоемності та вартості аналізу, зниження експресності та екобезпечності, погіршення метрологічних характеристик гібридних аналітичних методик [4–6]. З літератури відомо, що міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) зарекомендувала себе високоефективним методом концентрування та розділення мікрокомпонентів, характеризується досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні невеликих об'ємів проб, легко сполучається з основними фізико-хімічними методами визначення, що в повній мірі задовольняє вимоги для розробки гібридних аналітичних методик [7–10]. Тому у роботі була досліджена можливість використання міцелярно-екстракційного концентрування амлодипіну для подальшого визначення препарату у біологічних рідинах методом високоефективної рідинної хроматографії з тандемним мас-спектрометричним детектуванням (ВЕРХ-МС/МС).

Експериментальна частина. Міцелярну екстракцію проводили із використанням неіонної ПАР Triton X-100 ("Merck") – 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенілполіетилепогліколь (4-(C₈H₁₇)C₆H₄(OCH₂CH₂)₁₀OH). Вибір Triton X-100 був обумовлений його прийнятною розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелотворення, великою солюбілізаційною ємністю, здатністю до швидкого формування фаз при нагріванні розчинів, високою в'язкістю та компактністю

утворюваної міцелярної фази, що дозволяло відокремлювати її від водного розчину декантацією. Робочі розчини Triton X-100 готували розчиненням точної наважки препарату у дистильованій воді. У роботі використовували субстанцію амлодипіну з вмістом основної речовини 99,9 %. Розчини амлодипіну готували розчиненням точної наважки препарату в міцелярному розчині НПАР. У роботі використовували неорганічні солі та сечовину кваліфікації "ч.д.а.". Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "рН-340" та іоніміру лабораторного "І-160М" з скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Методика експерименту. Розчини Triton X-100, що містили всі необхідні компоненти, поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали в штативі й занурювали у водяну баню. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Нагрівання розчинів проводили зі швидкістю $\sim 1^\circ\text{C} / \text{хв}$. Температуру помутніння фіксували при появі характерної опалесценції розчинів. Для виділення міцелярної фази розчини центрифугували і утворювана фаза НПАР збиралась на дні циліндра. Специфіка препаратів серії Triton полягає у дуже повільному розчиненні міцелярної фази, що утворилася при температурі помутніння, і поверненні системи до рівноважного гомогенного псевдооднорозфазного стану. Завдяки цьому, після фазового розподілу й охолодження розчинів до кімнатної температури, водну фазу відокремлювали декантацією. Розподіл амлодипіну між водою та міцелярною фазою контролювали методом ВЕРХ-МС/МС після розведення міцелярної фази фіксованим об'ємом ацетонітрилу.

Умови хроматографування. У роботі використовували рідинний хроматограф Ultimate 3000 (Dionex) з тандемним мас-спектрометричним детектором 3200 Q TRAP (Applied Biosystems). Хроматографічна колонка (4,6×150 мм) була наповнена оберненофазовим сорбентом Purospher STAR RP-18e з розміром частинок 5 мкм. Рухома фаза – 0,25 %-ний розчин оцтової кислоти (А) та ацетонітрил (В). Хроматографування проводили у наступному градієнтному режимі:

Час, хв.	А, %	В, %
0	90	10
2	90	10
20	0	100
25	0	100
26	90	10
33	90	10

Швидкість потоку елюенту – 1,0 мл/хв. Об'єм проби, що вводилась в інжектор – 10 мкл. Хроматограма стандартного розчину амлодипіну у присутності НПАР наведена на рис. 1.

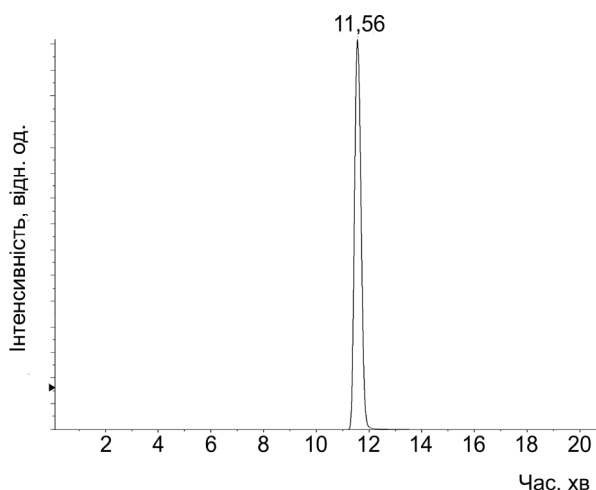


Рис. 1. Хроматограма стандартного розчину амлодипіну в присутності НПАР

Детектування амлодипіну проводили у режимі мульти-реактивного моніторингу (MRM) з використанням мас-зарядних чисел (m/z) $409,4 \rightarrow 238,4$ Da. Іонізація зразка здійснювалась за допомогою електророзпилення. Напруга – 5500 В, температура – 500°C , потенціал фрагментації – 16 В, потенціал входу – 6 В, енергія зіткнення – 21 В. Мас-спектр амлодипіну, отриманий в таких умовах, представлений на рис. 2.

Результати та їх обговорення. Гідрофобність та структура субстрату є визначальними факторами, що обумовлюють ефективність міцелярно-екстракційного вилучення аналіту у фазу НПАР [11]. Загальноприйнятим і універсальним критерієм гідрофобності речовин є їх коефіцієнт розподілу в системі вода – *n*-октанол ($\log P$). Розраховане значення $\log P$ для молекулярної форми амлодипіну становить $3,0 \pm 0,2$, що свідчить про високу гідрофобність препарату і можливість використання міцелярної екстракції для його кількісного вилучення у фазу НПАР. Так, при використанні 2 %-ного розчину Triton X-100 при $\text{pH} > 8,0$ спостерігається практично повне ($R > 99\%$) міцелярно-екстракційне вилучення амлодипіну (рис. 3). У таких умовах препарат у водно-міцелярному середовищі перебуває у вигляді гідрофобної електронейтральної молекулярної форми, що ефективно екстрагується у міцелярну фазу Triton X-100. Зменшення ступеню вилучення амлодипіну у кислому середовищі пояснюється утворенням гідрофільної протонованої по аміногрупі форми препарату.

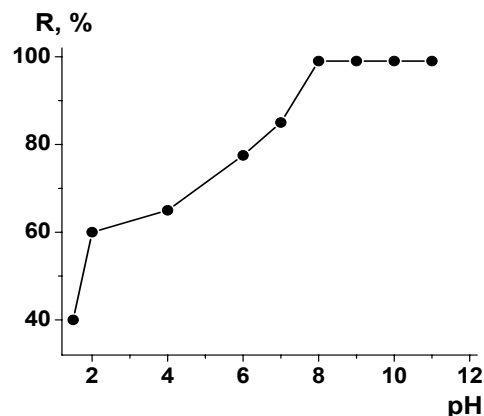


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення амлодипіну у міцелярну фазу неіонної ПАР Triton X-100 від кислотності середовища. $C_{\text{НПАР}} = 2\%$, $C_{\text{AML}} = 0,20$ мг/мл, $V_0 = 10$ мл

Концентрація неіонної ПАР у розчині впливає на кількісні характеристики вилучення субстрату та одночасно визначає коефіцієнт абсолютного міцелярно-екстракційного концентрування через зміну об'ємів утворюваних міцелярних фаз. Повне вилучення амлодипіну у фазу Triton X-100 спостерігається при $C_{\text{НПАР}} > 0,4\%$. Зниження екстракції препарату з розведених розчинів Triton X-100 при постійному вмісті амлодипіну (0,04 мг/мл) пояснюється недостатньою сольубілізаційною ємністю таких систем по відношенню до високогідрофобного препарату. Слід зазначити, що максимальне співвідношення об'ємів водної та міцелярної фаз, що визначає граничні можливості міцелярно-екстракційного концентрування, спостерігається саме для розведених розчинів НПАР [12]. Таким чином, вихідна концентрація Triton X-100 в міцелярно-екстракційній системі повинна забезпечувати прийнятний компроміс між розчинністю аналіту і ефективністю процесу концентрування. З урахування такого співвідношення, міцелярну екстракцію амлодипіну проводили з 0,5 %-вих розчинів Triton X-100, що забезпечувало 25-кратне концентрування аналіту з 10 мл проби.

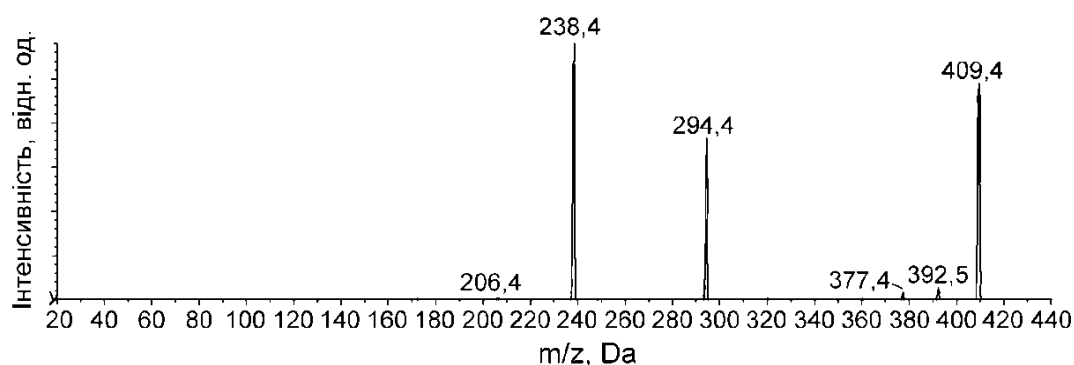


Рис. 2. Мас-спектр амлодипіну (потенціал фрагментації 16 В)

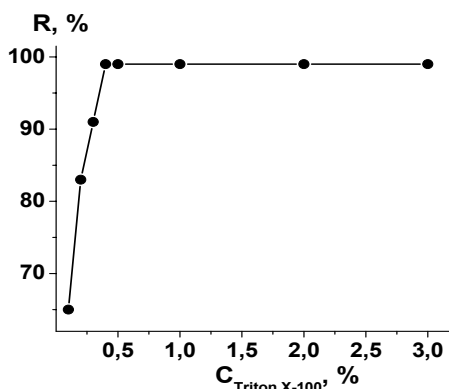


Рис. 4. Залежність ступеню вилучення амлодипіну у міцелярну фазу від концентрації Triton X-100 у вихідному розчині. $C_{\text{AML}} = 0,04 \text{ мг/мл}$, $V_0 = 10 \text{ мл}$, $\text{pH} = 9$

У роботі було також досліджено та оптимізовано вплив рівноважної температури ($T_{\text{вит}}$) фазового розшарування, часу витримання розчинів на водяній бані ($t_{\text{вит}}$), часу центрифугування ($t_{\text{цтр}}$) на вилучення амлодипіну в міцелярну фазу. Встановлено, що кількісне вилучення препарату у фазу Triton X-100 спостерігається при $T_{\text{вит}} = 70^\circ\text{C}$, яка забезпечує повне формування міцелярної фази НПАР. Залежності ступеню вилучення амлодипіну від часів витримання та центрифугування мають вид кривих насичення з виходом на плато повного вилучення при $t_{\text{вит}} = 30 \text{ хв}$ та $t_{\text{цтр}} = 5 \text{ хв}$, відповідно. При цьому, центрифугування розчинів проводили зі швидкістю 4000 об/хв. Знайдені умови виділення міцелярної фази в повній мірі забезпечують дегідратацію поліоксетиленового ланцюга НПАР, швидке зростання кількості та розміру крапель

емульсії НПАР, що сприяє повному виділенню міцелярної фази та кількісному вилученню препарату.

З урахуванням отриманих даних у роботі запропонована методика ВЕРХ-МС/МС визначення амлодипіну в сечі з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

Методика визначення амлодипіну. 50 мг неіонної ПАР Triton X-100 розчиняють у 10 мл сечі, додають 150 мкл насиченого розчину NaCl, встановлюють pH утвореного розчину 9,0 за допомогою лугу та витримують на водяній бані при 70°C протягом 30 хв. Після цього, утворену міцелярну фазу 5 хв центрифугують при 4000 об/хв і водну фазу відділяють декантацією. Міцелярну фазу НПАР розбавляють 200 мкл ацетонітрилу та хроматографують (об'єм інжекції 10 мкл). Концентрацію амлодипіну знаходять за градувальним графіком, побудованим в аналогічних умовах.

Розроблена методика пройшла валідаційну перевірку при визначенні амлодипіну у модельних розчинах, що містили основні мікро- та макрокомпоненти сечі: іони натрію – 130–260 ммоль/л, калію – 38–82 ммоль/л, магнію – 4,2–8,4 ммоль/л, кальцію – 2,5–6,2 ммоль/л, хлорид-іони – 100–250 ммоль/л, ортофосфат-іони – 29–45 ммоль/л, сечовину – 333–583 ммоль/л, глюкозу $\leq 0,001$ ммоль/л, низькомолекулярні білки – 25–70 мг/л. Як видно з таблиці 1, лінійність градувального графіка спостерігається в діапазоні концентрацій 0,08–50,00 нг/мл, межа виявлення (3σ -критерій) становить 0,02 нг/мл, межа кількісного визначення (10σ -критерій) – 0,08 нг/мл. Правильність та точність аналізу, перевірені на трьох концентраціях амлодипіну, задовольняють вимогам до біоаналітичних методик визначення фармацевтичних препаратів у біологічних рідинах (табл. 2).

Таблиця 1. Хіміко-аналітичні характеристики запропонованої методики визначення амлодипіну

Рівняння ГГ	$I = (-145 \pm 145) + (17576 \pm 6) \cdot C_{\text{AML}}, \text{ нг/мл}$
Робочий діапазон	0,08–50,00 нг/мл
LOD	0,02 нг/мл
LOQ	0,08 нг/мл

Таблиця 2. Правильність та точність визначення амлодипіну за розробленою методикою

Концентрація амлодипіну, (нг/мл)	Точність, RSD %		Ступінь повернення, %
	Intra-day	Inter-day	
0,09	3,19	4,19	91,3
2,5	1,42	2,17	97,1
50	0,07	0,05	99,9

У роботі також оцінили вплив матричних компонентів на ВЕРХ-МС/МС визначення амлодипіну з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням [13]. Так, розрахований матричний ефект (matrix effect, ME) становить 96 %, що свідчить про низьку міцелярну екстракцію компонентів сечі у фазу НПАР і, відповідно, відсутність їх впливу на параметри визначення. Параметр вилучення (recovery, RE), що характеризує повноту переходу препарату в міцелярну фазу у присутності компонентів матриці, знаходиться на рівні 95 %, що пояснюється відсутністю їх взаємодії з аналітом. Загальна ефективність вилучення (process efficiency, PE) амлодипіну у дослідже-

ній системі ~91 %. Отримані результати показують можливість використання розробленої методики для аналізу реальних об'єктів.

Висновки. Запропоновано методику ВЕРХ-МС/МС визначення амлодипіну у біологічних рідинах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням фазами неіонної ПАР Triton X-100 при температурі помутніння. Методика була валідована при визначенні амлодипіну у модельних зразках та за чутливістю, основними метрологічними характеристиками, екобезпечністю, вартістю та часом аналізу переважає методики-аналоги з використанням для концентрування екстракції органічними розчинниками.

Список використаних джерел

1. Abernethy D.R. Am. Heart J., 1989, 118, 1110–1103.
2. Williams D.M., Cubeddu L.X. J. Clin. Pharmacol., 1988, 28 (11), 990–994.
3. Meredith P.A., Elliott H.L. Clin. Pharmacokin., 1992, 22 (1), 22–31.
4. Josefsson M., Zackrisson A., Norlander B.J. Chromatogr. B, 1995, 672 (2), 310–313.
5. Tatar S., Atmaca S., J. Chromatogr. B, 2001, 758 (2), 305–310.
6. Heidari H., Razmi H., Jouyban A.J. Sep. Sci., 2014, 37 (12), 1467–1474.
7. Meeravali N.N., Manjusha R., Madhavi K., Jai Kumar S. Desalin. Water Treat., 2016, 57 (55), 26880–26885.
8. Altunay N., Gürkan R. Talanta, 2016, 159, 344–355.
9. Noorashikin M.S., Mohamad S., Abas M.R. Desalin. Water Treat., 2016, 57 (47), 22353–22361.
10. Giebułtowski J., Kojro G., Piotrowski R., Kułakowski P., Wroczyński P. J. Pharm. Biomed. Anal., 2016, 128, 297–301.
11. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Rakhilchuk O.O., Kulichenko S.A. J. Colloid Interf. Sci., 2006, 299, 403–409.
12. Doroschuk V.O., Grogul A.B., Mandzyuk Y.S., Makukha O.G., Grytsyk N.O. Chem. Papers, 2016, 70 (10), 1316–1321.
13. Matuszewski B.K., Constanze M.L., Chavez-Eng C.M. Anal. Chem., 2003, 75, 3019–3030.

Надійшла до редколегії 19.01.17

В. Дорошук, канд. хим. наук,
О. Макуха, асп., Makukha_O@ukr.net;
Е. Мандзюк, инж.,
И. Маценко, студ.,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АМЛОДИПИНА ИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ВЭЖХ-МС/МС ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Предложено методику ВЭЖХ-МС/МС определения амлодипина в биологических жидкостях с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием фазами неионного ПАВ Triton X-100 при температуре помутнения. Предел обнаружения (3 σ -критерий) препарата составляет 0,02 нг/мл, предел количественного определения (10 σ -критерий) – 0,08 нг/мл. Методика была валидирована при определении амлодипина в модельных образцах мочи и по основным химико-аналитическим и метрологическим показателям превосходит методики-аналоги с использованием для концентрирования экстракции органическими растворителями.

Ключевые слова: мицеллярная экстракция, неионные ПАВ, амлодипин, масс-спектрометрия.

V. Doroschuk, PhD,
O. Makukha, PhD-Student, Makukha_O@ukr.net,
Ye. Mandzyuk, engineer,
I. Matsenko, Student
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

CLOUD POINT PRECONCENTRATION OF AMLODIPINE FROM BIOLOGICAL LIQUIDS FOR HPLC-MS/MS DETERMINATION

A high performance liquid chromatography method with cloud point preconcentration was developed for determination of amlodipine in synthetic urine. Non-ionic surfactant Triton X-100 as an environmentally friendly solvent was used for the micelle-mediated extraction. The influence of some parameters such as the concentration of Triton X-100, effect of the pH, incubation time, equilibration temperature and centrifugation on effectiveness of cloud point extraction was studied.

The complete extraction of amlodipine into the surfactant-rich phase was achieved by using 2.0 % (w/v) solutions of Triton X-100, the pH > 8.0. Amlodipine, under such conditions, exists in a hydrophobic electroneutral molecular form, that promotes its efficient extraction into the surfactant-rich phase.

During the study, it was found that full extraction ($R \approx 99\%$) of amlodipine in the surfactant-rich phase of Triton X-100 was achieved when initial surfactant concentration was above 0.5 % ($C_{NS} > 0.5\%$ (w/v)).

The suggested method for the HPLC-MS/MS determination of amlodipine in synthetic urine with preliminary cloud point extraction was validated. The calibration curve was linear in the range on 0.08–50.00 ng mL⁻¹. The limits of detection (3 σ) and quantification (10 σ) were 0.02 ng mL⁻¹ and 0.08 ng mL⁻¹ respectively. The matrix effect (96 %), recovery of the extraction procedure (95 %) and overall “process efficiency” (91 %) were also estimated. All validation data is consistent with international acceptance criteria and observed matrix effect is not significant. The suggested method with cloud point preconcentration exceeds the analogous methods, based on extraction using organic solvents, in the sensitivity, metrological characteristics, ecological safety and simplicity.

Keywords: cloud point extraction, non-ionic surfactants, amlodipine, mass-spectrometry.

УДК 676.03+621.794+544.47

Л. Грищенко, канд. хим. наук, liudmyla.grishchenko@yandex.ru,
А. Вакалюк, асп., А. Беда, канд. хим. наук,
В. Диук, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,
А. Мисчанчук, ведущий инж.,
Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, Киев,
В. Радкевич, канд. хим. наук,
Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА Cl-, Br- И S-СОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Проведено хлорирование углеродного волокна и получены активные хлорсодержащие прекурсоры, в которых хлор способен замещаться на серосодержащие группы. Показано, что хлорирование позволяет получить образцы с большей концентрацией сульфогрупп в поверхностном слое волокна, по сравнению с образцами, синтезированными прямым методом, а также позволяет увеличить термическую устойчивость полученных катализаторов.

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

Введение. Углеродные материалы широко используются как наполнители композиционных материалов, микропористые адсорбенты, в том числе медицинского назначения, а также как носители катализаторов процессов органического синтеза [1, 2]. Актуальной является разработка методов целенаправленного модифицирования поверхности углеродных материалов, что открывает пути для создания адсорбентов с высокой селективностью, специфических носителей катализаторов и катализаторов с развитой поверхностью [3, 4]. Особую актуальность приобретает создание кислотно-основных катализаторов на основе углеродных волокон (УВ), которые имеют ряд преимуществ по сравнению с другими углеродными материалами, в частности, повышенную термическую устойчивость углеродной матрицы, возможность получения катализаторов в виде тканых материалов с меньшим влиянием диффузионных осложнений и др.

Основным методом сульфирования углеродных материалов является их обработка олеумом или серной кислотой [5–8]. Этот метод достаточно эффективен при сульфировании различных карбонизатов [9, 10], однако не дает необходимого количества сульфогрупп в случае активированных материалов – углей и волокон. Получение кислотных центров на поверхности углеродных материалов методом пропитки, ограничено, вследствие их недостаточной гидролитической и термической устойчивости [9, 10]. В органическом синтезе для получения соединений с ковалентно-закрепленными функциональными группами часто проводят предварительное хлорирование, с последующим замещением хлора в полученных прекурсорах на различные функциональные группы. Однако в большинстве

работ, посвященных изучению хлорирования углеродных материалов, рассматривается преимущественно их интеркалирование различными хлорсодержащими реагентами с изучением различных свойств полученных материалов [11–13]. В то же время, работы, в которых изучается использование хлорсодержащих прекурсоров для получения на их основе катализаторов или носителей катализаторов, недостаточно представлены в литературе. Газофазное хлорирование четыреххлористым углеродом является одним из наиболее перспективных методов получения хлорсодержащих прекурсоров, поскольку полученные материалы имеют повышенную термическую и гидролитическую устойчивость по сравнению с материалами, полученными в результате использования других методов модифицирования [14]. Данная работа посвящена изучению хлорирования углеродного волокна Бусофит четыреххлористым углеродом и возможности использования хлорсодержащих прекурсоров для получения серосодержащего волокна.

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала было использовано промышленное углеродное волокно Бусофит, получаемое при карбонизации и активации технической вискозной нити, выпускаемое ОАО "СветлогорскХимволокно" (г. Светлогорск, Беларусь). Процесс получения Бусофита включает карбонизацию вискозной нити при 600°C, с последующей ее активацией водяным паром при 870°C. Содержание углерода в Бусофите достигает 92–96 %, удельная поверхность, определенная методом БЕТ, и суммарный объем пор для нити составляют: $S_{\text{БЕТ}} = 1380 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0,63 \text{ см}^3/\text{г}$. Волокно состоит из отдельных нитей диаметром около 6 мкм (рис. 1 а).

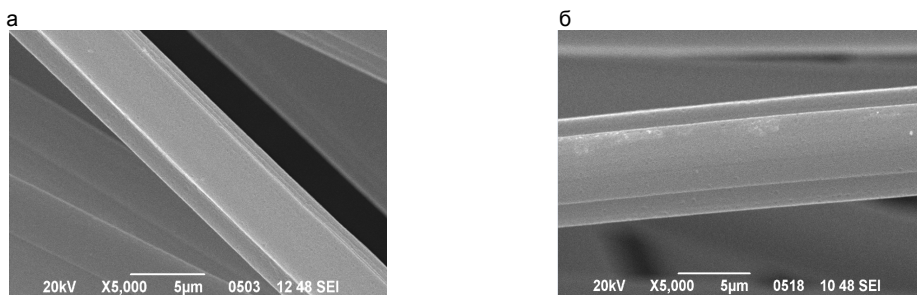


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов: а – Бусофит, б – Бус/CCl₄. Увеличение 5000 раз.

Модифицирование углеродного волокна проводили согласно следующим методикам.

Хлорирование четыреххлористым углеродом: через навеску УВ (5 г), нагретую до 450°C, пропускали аргон (50 см³/мин), содержащий пары CCl₄, на протя-

жении 2 ч. После проведения реакции образец хлорированного волокна (Бус/ CCl_4) выдерживали в потоке аргона на протяжении 1 ч и охлаждали до комнатной температуры.

Замещение хлора на сульфогруппы. 1 г Бус/ CCl_4 заливали 5 мл концентрированного раствора меркаптоацетата или сульфида натрия и выдерживали при 120°C 15 ч. Для гидролиза полученного S-производного образец, обработанный меркаптоацетатом натрия кипятили в 10 %-ном растворе HCl на протяжении 2-х часов; образец, обработанный сульфидом натрия промывали 10 %-ным HCl (для перевода образца в H-форму). Затем образцы промывали водой и обрабатывали 30 %-ным раствором пероксида водорода на протяжении 3-х часов для окисления поверхностных S-содержащих групп до сульфогрупп. После этого волокно отмывали дистиллированной водой до нейтрального pH промывных вод и сушили на воздухе при 120°C . Образец, полученный при обработке меркаптоацетатом натрия обозначен как Бус/ CCl_4/MA , а при обработке сульфидом натрия – как Бус/ $\text{CCl}_4/\text{Na}_2\text{S}$. Также для сравнения проводили обработку серосодержащими реагентами исходного волокна по аналогичным методикам. Также были получены бромсодержащие образцы Бусофита [20], которые затем сульфировали по приведенной выше методике.

Удельная поверхность и сорбционный объем полученных образцов были определены из изотерм адсорбции азота, полученных с использованием анализатора площади поверхности и пористости TriStar Micromeritics C10900A. Концентрацию хлора в образцах устанавливали методом Фольгарда с предварительным переводом волокна в растворимую форму, сплавляя его со смесью NaOH и NaNO_3 [15]. Исследования образцов волокна проводили с использованием методов термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС) и термогравиметрии (ТГ) со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале 30– 800°C . Общее количество кислотных центров (C_k) определяли титриметрическим методом, согласно которому предварительно высушенную навеску волокна заливали на 24 часа водным раствором NaOH , затем определяли концентрацию NaOH в исхо-

дном растворе и в растворе после контакта с образцом и по разнице концентраций находили суммарное количество кислотных центров на поверхности. Газофазную реакцию дегидратации изопропилового спирта изучали в проточной установке в условиях равномерного нагрева со скоростью $5\text{--}7^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур 30– 280°C . Концентрацию продукта – пропилена определяли ИК-спектрометрически на частоте поглощения 3105 см^{-1} . Мерой каталитической активности служила температура, при которой происходит полное превращение спирта в пропилен ($t_{100\%}$).

Результаты и их обсуждение. Согласно данным ТПДМС (рис. 2 а) на поверхности исходного волокна присутствуют кислородсодержащие группы, разложение которых происходит с образованием преимущественно монооксида углерода (m/z 28). Кислородсодержащие группы, деструкция которых происходит при достаточно высоких температурах (выше $600\text{--}700^\circ\text{C}$) с образованием CO могут быть идентифицированы как фенольные группы [16, 17]. В ТПДМС-спектрах исходного волокна практически не наблюдается присутствия CO_2 . Десорбция воды (m/z 18) происходит при относительно низких температурах – большая ее часть выделяется при температуре до 200°C , что свидетельствует о присутствии на поверхности исходного волокна физически сорбированных форм воды. Относительная интенсивность десорбции воды и оксидов углерода является незначительной, что указывает на присутствие на поверхности исходного волокна кислородсодержащих групп в небольшом количестве и подтверждается методом ТГ. Согласно этому методу, общая потеря массы для исходного Бусофита составляет всего 4,5 %, причем значительная ее часть (больше 2 %) приходится на температурный интервал 30– 200°C , что связано с десорбцией физически сорбированных форм воды и CO_2 (рис. 3 а). Потеря массы (до 2,5 %) при температурах, превышающих 600°C , связана с разложением наиболее устойчивых поверхностных групп Бусофита. Общая концентрация всех кислородсодержащих групп на поверхности волокна, определенная методом потенциометрического титрования составляет 0,29 ммоль/г.

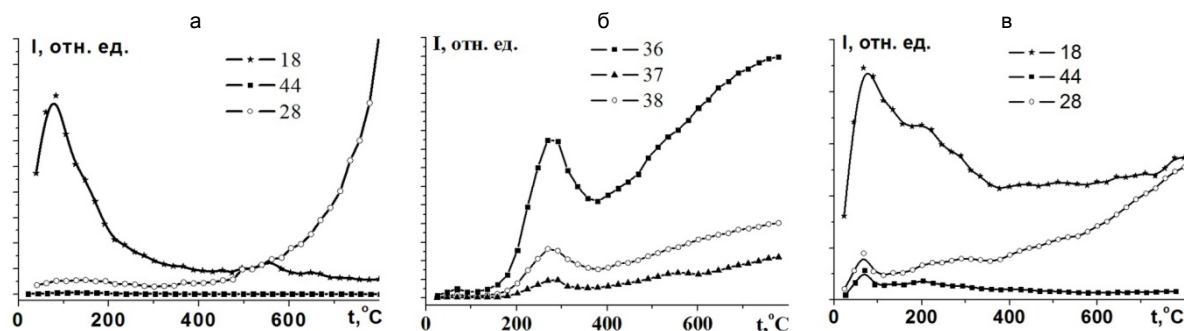


Рис. 2. ТПДМС профили образцов: а – Бусофит, б и в – Бус/ CCl_4 ; а и в – $m/z = 18, 28, 44$, б – $m/z = 36, 37, 38$.

Химическим анализом (ХА) установлено, что газофазное хлорирование приводит к введению в поверхностный слой волокна до 2,5 ммоль/г хлора. Хлорирование приводит к существенному (почти на 30 %) уменьшению $S_{\text{ВЕТ}}$ и V_s волокна, однако не сопровождается видимыми изменениями морфологии его поверхностного слоя (рис. 1 б). Хлорированное волокно является устойчивым в водной среде, о чем свидетельс-

твует отсутствие хлорид-ионов в воде даже при нагревании Бусофита до температуры 100°C . Согласно данным ТПДМС, десорбция хлора с поверхности образца Бус/ CCl_4 происходит в виде HCl (m/z при 36 и 38) при температурах, выше 200°C (рис. 2 б). Соотношение $I_{36}:I_{38}$ составляет примерно 3:1, что соответствует природному соотношению изотопов хлора. В масс-спектрах практически отсутствует молекулярный хлор,

а выделение атомарного хлора (m/z при 37) значительно менее интенсивно и синхронно по отношению к выделению HCl . Для Бус/ CCl_4 , по сравнению с исходным волокном, изменяются форма и относительные интенсивности десорбции оксидов углерода и воды (рис. 2 в). Интенсивная и практически стабильная десорбция воды происходит во всем исследуемом температурном интервале. Выделение CO_2 несколько увеличивается по сравнению с исходным волокном, но остается малоинтенсивным, что указывает на формирование незначительного количества CO_2 -центров. Заметно увеличивается концентрация низкотемпературных CO -центров, десорбирующихся в температурном интервале 200–600°C, что указывает на формирование

ангидридных групп [16–17]. Образование этих центров происходит вследствие старения образцов после завершения реакции хлорирования [18]. Согласно данным ТГ общая потеря массы для Бус/ CCl_4 увеличивается по сравнению с исходным волокном до 8,8 %, причем значительная часть потери массы (больше 80 %) происходит в высокотемпературном интервале (выше 500°C), что свидетельствует о достаточно высокой термической устойчивости хлорсодержащих групп (рис. 3 а и 3 б). Значительное содержание хлора и его высокая термическая и гидролитическая устойчивость могут быть объяснены образованием CCl_3 -групп при хлорировании [14, 18].

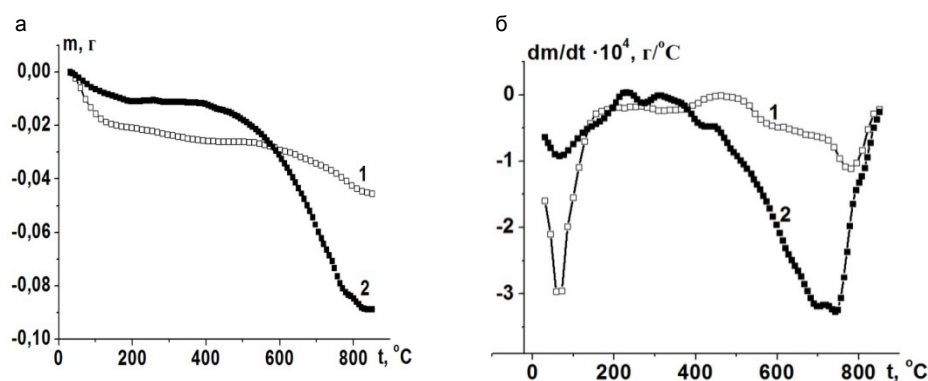


Рис. 3. Температурные зависимости потери массы в интегральной (а) и дифференциальной форме (б) для Бусофита (1) и Бус/ CCl_4 (2).

После модифицирования Бус/ CCl_4 серосодержащими соединениями по обеим методикам наблюдается некоторое увеличение удельной поверхности и объема пор, что связано с протеканием реакции замещения части хлора на серосодержащие группы (таблица). Исследование образцов Бус/ CCl_4/MA и Бус/ $\text{CCl}_4/\text{Na}_2\text{S}$ методом ТПДМС показало, что деструкция серосодержащих групп с их поверхности происходит в виде SO_2 (m/z при 64) в температурном интервале 60–300°C

(рис. 4 а), что характерно для сульфогрупп [14]. Согласно данным ХА для образцов волокна, обработанных серосодержащими реагентами на протяжении 15 часов, наблюдается уменьшение концентрации хлора на 25–30 %, а на ТГ кривых для Бус/ CCl_4/MA и Бус/ $\text{CCl}_4/\text{Na}_2\text{S}$ появляется новый эффект потери массы (Δm) в температурном интервале 170–420°C, что отвечает разложению сульфогрупп, зафиксированных методом ТПДМС (рис. 4 в, таблица).

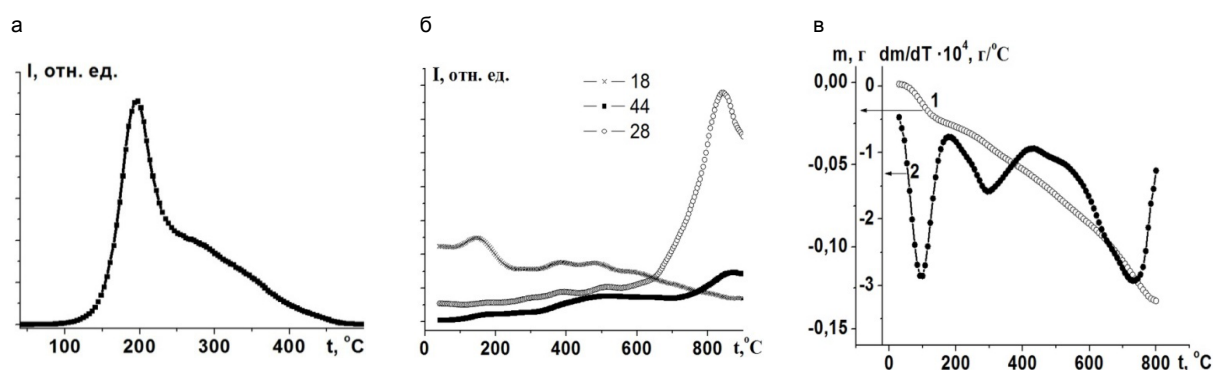


Рис. 4. Типичные ТПДМС профили при $m/z = 64$ (а) и $m/z = 18, 44, 28$ (б) и температурные зависимости потери массы (в) в интегральной (1) и дифференциальной форме (2) для серосодержащих образцов (образец Бус/ CCl_4/MA).

Температурный интервал потери массы на кривых ТГ и температура максимума десорбции SO_2 (t_{max}) с поверхности волокна зависят от метода сульфирования – образцы волокна, полученные при обработке меркаптоацетатом натрия характеризуются более высокой термической устойчивостью, по сравнению с образцами, полученными при обработке сульфидом натрия (таблица). Согласно данным ТПДМС кроме диоксида серы, в температурном интервале 170–420°C происходит также

десорбция оксидов углерода, образующихся вследствие разложения различных кислородсодержащих групп – карбоксильных, лактонных и ангидридных [16, 17]. Эти группы, в основном, формируются в результате окисления серосодержащих волокон пероксидом водорода на последней стадии модифицирования волокна (рис. 4 б). Следовательно, эффект потери массы в температурном интервале 170–420°C относится к десорбции как сильных кислотных групп (сульфогрупп) так и слабокислот-

ных (кислородсодержащие группы). Согласно полученным данным, Δt увеличивается в ряду: Бус/МА < Бус/Na₂S < Бус/CCl₄/МА < Бус/CCl₄/Na₂S. Наибольшее количество кислотных групп содержится в образцах Бус/CCl₄/МА и Бус/CCl₄/Na₂S и мало зависит от метода

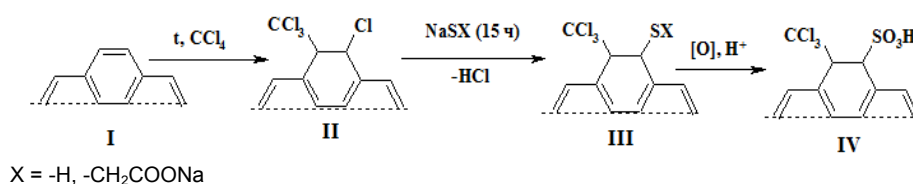
сульфирования. Эти данные согласуются с результатами, полученными при титровании образцов, – общее количество кислотных групп (C_K), определенное титриметрически, для серосодержащих образцов составляет 1,10–1,37 ммоль/г (таблица).

Таблица. Свойства поверхности и каталитическая активность модифицированных образцов Бусофита

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, \text{ г/г}$	$C_K, \text{ ммоль/г}$	$t_{100} \%, ^\circ\text{C}$	$\chi, \%$
Бусофит	1375	0,63	–	0,006	0,29	–	12*
Бус/CCl ₄	978	0,45	–	0,003	0,13	–	15*
Бус/Br ₂	1075	0,51	–	0,065	0,54	–	3*
Бус/Na ₂ S	1035	0,53	250	0,033	1,10	–	91*
Бус/МА	1060	0,48	295	0,032	1,35	–	10*
Бус/CCl ₄ /Na ₂ S	1138	0,53	270	0,042	1,37	215	100
Бус/CCl ₄ /МА	1035	0,48	295	0,040	1,35	220	100
Бус/Br ₂ /Na ₂ S	1075	0,53	245	0,046	1,57	180	100
Бус/Br ₂ /МА	1105	0,55	255	0,041	1,42	200	100

* приведена конверсия при 250°C.

Химические превращения поверхностного слоя при хлорировании УВ с последующим его модифицированием серосодержащими соединениями можно обобщить следующей схемой:



При хлорировании углеродного волокна (I) происходит присоединение CCl₄ к двойной связи с образованием хлорсодержащего прекурсора (II). Взаимодействие хлорсодержащего прекурсора с серосодержащими агентами приводит к отщеплению хлороводорода от поверхности УВ и присоединению серы в виде SX групп (продукт III). В результате гидролиза S-производного в кислой среде и последующего окисления образуется продукт (IV). Взаимодействие исходного волокна происходит аналогично этой же схеме, однако предварительное хлорирование способствует более полному вовлечению активных центров поверхности углеродного волокна (связей C=C) в реакцию сульфирования.

Следует отметить тот факт, что температуры десорбции SO₂ (t_{max}), определенные методом ТГ для Бус/CCl₄/Na₂S и Бус/CCl₄/МА, на 20–35°C выше аналогичных данных для Бус/Na₂S и Бус/МА, что обусловлено достаточно высокой термической устойчивостью поверхностных CCl₃ групп. Известно, что на термическую устойчивость определенного типа групп, находящихся в поверхностном слое, оказывают существенное влияние все поверхностные группы и, особенно, наименее устойчивые. Например, разложение неустойчивых групп, особенно если их концентрация велика, приводит к перераспределению электронной плотности и определенной перестройке приповерхностного слоя матрицы, что является причиной частичного разложения других групп. В нашем случае, газофазное хлорирование при 450°C приводит как к удалению неустойчивых кислородсодержащих групп, так и формированию термически устойчивых CCl₃ групп, что существенно повышает устойчивость всего поверхностного слоя серосодержащих образцов.

Изучение каталитической активности серосодержащих образцов проводили в модельной реакции – газофазной дегидратации изопропилового спирта. На рис. 5а приведены температурные зависимости степени превращения (χ) изопропилового спирта в пропилен в присутствии образцов с нанесенными сульфогруппами. Для образцов Бус/CCl₄/Na₂S и Бус/CCl₄/МА, в отличие от образцов Бус/МА и Бус/Na₂S, наблюдается 100 %-ное превращение изопропилового спирта в пропилен при 215–220°C. Каталитическая активность Бус/CCl₄/Na₂S и Бус/CCl₄/МА почти одинакова, что объясняется близкими значениями концентрации как сульфогрупп, так и всех кислотных центров в поверхностном слое этих образцов. Для Бус/МА и Бус/Na₂S максимальная конверсия спирта составляет 54 и 96 % при температуре 250°C, соответственно. Следует отметить, что исходный Бусофит является малоактивным в данной реакции – максимальная конверсия изопропанола в пропилен при температуре 250°C составляет всего 12 %. Таким образом, каталитическая активность серосодержащих образцов определяется концентрацией привитых кислотных центров, а ряд каталитической активности совпадает с рядом концентрации кислотных групп на поверхности Бусофита.

Образцы Бус/CCl₄/Na₂S и Бус/CCl₄/МА являются более эффективными катализаторами по сравнению с аналогичными каталитическими системами, полученными на основе бромированных образцов [19, 20]. Образцы Бус/CCl₄/Na₂S и Бус/CCl₄/МА имеют высокую устойчивость в реакционной смеси – t_{100} после второго цикла их использования увеличиваются лишь на 10°C, при этом выход пропилена не изменяется (рис. 5 б).

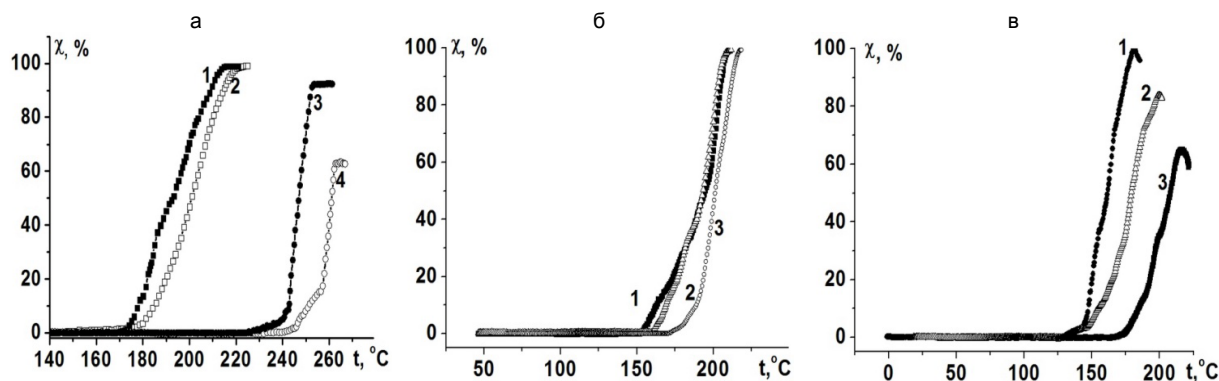


Рис. 5. а - температурные зависимости степени превращения изопропилового спирта в пропилен для волокна с SO_3H -функциональными группами: 1 – Бус/ $\text{CCl}_4/\text{Na}_2\text{S}$, 2 – Бус/ CCl_4/MA , 3 – Бус/ Na_2S , 4 – Бус/ MA ; б и в – температурные зависимости степени превращения изопропилового спирта в пропилен для трех циклов катализа для образцов Бус/ $\text{CCl}_4/\text{Na}_2\text{S}$ и Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$ соответственно.

Для сравнения, $t_{100\%}$ для катализаторов, полученных на основе бромированных прекурсоров в первом цикле нагрева не превышают 200°C . Однако, уже при втором цикле нагрева температуры катализа существенно возрастают, а максимальный выход пропилена уменьшается до 85–65 %, что связано с дезактивацией образцов вследствие разложения поверхностного слоя (рис. 5 в).

Выводы. Таким образом, хлорирование углеродного волокна Бусофит четыреххлористым углеродом приводит к получению активных прекурсоров с содержанием хлора до 2,5 ммоль/г. Обработка хлорсодержащих прекурсоров сульфидом и меркаптоацетатом натрия приводит к замещению части хлора на сульфогруппы. Полученные образцы обладают достаточной термической устойчивостью и могут быть использованы как катализаторы кислотно-основных реакций. Предварительное хлорирование позволяет увеличить каталитическую активность и устойчивость полученных катализаторов при многократном их использовании.

Работа выполнена при поддержке образовательной программы Кабинета Министров Украины "100+100+100" (согласно постановлению Кабинета Министров Украины от 13.04.2011 г. № 411 и № 546 от 16.05.2011 г.).

Список использованных источников

1. Zverev M.P. Fibre Chem., 2002, 34 (6), 456–465.
2. Linkov V.M., Sanderson R.D., Lapidus A.L., Krylova A.J. Catal. Lett., 1994, 27, 97–101.
3. Kang S., Chang J., Ye J. IRECHE, 2013, 5 (2), 133–144.
4. Rao B.V.S.K., Chandra Mouli K., Rambabu N., Dalai A.K., Prasad R.B.N. Catal. Commun., 2011, 14, 20–26.
5. Clark J.H., Budarin V., Dugmore T., Luque R., Macquarrie D.J., Strelko V. Catal. Commun., 2008, 9, 1709–1714.
6. Mo X., Lopez D.E., Suwannakarn K., Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J.G., Lu C. J. Catal., 2008, 254, 332–338.

7. Dehkoda A.M., West A.H., Ellis N. Appl. Catal. A-Gen., 2010, 382, 197–204.
8. Rao B.V.S.K., Mouli K.C., Rambabu N., Dalai A.K., Prasad R.B.N. Catal. Commun., 2011, 14, 20–26.
9. Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A. Angew. Chem. Int. Edit., 2004, 43 (22), 2955–2958.
10. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A., Hara M. Nature, 2005, 438 (10), 178.
11. Schlögl R. Surf. Sci., 1987, 189–190, 861–872.
12. Pe'rez-Cadenas A.F., Maldonado-Ho'dar F.J., Moreno-Castilla C. Carbon, 2003, 41, 473–478.
13. Gonza'lez J., Ruiz M. del C., Bohe' A., Pasquevich D. Carbon, 1999, 37, 1979–1988.
14. Diujuk V., Zaderko A., Grishchenko L., Yatsymyrskiy A., Lisnyak V. Catal. Commun., 2012, 27, 33–37.
15. Williams W.J. Handbook of Anion Determination. London: Butterworths, 1979, 360 p.
16. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Carbon, 1999, 37, 1379–1389.
17. Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F. Active carbon. New York, Basel, Marcel Dekker, 1988, 449 p.
18. Грищенко Л.М., Задерко О.М., Безугла Т.М., Вакалюк А.В., Місчанчук О.В., Діюк В.Є. Укр. хим. журнал, 2014, 80 (11), 19–23. Grishchenko L.M., Zaderko O.M., Bezugla T.M., Vakaljuk A.V., Mischanchuk O.V., Dijuk V.Ye. Ukr. Khim. Zh., 2014, 80 (11), 19–23 (in Ukrainian).
19. Грищенко Л.М., Безугла Т.М., Музичук Б.О., Вакалюк А.В., Задерко О.М., Місчанчук Б.Г. Укр. хим. журн., 2013, 79 (5), 32–36. Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Muzichuk B.O., Vakaljuk A.V., Zaderko O.M., Mischanchuk B.G. Ukr. Khim. Zh., 2013, 79 (5), 32–36 (in Ukrainian).
20. Грищенко Л., Безугла Т., Діюк В., Іщенко О., Місчанчук О. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2016, 1 (52), 58–63. Grishchenko L., Bezugla T., Dijuk V., Ishchenko O., Mischanchuk O. Visnyk Kyivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia, 2016, 1 (52), 58–63 (in Ukrainian).

Надійшла до редколегії 20.01.17

Л. Грищенко, канд. хім. наук, liudmyla.grishchenko@yandex.ru,
А. Вакалюк, асп, О. Беда, канд. хім. наук,
В. Діюк, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
О. Місчанчук, провідний інж.,
Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйки НАН України, Київ,
В. Радквіч, канд. хім. наук,
Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі, Мінськ

МОДИФІКУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА Cl -, Br - І S -ВМІСНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Проведено хлорування вуглецевого волокна і отримані активні хлорвмісні прекурсори, в яких хлор здатний замінюватися на сірковмісні групи. Показано, що хлорування дозволяє отримати зразки з більшою концентрацією сульфогруп в поверхневому шарі волокна, в порівнянні із зразками, синтезованими прямим методом, а також дозволяє збільшити термічну стійкість отриманих катализаторів.

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

L. Grishchenko, PhD, liudmyla.grishchenko@yandex.ru,
A. Vakaliuk, PhD student, O. Byeda, PhD,
V. Diyuk, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
O. Mischanchuk, leading engineer,
Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv
V. Radkevich, PhD,
Institute of Physical-Organic Chemistry National Academy of Science of Belarus, Minsk

MODIFICATION OF CARBON FIBER WITH Cl-, Br- AND S-CONTAINING FUNCTIONAL GROUPS

Chlorination of carbon fibre Busofit was carried out and active chlorine-containing precursors were obtained, chlorine concentration in the surface layer of the obtained samples is 2.5 mmol/g. By TPDMS method it was found that chlorine desorption occurs in the form of HCl (m/z 38 at 36) at temperatures above 200°C. The treatment of chlorinated fibres with aqueous solutions of sodium sulfide or sodium mercaptoacetate provides replacement of surface chlorine by S-containing functional groups. Further oxidation of obtained samples by hydrogen peroxide leads to formation of strong acidic SO₃H-groups in the surface layer.

Thermo-desorption properties of the synthesized materials were studied. According to the TPDMS data desorption of sulfogroups occurs in the form of SO₂ (m/z at 64) in the temperature range 60–300°C. It is shown that the preliminary chlorination allows obtaining samples with higher concentrations of sulfogroups in the fibres surface layer, as compared with the samples synthesized by the direct method. It was found that the concentration of sulfogroups is slightly depends on the method of sulfonation. It is shown that the fibre samples obtained by the treatment of sodium mercaptoacetate are characterized by a little higher thermal stability as compared to the fiber obtained by treatment with sodium sulfide. Modified materials have sufficiently high thermal stability and can be used in acid-base catalysis.

The catalytic activity of CFs samples containing strong acidic groups was investigated in model reaction of gas phase dehydration of isopropanol. It is shown that fibres modified with SO₃H-groups have significantly higher catalytic activity compared to initial ones: conversion of isopropanol to propylene is increased from 2–3 % to 100 %. Temperature of 100 % conversion was chosen to compare catalytic activity of CFs with acidic SO₃H-groups. The highest catalytic activity of the modified CFs is observed for samples that are obtained from chlorinated precursors treated with sodium sulfide. The lowest activity is observed for samples modified with S-containing compounds without pre-chlorination. In accordance to their catalytic activity all CFs samples are arranged in sequence that fully correlates with the concentration of surface SO₃H-groups.

Preliminary chlorination increases stability of the obtained catalyst when they are used repeatedly. Sulfur-containing catalysts derived from chlorinated fibers have higher stability in catalysis than their analogues derived from the brominated precursors.

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

УДК 543.272.71

Г. Федоренко, асп., georgf@ukr.net,
Л. Олексенко, д-р. хім. наук,
Н. Максимович, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ В ОКИСНЕННІ МЕТАНУ СЕНСОРНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ Pd/SnO₂

Досліджено каталітичну активність нанорозмірних сенсорних матеріалів Pd/SnO₂ в реакції окиснення метану та встановлено її вплив на формування чутливості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів до 937 ppm метану у повітрі. Показано, що в умовах надлишку кисню порядок реакції окиснення метану за киснем є нульовим, а за метаном – першим.

Ключові слова: каталітична активність, окиснення метану, сенсорні наноматеріали Pd/SnO₂, сенсор на метан.

Вступ. Необхідність детектування витоків вибухо-небезпечних і токсичних газів обумовлена їх широким використанням як в промисловості, так і в побуті. Серед таких газів метан, зокрема, може утворювати вибухо-небезпечні суміші з повітрям, що може стати причиною численних нещасних випадків. Для контролю його витоків перспективним є використання адсорбційно-напівпровідникових сенсорів завдяки вдалій комбінації їх газочутливих властивостей з малими масою та габаритами, низьким енергоспоживанням і можливістю вимірювати метан в широкому діапазоні температур оточуючого середовища. Основною складовою частиною таких сенсорів є напівпровідниковий газочутливий шар, на якому за робочих температур сенсора відбувається хемосорбція певної кількості кисню з повітря. У присутності метану на поверхні напівпровідникового шару кількість хемосорбованого кисню зменшується через його участь у гетерогенно-каталітичному окисненні CH₄. Зміна кількості хемосорбованого кисню викликає зміну кількості носіїв заряду у напівпровідниковому шарі, що, в свою чергу, спричиняє зміну величини електричного опору газочутливого шару сенсорів, за якою можна визначити концентрацію метану в оточуючому повітрі [1, 2].

В якості матеріалу напівпровідникового газочутливого шару сенсора широкого розповсюдження набув діоксид олова, відомий своєю хімічною інертністю та стабільністю [1, 3–6]. Для підвищення чутливості сенсорів на його основі бажаним є використання цього напівпровідникового матеріалу в нанорозмірному стані, адже зі зменшенням розміру частинок зростає вплив на властивості матеріалу саме поверхневих явищ, таких як, наприклад, зміна кількості хемосорбованого кисню на його поверхні [7]. Крім того, допущення газочутливого шару таким відомим каталізатором окиснення метану як паладій [8], має суттєво підвищити швидкість реакції окиснення CH₄ і чутливість адсорбційно-напівпровідникових сенсорів до нього.

Метою даної роботи є дослідження каталітичних властивостей нанорозмірних матеріалів Pd/SnO₂ в реакції окиснення метану та вивчення чутливості сенсорів на їх основі до CH₄ у повітрі.

Методи та об'єкти дослідження. Нанорозмірний діоксид олова отримували за золь-гель методикою, наведеною в [9]. Сенсорні матеріали та каталізатори готували нанесенням пасти, отриманої змішуванням нанорозмірного SnO₂ з розчином карбоксиметилцелюлози (КМЦ), на кераміку з наступним висушуванням їх при 90°C, просочуванням матеріалу розчинами хлориду паладію різних концентрацій та термічною його обробкою до 620°C, яка забезпечує розклад хлориду паладію та КМЦ. Сенсори отримували за аналогічною методикою, тільки пасту наносили між вимірювальними електродами керамічної плати сенсора, конструкція якої наведена в роботі [10].

Дослідження отриманих наноматеріалів методом ТЕМ проводили на електронному мікроскопі Selmi ПЕМ – 125K з прискорюючою напругою 100 кВ, а методом РФА – на дифрактометрі Bruker D8 Advance з випромінюванням CuK_α.

Сенсорні властивості вивчали на спеціальному електричному стенді, конструкція якого наведена в [11]. Електричний опір сенсора розраховували за падінням напруги на навантажувальному резисторі, який приєднували послідовно до сенсора. Мірою чутливості сенсора було відношення величини його електричного опору в чистому повітрі до величини електричного опору в присутності 937 ppm метану. Для стабілізації характеристик сенсорів попередньо на них подавали метано-повітряну суміш (937 ppm CH₄) впродовж 3 днів за температури газочутливого шару сенсорів 400°C.

Дослідження каталітичних властивостей газочутливих сенсорних наноматеріалів в реакції окиснення метану проводили в установці проточного типу. Мірою каталітичної активності наноматеріалів Pd/SnO₂ в реакції окиснення метану була температура 10 % його конверсії, оскільки вона найбільше відповідає температурному діапазону функціонування сенсорів. Вивчення кінетики реакції окиснення метану проводили в надлишку кисню з використанням безградієнтного реактора з поршневим турбулізатором [12].

Результати та їх обговорення. Методом ТЕМ було встановлено, що середній розмір частинок матеріалу нанорозмірного діоксиду олова складає 10–11 нм. Сенсорні паладійвмісні наноматеріали складаються переважно зі сферичних частинок із середнім розміром 14–15 нм незалежно від вмісту паладію, в той час як середній розмір частинок сенсорного матеріалу (SnO₂ з КМЦ) без будь-яких добавок складає приблизно 20 нм, що можна пояснити стабілізуючою роллю паладію. Методом РФА для всіх зразків (як з паладієм так і без нього) була виявлена лише фаза каситериту. Згідно з формулою Шеррера розмір кристалітів діоксиду олова для сенсорного матеріалу без добавок складає 20 нм, а для всіх паладійвмісних газочутливих матеріалів – 12–13 нм. Відмінність між розмірами частинок за даними ТЕМ та РФА може бути пояснена наявністю поверхневих дефектів, що утворюються на межі поділу кластерів паладію та діоксиду олова.

Встановлено, що каталітична активність сенсорних матеріалів в значній мірі залежить від вмісту паладію. Так, найвищу температуру 10 % конверсії метану має сенсорний матеріал без добавок паладію, а найменшу – наноматеріал, що містить 2,42 мас. % Pd.

Дослідження показало, що введення паладію в матеріал газочутливого шару сенсорів впливає і на їх чутливість до метану. Це пов'язано з виникненням сукупності активних центрів (поверхневих дефектів), які утворюють межу поділу між частинками діоксиду олова та паладію [6]. На цій межі при нагріванні сенсора відбувається хемосорбція кисню повітря, яка впливає і на

величину його електричного опору на повітрі і на його чутливість за рахунок залучення кисню до перебігу реакції окиснення метану на поверхні матеріалу.

За каталітичною активністю досліджені зразки утворюють наступний ряд: SnO_2 (600°C) > 0,09 % Pd/SnO₂ (475°C) > 0,31 % Pd/SnO₂ (445°C) > 0,62 % Pd/SnO₂

(430°C) > 1,41 % Pd/SnO₂ (425°C) > 2,28 % Pd/SnO₂ (415°C). В той же час, серед сенсорів, створених на основі наноматеріалів Pd/SnO₂, максимальну чутливість до метану має той сенсор, газочутливий шар якого містить 1,41 % Pd (табл. 1).

Таблиця 1. Чутливість сенсорів на основі нанорозмірних матеріалів Pd/SnO₂ до 937 ppm метану

Чутливість сенсорів до метану							
T, °C	масова частка Pd, %						
	0,09	0,31	0,62	1,41	2,28	2,42	3,31
405	3,0	9,2	10,1	9,7	9,0	8,9	6,1
380	2,2	8,1	11,5	12,0	11,3	10,7	7,8
350	1,6	6,4	11,1	12,4	11,1	10,5	7,8
325	1,3	4,6	8,4	10,1	8,7	8,4	6,4
295	1,0	3,0	5,3	7,0	5,7	5,4	4,2
260	1,0	1,7	2,7	3,6	2,5	2,4	2,5
225	1,0	1,2	1,3	1,6	1,6	1,3	1,4

Ймовірно, для наноматеріалу цього складу довжина межі поділу Pd – SnO₂ є максимальною, що сприяє хемосорбції максимальної кількості кисню на ній, обумовлює досить високу каталітичну активність в реакції окиснення метану і завдяки цьому забезпечує найвищу чутливість сенсора. При збільшенні вмісту паладію (до 2,28 % Pd) чутливість сенсорів знижується, найімовірніше, внаслідок агрегації кластерів паладію на поверхні діоксиду олова, що призводить до зменшення межі поділу Pd – SnO₂. Крім того, внаслідок утворення агрегатів паладію та великої швидкості перебігу каталітичної реакції окиснення метану на самому паладії, частини на поверхні діоксиду олова перестає приймати участь

у формуванні чутливості сенсорів через обмеження доступу метану до його поверхні. І це також призводить до зменшення чутливості сенсорів.

Між залежністю чутливості сенсорів до метану та величиною їх електричного опору на повітрі має бути відповідність, оскільки ці обидві величини залежать від довжини межі поділу. Але, як видно з табл. 1 і табл. 2, спостерігається зміщення максимуму чутливості в область більш високих температур порівняно з максимумом електричного опору для сенсорів з однаковим вмістом паладію. Це вірогідно пов'язано з тим, що крім наявності хемосорбованого кисню, метан потребує значної термічної активації для його окиснення.

Таблиця 2. Електричний опір на повітрі сенсорів на основі нанорозмірних матеріалів Pd/SnO₂

Електричний опір сенсорів на повітрі, кОм							
T, °C	масова частка Pd, %						
	0,09	0,31	0,62	1,41	2,28	2,42	3,31
405	206	296	392	416	469	395	271
380	218	357	625	681	739	569	399
350	217	372	852	963	1005	720	507
325	211	354	1001	1243	1311	809	542
295	192	290	977	1428	1355	828	523
260	152	200	790	1276	928	592	434
225	106	99	397	660	609	377	240

Для сенсорів із незначним вмістом паладію (0,09, 0,31 та 0,62 мас. %) можна помітити зміщення температурного максимуму чутливості в область більш високих температур із зменшенням масової частки каталітично-активної добавки. Це можна пояснити особливостями перебігу реакції окиснення метану на поверхні газочутливого шару, який включає розрив зв'язку C-H за участю хемосорбованого на паладію кисню [13]. Тому швидкість реакції окиснення залежить, в тому числі, і від енергії зв'язку Pd-O, яка, в свою чергу, залежить від розміру кластеру паладію – чим він менший, тим більшою є енергія зв'язку [14], і тим більшою буде темпера-

тура максимуму чутливості. Починаючи з певного розміру кластерів паладію, як відомо, енергія зв'язку Pd-O стає сталою [14], і цим можна пояснити відсутність зміщення температурного максимуму чутливості для сенсорів з помірними та високими вмістами паладію (0,62 – 3,31 мас. %) (табл.1).

Дослідження кінетики реакції окиснення метану для сенсорного матеріалу, що виявив найбільшу чутливість до 937 ppm CH₄ (1,41 % Pd) в надлишку кисню (умови функціонування сенсорів) показало, що порядок реакції є нульовим за киснем та першим за метаном. Це узгоджується з даними літератури щодо кінетики окиснення

метану на нанесених паладійсвих каталізаторах у випадку значного надлишку кисню [13]. Знайдене значення енергії активації реакції складає 78 ± 4 кДж/моль, що узгоджується з літературними даними [15].

Висновки. Вивчення каталітичної активності нанорозмірних паладійвмісних сенсорних матеріалів в реакції окиснення метану показало зменшення температури 10 % конверсії зі збільшенням вмісту паладію. Характер змін чутливості та електричного опору сенсорів на основі наноматеріалів Pd/SnO₂ пояснюється особливостями перебігу реакції окиснення CH₄ та роллю межі поділу паладій – діоксид олова у формуванні газочутливих властивостей сенсорів. Для найчутливішого сенсорного матеріалу (1,41 мас. % Pd) було знайдено, що реакція окиснення метану перебігає з нульовим порядком за киснем та першим за метаном, при цьому енергія активації реакції складає 78 ± 4 кДж/моль.

Список використаних джерел

1. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: Томск: Изд-во НТЛ, 2012. 112 с.
2. Gaman V.I. Physics of semiconductor gas sensors. Tomsk, NTL, 2012, 112 p. (in Russian).
3. Вашпанов Ю.А., Смынтна В.А. Адсорбционная чувствительность полупроводников. Одесса: Астропринт, 2005, 216 с.

Г. Федоренко, асп., georgf@ukr.net,
Л. Олексенко, д-р хим. наук,
Н. Максимович, канд. хим. наук.
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

4. Vashpanov Yu.A., Smyntyna V.A. Adsorption sensitivity of semiconductors. Odessa, Astroprint, 2005. 216 p. (in Russian).
5. Batzill M., Diebold U. Prog. Surf. Sci., 2005, 79 (2–4), 47–154.
6. De G., Licciulli A., Massaro C., Quirini A., Rella R., Siciliano P., Vasanelli L. Sensor. Actuat. B-Chem., 1999, 55 (2–3), 134–139.
7. Kim J.C., Jun H.K., Huh J.S., Lee D.D. Sensor. Actuat. B-Chem., 1997, 45, 271–277.
8. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Shuvar L.V., Matushko I.P. Theor. Exp. Chem., 2013, 49, 1–5.
9. Roduner E. Chem. Soc. Rev., 2006, 35, 583–592.
10. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. К.: Наукова думка, 1978, 375 с.
11. Golodec G.I. Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds. Kyiv, Naukova dumka, 1978, 375 p. (in Russian).
12. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P., Buvailo A.I., Derkachenko N.M. Rus. J. Phys. Chem. A, 2013, 87, 265–269.
13. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Sokovykh E.V., Dollahon N.R. Sensor. Actuat. B-Chem., 2014, 196, 298–305.
14. Fedorenko G.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P. Rus. J. Phys. Chem. A, 2015, 89, 2259–2262.
15. Остапчук В. А., Корнейчук Г. П., Болдырева Н. А. Катализ и катализаторы, 1984, 22, 77–79.
16. Ostapiyk V.A., Korneychuk G.P., Boldyreva N.A. Kataliz i katalizatori, 1984, 22, 77–79 (in Russian).
17. Fujimoto K-I., Ribeiro F.H., Avalos-Borja M., Iglesia E. J. Catal., 1998, 179, 431–442.
18. Chou P., Albert Vannice M. J. Catal., 1987, 105, 342–351.
19. Ribero F.H., Chow M., Dalla Betta R.A. J. Catal., 1994, 146, 537–544.

Надійшла до редколегії 17.01.17

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА СЕНСОРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ Pd/SnO₂

Исследована каталитическая активность наноразмерных сенсорных материалов Pd/SnO₂ в реакции окисления метана и установлено её влияние на формирование чувствительности адсорбционно-полупроводниковых сенсоров к 937 ppm метана в воздухе. Показано, что в условиях избытка кислорода порядок реакции окисления метана по кислороду нулевой, а по метану – первый.

Ключевые слова: каталитическая активность, окисление метана, сенсорные наноматериалы Pd/SnO₂, сенсоры на метан.

G. Fedorenko, PhD-Student, georgf@ukr.net,
L. Oleksenko, Dr. Sci.,
N. Maksymovych, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

CATALYTIC ACTIVITY OF SENSOR NANOMATERIALS BASED ON Pd/SnO₂ IN METHAN OXIDATION REACTION

Nanosized initial tin dioxide for sensors has been synthesized by sol-gel technique. Nanosized Pd/SnO₂ sensor materials with average particles sizes 14–15 nm have been prepared by wet impregnation method. For the sensor material without palladium an average particle size was approximately 20 nm.

Catalytic activities of the Pd/SnO₂ materials in a methane oxidation reaction have been studied and their influence on formation of corresponding adsorption semiconductor sensor responses to 937 ppm of CH₄ has been investigated. It was shown that the catalytic activities of the samples increase with increasing of loaded palladium content. Dependences of the sensor responses on palladium content have an extreme characters with maximum for the sensors based on the material containing 1.41 wt. % of Pd. It could be attributed to a role of an interface between palladium clusters and tin dioxide. The interface consists of defects that can chemisorb oxygen from the air. A quantity of such defects depends on the length of the interface – a longer interface consists of a larger amount of the defects. Thus the influence of the interface length on values of electrical resistances of the sensors in air should be significant. Indeed the sensor based on 1.41wt. % Pd/SnO₂ material has the highest value of the electrical resistance in air owing to its longest interface. The sensors with the longest interfaces can chemisorb more oxygen quantity. As a result, rates of methane oxidation reaction on surfaces of such sensors will be higher because methane activated on the palladium clusters could be oxidized by oxygen chemisorbed on the interface. Therefore, the sensors with higher values of the electrical resistances should demonstrate greater sensor responses. This assumption is in agreement with experimental data.

Kinetic of the methane oxidation reaction has been also investigated in excess of oxygen for the sensor material 1.41wt. % Pd/SnO₂ with the highest sensor response. The first order for methane and zero order for oxygen were occurred for the reaction. A value of activation energy of the reaction is 78 ± 4 kJ/mol that is in agreement with literature data.

Key words: catalytic activity, methane oxidation reaction, sensor nanomaterials Pd/SnO₂, sensors to methane.

УДК 543.272.2

Г. Арінархова, асп., anyu_korulik@mail.ru,
І. Матушко, канд. хім. наук,
Л. Олексенко, д-р хім. наук,
Н. Максимович, канд. хім. наук,
В. Ручко, пров. інж.,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЧУТЛИВІСТЬ ДО H_2 СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ НАНОМАТЕРІАЛІВ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ З ДОБАВКАМИ ЦЕРІЮ

Досліджено газочутливі властивості напівпровідникових сенсорів на основі $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ з різним вмістом CeO_2 . Встановлено екстремальний характер залежності чутливості сенсора від потужності його нагрівача. Максимум чутливості сенсорів відповідає потужності в діапазоні 0,35-0,4 Вт. Сенсори з найвищою чутливістю ($\gamma=6,5$) виготовлено просочуванням нанорозмірного $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ розчином CeCl_3 з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-2}$ М.

Ключові слова: сенсор, наноматеріал, діоксид олова, церій, водень.

Вступ. Для детектування легкозаймистих газів широко застосовуються напівпровідникові газові сенсори на основі SnO_2 завдяки їх простому дизайну і відносно низькій ціні [1, 2]. Механізм дії таких сенсорів полягає у взаємодії газу-відновника з адсорбованим на поверхні напівпровідникового оксидного матеріалу-носія кисню, що змінює електропровідність сенсора. Проте, ефективне підвищення чутливості сенсора до газів залишається предметом багатьох досліджень. Використання добавок різної хімічної природи до сенсорного матеріалу змінює газочутливі властивості сенсорів за рахунок появи домішкових рівнів, поверхневих дефектів тощо. Зокрема, підвищенню провідності SnO_2 сприяє наявність стибію [3], а введення в газочутливий шар каталітично активних добавок збільшує швидкість перебігу реакцій на його поверхні [4–6].

Відомо, що CeO_2 широко використовується в якості каталізатора, зокрема для селективного окиснення газів [7], перш за все, за рахунок його здатності легко віддавати і поглинати кисень при переході між окисненою і відновленою формами церію (Ce^{4+} і Ce^{3+}). В структурі CeO_2 поряд з Ce^{4+} є певна кількість катіонів Ce^{3+} , що приводить до появи аніонних вакансій (CeO_{2-x}), які визначають нестехіометричність діоксиду церію. Встановлено, що при переході в нанокристалічний стан параметр елементарної комірки CeO_2 , на відміну від ряду інших речовин, збільшується. Водночас змінюється і киснева нестехіометрія оксиду церію (IV) внаслідок зростання частки поверхневих атомів [8]. У зв'язку із специфічними властивостями, такими як велика киснева ємність та висока рухливість кисню на поверхні оксиду церію, CeO_2 є перспективним каталізатором для підвищення чутливості газових сенсорів [9, 10].

Метою роботи було вивчення впливу добавок церію до нанорозмірних матеріалів на основі $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ на чутливість до H_2 напівпровідникових сенсорів, створених на їх основі.

Методи та об'єкти дослідження. Нанорозмірний $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ отримували золь-гель методом з використанням етиленгліколю. Це обумовлене тим, що етиленгліколь забезпечує високу стабільність утворених гелів (відсутність седиментації навіть при великих концентраціях протионів), а також виконує структурно-формуючу функцію, координуючи два атоми олова. Етиленгліколь виступає у ролі прошарку, що запобігає агрегації частинок при прожарюванні до високих температур [11]. Для отримання нанорозмірного матеріалу $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ певні кількості пентагідрату тетрахлориду олова (IV) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та хлориду стибію (III) SbCl_3 розчиняли в етиленгліколі ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) при 80°C . Отриманий розчин переносили в керамічну чашку і випаровували його при 120°C на піщаній бані протягом 1 год

30 хв до утворення темно-бурого в'язкого гелю. Надалі гель сушили на повітрі протягом 24 годин при температурі 150°C . Отриманий ксерогель спікали у високотемпературній печі "GERO" (Німеччина) за заданою температурною програмою при обмеженому доступі повітря.

З отриманих наноматеріалів на основі $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ виготовляли адсорбційно-напівпровідникові сенсори за товстоплівковою технологією. З синтезованого матеріалу і 3 %-го водного розчину карбоксиметилцелюлози готували пасту, яку наносили на сенсорні плати. Сенсорна плата являла собою керамічну пластину розміром $2,0 \times 2,0 \times 0,3$ мм, на якій знаходились з одного боку два вимірювальні контакти, а з іншої – нагрівач у вигляді меандру. Після нанесення пасти сенсорні плати висушували протягом 1 години на повітрі та 1 години в сушильній шафі при 90°C . Введення до матеріалу добавок церію проводили методом просочування його солянокислими ($0,02$ н HCl) розчинами CeCl_3 певної концентрації. Після цього сенсори сушили 30 хв на повітрі, 30 хв при 90°C та потім охолоджували на повітрі. Після цього сенсори спікали у високотемпературній печі у режимі термопрограмованого режиму до 620°C .

Електричні контакти виготовлених сенсорів розпаювали в цоколі і для визначення характеристик сенсорів їх підключали до вимірювального стенду [12]. Мірою чутливості (Y) було обрано відношення величини електричного опору сенсора у повітрі (R_0) до величини електричного опору сенсора у присутності 40 ppm водню у повітрі (R_{H_2}): $Y = R_0/R_{\text{H}_2}$. Мірою температури сенсора була величина потужності, що споживає нагрівач сенсора (N).

Дериватографічне дослідження зразків проводили на дериватографі Q-1500D системи Паулік Ф., Паулік Д. і Ердей А. (MOM, Угорщина).

Інфрачервоні спектри зразків записували на спектрометрі Perkin-Elmer BX (США). Для вимірювання ІЧ-спектрів зразки готували, змішуючи матеріал з порошком KBr, після чого їх пресували у вигляді таблеток під тиском $P = 150$ Н/м².

Вивчення фазового складу зразків проводили на рентгенівському дифрактометрі Bruker D8 Advance (Bruker, Німеччина) з випромінюванням CuK_α . Аналіз рентгенограм матеріалу $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ проводили за положенням дифракційних піків та значеннями міжплоскостинних відстаней, які розраховували за рівнянням Вульфа-Брега.

Вивчення морфології зразків досліджували на трансмісійному електронному мікроскопі "SELMІ ПЗМ-125К" (BAT "SELMІ", Україна) при прискорюючій напрузі 100 кВ.

Результати та їх обговорення. Методом РФА встановлено, що на рентгенограмі матеріалів

$\text{CeO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ присутні лише рефлекси, що відповідають тетрагональній модифікації діоксиду олова SnO_2 – каситериту ($a=0,4738$ нм, $c=0,3188$ нм, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). Очевидно, що фаза оксиду стибію не була виявлена через дуже малий вміст останнього ($w(\text{Sb}_2\text{O}_5)=0,39$ мас. %) в матеріалі, що є нижчим, ніж межа чутливості методу рентгенофазового аналізу (3–5 мас. %).

Дослідженням морфології отриманого оксидного матеріалу методом TEM показано, що розмір нано-

часточок $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ змінюється від 5 до 23 нм, а їх середній розмір складає 12 нм. Морфологія отриманих зразків $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ практично не змінюється при введенні різних кількостей церію, що пояснюється малим вмістом введених добавок, які суттєво не впливають на загальну морфологію матеріалу $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$. Розподілення за розмірами часточок отриманих наноматеріалів знаходиться в діапазоні від 7 до 25 нм із середнім розміром 14 нм (рис. 1, а, б).

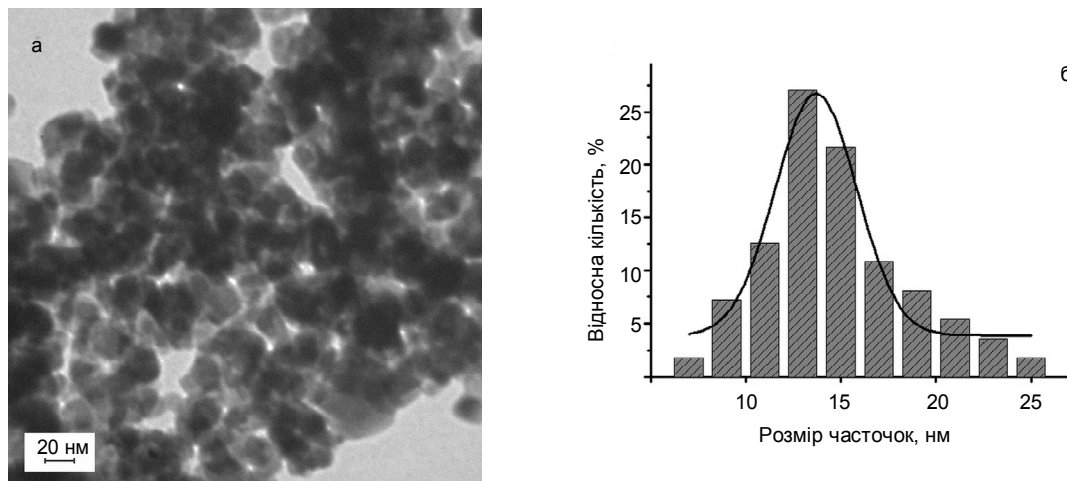


Рис. 1. TEM мікрофотографія $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (а) та гістограма розподілу часточок за розмірами (б).

Дослідженнями зразків методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що дві найбільш інтенсивні смуги поглинання при 537 см^{-1} та 671 см^{-1} відповідають коливанням зв'язків олова з киснем у складі термінального фрагменту Sn-O та місткового фрагменту O-Sn-O [11]. Широка смуга поглинання з максимумом при 3423 см^{-1} відповідає спільному внеску валентних коливань $\nu(\text{OH})$ поверхневих гідроксильних груп та адсорбованої на поверхні води.

З метою оптимізації температурного режиму спікання церійвмісних сенсорів було проведено дериватографічне дослідження розкладу кристалогідрату хлориду церію. Методом ДТА-ДТГ встановлено, що при нагріванні $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ відбувається ступінчасте видалення кристалізаційної води, що супроводжується послідовним утворенням гідрохлоридів церію, оксихлориду церію і оксиду церію CeO_2 (таблиця 1). Слід зазначити, що нагрівання матеріалу в інтервалі температур $620\text{--}700^\circ\text{C}$ практично не супроводжується втра-

тою маси. Схеми перетворень, температурні інтервали, при яких вони відбуваються, та втрати маси, що пов'язані з ними, наведено в таблиці 1.

У випадку формування матеріалів SnO_2 , допованих церієм, для запобігання можливості укрупнення наночастинок сенсорного матеріалу при його високотемпературній обробці, розклад CeCl_3 на поверхні SnO_2 обмежували температурою 620°C .

Дослідження чутливості сенсорів на основі нанорозмірного $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ показало (рис. 2), що добавки церію збільшують чутливість сенсорів до 40 ppm H_2 практично при всіх їх робочих температурах. Залежність чутливості сенсорів до водню при збільшенні потужності нагрівача сенсора проходить через максимум для всіх концентрацій розчину хлориду церію, а для сенсорів без добавки церію величина їх чутливості практично не змінюється при збільшенні температури.

Таблиця 1. Дані ТГ та ДТГ аналізу зразка $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Схема перетворення	Температурний інтервал, $^\circ\text{C}$	T_{max} , $^\circ\text{C}$	Δm , мг/ %	Процеси, що відбуваються
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	80–140	100	8/10,0	$-\text{H}_2\text{O}$
$\text{CeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	140–190	170	22/27,5	$-\text{H}_2\text{O}$, $-\text{HCl}$
$\text{Ce}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	190–290	240	27/33,8	$-\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ce}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})\text{Cl}_2$	360–450	440	34/42,5	$-\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ce}(\text{OH})\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CeOCl}$	450–570	530	40/50,0	$-\text{HCl}$
$\text{CeOCl} \rightarrow \text{CeO}_2$	570–700	610	42/52,5	окиснення

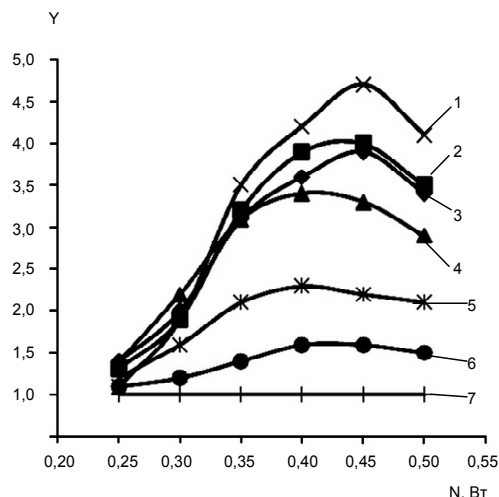


Рис. 2. Залежність чутливості до 40 ppm H_2 від потужності нагрівача для сенсорів на основі матеріалів $CeO_2/SnO_2-Sb_2O_5$, отриманих з розчинів $CeCl_3$ різної концентрації: 1 – $1,0 \cdot 10^{-2}$ М; 2 – $0,6 \cdot 10^{-2}$ М; 3 – $0,4 \cdot 10^{-2}$ М; 4 – $0,8 \cdot 10^{-2}$ М; 5 – $1,4 \cdot 10^{-2}$ М; 6 – $2,0 \cdot 10^{-2}$ М; 7 – без просочування)

Для пояснення отриманих результатів необхідно врахувати, що чутливість напівпровідникових сенсорів на основі оксидів металів визначається каталітичними процесами окиснення, що перебігають на поверхні газочутливого шару сенсора за участю газу, що аналізується [13]. Відомо, що для виявлення активності нанесеного каталізатора (в нашому випадку це наноматеріал $CeO_2/SnO_2-Sb_2O_5$), надзвичайно важливою є наявність границі між частинками нанесеного оксиду і матеріалу-носія [14]. Така межа є місцем зосередження активних центрів, на яких відбувається хемосорбція кисню повітря, наявність якого сприяє перебігу каталітичної реакції [15]. У той же час, на такій границі здійснюється безпосередній контакт частинок каталізатора і напівпровідникового матеріалу, в результаті чого електронні переходи, що виникають в ході каталітичної реакції, впливають на електричну провідність цього матеріалу. Збільшення кількості хемосорбованого кисню на границях між зернами нанесеного компонента і носія за законом діючих мас буде збільшувати швидкість реакції окиснення аналізованого газу. При цьому буде зменшуватися стаціонарна кількість кисню на поверхні та відбуватиметься вивільнення електронів, раніше локалізованих на ньому, і повернення їх в зону провідності носія-напівпровідника. Чим більшу кількість кисню буде "знято" з поверхні напівпровідникового матеріалу, тим менша кількість кисню залишиться на поверхні в стані динамічної рівноваги протікаючої на поверхні каталітичної реакції окиснення аналізованого газу, тим більшою буде чутливість сенсора.

Тому екстремальна залежність чутливості від температури сенсора може бути обумовлена двома причинами. Перша – це зміна кількості хемосорбованого з повітря кисню на поверхні газочутливого шару сенсора із збільшенням температури останнього. Відомо, що при збільшенні температури кількість такого кисню спочатку зростає, а потім, при досягненні температури десорбції кисню з поверхні – зменшується, і це може обумовлювати проходження швидкості реакції окиснення водню, а отже і чутливості сенсорів через максимум від температури [15]. Другою можливою причиною екстремального характеру залежності $Y = f(N)$ може бути каталітична активність CeO_2 , яка може збільшуватись із зростанням температури. В цьому випадку велика швидкість окиснення водню на CeO_2 може перешкоджати потраплянню водню до границь оксиду церію і діоксиду олова, внаслідок чого чутливість сенсорів буде зменшуватись.

Висновки. Дослідження сенсорів на основі нанорозмірного матеріалу $SnO_2-Sb_2O_5$ показало, що введення добавок церію приводить до значного збільшення чутливості сенсорів до 40 ppm водню. Екстремальний характер залежності чутливості сенсорів від температури пояснено з точки зору перебігу гетерогенно-каталітичної реакції окиснення водню на газочутливій поверхні сенсора. Отримані результати свідчать про перспективність використання CeO_2 при створенні адсорбційно-напівпровідникових сенсорів горючих та токсичних газів.

Список використаних джерел

1. Barsan N., Koziej D., Weimar U. Sensor. Actuat. B-Chem., 2007, 121, 18–35.
2. Watson J., Ithokura K., Coles G. S. V. Meas. Sci. Technol., 1993, 4 (7), 711–719.
3. Ray S.C., Karanjai M.K., Dasgupta D. Thin Solid Films, 1997, 307, 221.
4. Yamazoe N., Kurokawa Y., Seiyama T. Sensor. Actuat. B-Chem., 1993, 4, 283–289.
5. Cheong H., Choi J., Kim H.P., Kim J.M., Kim J., Churn G.S. Sensor. Actuat. B-Chem., 1992, 9, 227–231.
6. Cabot A., Arbiol J., Morante J.R. Sensor. Actuat. B-Chem., 2000, 70, 87–100.
7. Patsalas P., Logothetidis S., Sygellou L., Kennou S. Phys. Rev. B, 2003, 68, 035104.
8. Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Y.D. CrystEngComm., 2010, 12, 3531–3533.
9. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E., Dolcetti G. J. Alloy. Compd., 2001, 323–324, 584–591.
10. Ganduglia-Pirovano M.V., Hofmann A., Sauer J. Surf. Sci. Rep., 2007, 62 (6), 219–270.
11. Zhang G., Liu M. J. Mater. Sci., 1999, 34, 3213–3219.
12. Fedorenko G.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P. Rus. J. Phys. Chem. A, 2015, 89 (12), 2259–2262.
13. Yamazoe N., Miura N. Chem. sensor technol., 1992, 4, 19–42.
14. Jaramillo F.Th., Jorgensen K.P., Bonde J., Nielsen J.H., Horch S., Chorkendorff I. Science, 2007, 317, 100.
15. Zhang X.H., Li G.J., Kawi S. Sensor. Actuat. B-Chem., 1999, 60, 64–70.

Надійшла до редколегії 17.01.17

А. Аринархова, асп., anya_korulik@mail.ru,
И. Матушко, канд. хим. наук,
Л. Олексенко, д-р хим. наук,
Н. Максимович, канд. хим. наук,
В. Ручко, вед. инж.,
КНУ имени Тараса Шевченка, Киев

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К H_2 СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ $SnO_2-Sb_2O_5$ С ДОБАВКАМИ ЦЕРИЯ

Исследованы газочувствительные свойства полупроводниковых сенсоров на основе $SnO_2-Sb_2O_5$ с разным содержанием CeO_2 . Установлен экстремальный характер зависимости чувствительности сенсора от мощности его нагревателя. Максимум чувствительности сенсоров отвечает мощности в диапазоне 0,35–0,4 Вт. Сенсоры с наивысшей чувствительностью ($\gamma=6,5$) изготовлены пропиткой наноразмерного $SnO_2-Sb_2O_5$ раствором $CeCl_3$ с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ М.

Ключевые слова: сенсор, наноматериал, диоксид олова, церий, водород.

H. Arinarkhova, PhD-Student, anya_korulik@mail.ru,
I. Matushko, PhD,
L. Oleksenko, Dr. Sci.,
N. Maksymovych, PhD,
V. Ruchko, lead engineer,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SENSITIVITY TO H₂ OF SENSORS BASED ON SnO₂-Sb₂O₅ NANOMATERIALS WITH CERIUM ADDITIVES

Nanosized sensor materials based on SnO₂/Sb₂O₅ were obtained by a sol-gel method using ethylene glycol and sensors on the base of these materials were created. Cerium additives of different concentrations were introduced to the gas sensitive layers of the sensors to increase their sensitivities. Physico-chemical properties of the obtained nanomaterials were studied. Only reflexes which corresponds to tetragonal modification of SnO₂ (cassiterite) were fixed by XRD method. It was established by TEM method that sizes of SnO₂-Sb₂O₅ nanoparticles varied from 5 to 23 nm, and their average size was 12 nm. It was found that the most intense absorption bands at 537 cm⁻¹ and 671 cm⁻¹ in IR-spectrum correspond to vibrations of bonds between tin and oxygen in terminal Sn-O and bridging O-Sn-O fragment.

DTA–DTG analysis of crystalline cerium chloride was carried out to optimize temperature regime of Ce-containing sensors sintering. It was found by DTA–DTG that crystallized water was removed stepwise that was accompanied by sequential formation of cerium hydrochlorides, oxychloride and cerium oxide CeO₂ during a process of CeCl₃·7H₂O heating.

Gas sensitive properties of semiconductor sensors based on SnO₂-Sb₂O₅ nanomaterial with different CeO₂ contents were investigated. Study of sensors based on nanosized SnO₂-Sb₂O₅ showed that the introduction of cerium additives leads to a significant increase in sensors sensitivity to 40 ppm hydrogen. Extremal dependence of the sensor sensitivity on the heater power consumption was established. Maximum of sensitivity corresponds to the sensor heater power consumption in the range of 0.35–0.4 W. The most sensitive sensors ($\gamma=6.5$) were prepared by impregnation of the nanosized SnO₂-Sb₂O₅ material with solution of CeCl₃ with a concentration $1.0 \cdot 10^{-2}$ M. Extremal dependence of the sensors sensitivity on temperature was explained in terms of proceeding of heterogeneous catalytic H₂ oxidation on the sensor gas-sensitive surface.

Key words: sensor, nanomaterial, tin dioxide, cerium, hydrogen.

УДК 544.47:544.344+546.73+546.74+546.264-31

О. Іщенко, д-р хім. наук,
М. Жлуденко, асп.,
О. Бєда, канд. хім. наук,
А. Дяченко, канд. хім. наук, dyachenko-alla@yandex.ru,
С. Гайдай, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ Co-Ni/Al₂O₃ СИСТЕМ НА ЇХ КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ У РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO₂

Досліджено залежність активності нанесених на Al₂O₃ Co-Ni-каталізаторів, що були синтезовані різними способами, у реакції метанування CO₂. Найвищу активність показали каталізатори, отримані методом розкладання нітратів. Зразки зі збагаченою кобальтом активною фазою: Co₆₀Ni₄₀, Co₈₀Ni₂₀ та Co₁₀₀ перетворюють CO₂ на 100 % до CH₄ за температури нижче 300°C. ТД аналіз стану поверхні активного Co₈₀Ni₂₀/Al₂O₃ зразка, одержаного нітратним способом, показує, що перебіг реакції метанування відбувається через утворення проміжної СНО сполуки.*

Ключові слова: реакція метанування CO₂, каталітична активність, Co-Ni/Al₂O₃ каталізатори, розкладання нітратів.

Вступ. Сучасні і майбутні масштаби енергоспоживання ставлять складні завдання в галузі виявлення, підготовки і використання енергетичних ресурсів. Основою енергетики у найближчій перспективі залишаються ресурси органічного палива, що видобувається з корисних копалин, незважаючи на зростаючу роль атомної енергетики і відновлюваних джерел енергії. Це негативно впливає на навколишнє середовище внаслідок збільшення концентрації CO₂. Спровокований людством середньорічний приріст кількості CO₂ в атмосфері в 2,2 % реєструється, починаючи з 1850 року.

Цікавою і привабливою альтернативою є перетворення двоокису вуглецю в додатковий вид палива – штучно генерований газ метан. Фактично вирішуються дві проблеми: екологічна – з видалення вуглекислого газу і енергетична – по генерації газу метану [1].

Велика частина робіт спрямована на використання традиційних каталізаторів процесу Фішера-Тропша, призначених для конверсії СО. Системи на основі Fe на даний момент здаються найбільш успішними завдяки активності деяких форм заліза, які полегшують утворення СО, що в подальшому приводить до синтезу вуглеводнів [2]. З іншого боку, присутність кобальту як каталізатора значно збільшує вихід складних вуглеводнів. Однак, такі каталізатори гірше проявляють себе на перших етапах гідрогенування CO₂. Крім того, зі збільшенням кількості вуглекислого газу в потоці СО/CO₂/H₂, спостерігається сильний зсув селективності до простих продуктів відновлення, таких як метан [3].

Каталізатори на основі нікелю – одні з найбільш широко використовуваних. Метал є відносно дешевим, показує високу активність при значній площі активної фази і проявляє найкращу селективність по відношенню до метану серед усіх традиційних матеріалів [4–6].

Також, велика частина робіт цієї області присвячена використанню Al₂O₃ як носія. Al₂O₃ надає каталізатору високу механічну і термічну стабільність. Здатність адсорбувати CO₂ позитивно впливає на швидкість реакції. Крім того, взаємодія активної фази Ni з цим носієм є досить сильною, можливе утворення алюмінатів нікелю, що значно зменшує карбонізацію металу в процесі каталізу і, як наслідок, збільшує потужність пласта активної фази [7–9].

Однак, залишається недослідженою значна частина потенційно ефективних комбінацій активної фази, промотора і носія. Метою роботи стало дослідження залежності активності і селективності нанесених каталізаторів на основі перехідних металів Ni та Co, від методу отримання.

Експериментальна частина. Синтез каталізаторів. Для дослідження залежності властивостей каталізаторів від методу їх одержання було викорис-

тано кілька експериментальних методик. Кількість активної фази становить 5 мас. % для серій одержаних за першими двома методиками, і 20 мас. % для третьої серії зразків (для компенсації ефекту спікання частинок при розкладанні нітратів металів) [10]. Кожна серія містить по 5 зразків з вмістом нікелю 0, 20, 40, 80, 100 % мас. відносно активної фази. Al₂O₃ використовувався як носій (розмір часток 75–100 μm, площа питомої поверхні 50 м²/г).

1. Реакція в емульсії. Частинки металів одержували в результаті реакції між емульсіями. Для утворення емульсії відновника до розчину ЦТАБ (цетилтриметиламонію бромід) в толуолі при інтенсивному перемішуванні додавали водний розчин гідразину (до pH=13, при необхідності доводили розчином аміаку). Аналогічним чином одержували емульсію солей Co і Ni в розрахованому співвідношенні. Одержані розчини змішували, додавали задану кількість Al₂O₃ і утримували при температурі 70°C близько 1 години. Колір розчину поступово змінювався на чорний. Для осадження металів додавали надлишок етанолу і кілька разів промивали дистильованою водою.

2. Розкладання суміші цитратів металів. До 15 г суміші порошків металів у заданому співвідношенні додавали водний розчин цитратної кислоти (50 г, 0,26 моль). Реакційну суміш кип'ятили зі зворотним холодильником до утворення прозорого гомогенного розчину (близько 5 годин). Упарювали до сухого залишку і додавали надлишок етанолу. Осад фільтрували і перекристалізовували з етанолу. Водним розчином цитратів просочували задану кількість Al₂O₃ і термічно розкладали при температурі 215°C в атмосфері аргону з отриманням частинок металу.

3. Розкладання суміші нітратів металів. Розрахованими кількостями розчинів нітратів металів просочували Al₂O₃ і термічно розкладали при температурі 350°C в атмосфері аргону. Отримані оксиди металів відновлювали в газовій суміші 50 об. % H₂, 50 об. % He при атмосферному тиску протягом 2 годин при тій же температурі.

Дослідження каталізаторів. Каталітична активність зразків досліджувалася в проточному реакторі при наступних умовах: склад газової суміші – 2 об. % CO₂, 55 об. % H₂, 43 об. % He; загальний потік 0,1 л/хв; наважка зразка 1 г. Склад газової суміші встановлювався хроматографічно з використанням детектора за теплопровідністю (хроматограф Shimadzu GC 2014).

Дослідження морфології та складу поверхні зразка проводилося за допомогою скануючого електронного мікроскопа PEMMA-102-2.

Хімічний аналіз наданих зразків проведено методом EDS мікрорентгеноспектрального аналізу CEM PEMMA-102-2, кількісні розрахунки хімічного складу виконано за стандартною методикою ZAF корекції.

Кількість і типи вуглецевих інтермедіатів аналізувалися методом програмованої термодесорбції. Швидкість нагріву зразка становила $14^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Вимірювання температури відбувалося за допомогою термopар, яка перебувала у щільному контакті з кюветою. Виконання лінійного закону нагріву забезпечувалося програмованим терморегулятором РИФ-101. Для реєстрації десорбованих з поверхні каталізаторів частинок використовували однополярний квадрупольний мас-спектрометр MX7304A, метод іонізації - електронна.

Рентгено-фазовий аналіз проводився на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням фільтрованого $\text{CuK}\alpha$ випромінювання. Обробка дифракційних спектрів: фазовий аналіз здійснювався методом повнопрофільного аналізу з використанням безкоштовних баз дифракційних даних. Визначення параметрів елементарних комірок фаз проводилося за методом найменших квадратів за допомогою безкоштовного програмного забезпечення UnitCell.

Дослідження каталітичної активності. Зразок каталізатора завантажувався в проточний трубчастий реактор (внутрішній діаметр 8 мм), маншон (діаметр 1 мм) встановлювався впритул до наважки каталізатора і містив термopару за якою відстежувалася температу-

ра. Реактор поміщався в електрорезистивну піч з програмованим контролером, за допомогою яких досягалась і утримувалася задана температура. Зразок припрацьовувався у реакційній суміші шляхом поступового підвищення температури до 450°C протягом 3 годин. Поділ газової суміші на компоненти відбувався на хроматографічній колонці довжиною 1 м, внутрішнім діаметром 3 мм, адсорбент – молекулярні сита.

Для подальшого ТПД-МС (термопрограмована десорбція з мас-спектрометричним аналізом) дослідження зразки відразу після проведення каталітичного експерименту і охолодження в реакційній суміші до кімнатної температури переносились до кварцевої кювети, яка вакуумувалась до 10^{-4} – 10^{-5} Па. Обсяг реактора відповідає тій кількості каталізатора, яка, з одного боку, є оптимальною для чутливості реєстраційної системи, і, з іншого боку, є мінімальною для того, щоб виключити реадсорбцію.

Результати та обговорення. На рисунках 1 та 2 представлені залежності виходів метану і СО від температури для зразків каталізаторів отриманих різними способами. Для всіх зразків підвищення температури відбувалося лінійно до моменту реєстрації виходу метану близького до 100 % або до температури 425°C для уникнення спікання частинок. За міру активності каталізатора приймалася температура 100 % виходу метану. На рис. 1 наведено залежності виходів метану від температури для систем, отриманих різними методами.

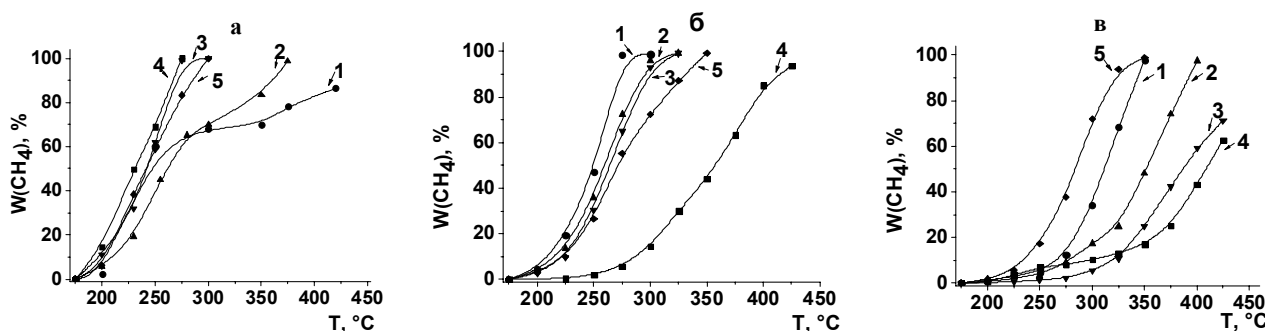


Рис. 1. Залежності виходу метану від температури для зразків отриманих методом: розкладання нітратів (а), розкладання цитратів (б), відновлення в емульсії (в): 1 - Ni_{100} , 2 - $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$, 3 - $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, 4 - $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, 5 - Co_{100}

З рис. 1,а можна побачити, що зразки 3, 4 та 5 мають різкий підйом в області низьких температур і приблизно однакову температуру 100 % перетворення на метан (близько 300°C), у той час як зразки з високою концентрацією нікелю (криві 1, 2) досягаючи 50 % виходу, виходять на пологую полицю в області високих температур. Найактивнішим у цій серії виявився зразок з вмістом нікелю 20 % (крива 4), найменш активний – індивідуальний нікель (крива 1), для якого не було досягнуто повного перетворення на метан навіть при 425°C . Треба відмітити, що зі зменшенням концентрації нікелю у зразках їх активність зростає.

Протилежна картина спостерігається у каталізаторів, отриманих розкладанням цитратів (рис. 1,б). Зразок із вмістом нікелю 20 % (крива 4) показав найменшу активність. Для нього спостерігається полого крива з поступовим рівномірним зростанням кількості метану. Інші зразки цієї серії мають приблизно однакову активність. Для усіх кривих характерний доволі різкий підйом, 100 % вихід метану спостерігається близько 325°C , що трохи вище ніж для першої серії. В цілому зі зменшенням концентрації нікелю активність зразків падає.

Для каталізаторів одержаних методом відновлення в емульсії (рис. 1,в) характерні пологі криві зі значними виходами метану лише в області високих температур. Зразки, що містять індивідуальні метали (криві 1 та 5) є найбільш активними, хоча температури 100 % перетворення дещо вищі, ніж у зразків отриманих іншими методами. Зразок з вмістом нікелю 80 % показує повне перетворення вуглекислого газу на метан лише за температури близько 400°C . Інші зразки з проміжними концентраціями металів (криві 3 та 4) проявляють значно нижчу активність. Для них не вдалось досягти навіть 80 % перетворення на метан.

В цілому варто зазначити, що для нітратної серії спостерігаються вищі виходи метану за нижчих температур, у той час як каталізатори отримані методом відновлення в емульсії показують найгірші результати (за низьких температур наявні лише слідові кількості метану).

На рис. 2 представлені залежності виходів СО від температури для систем одержаних різними методами.

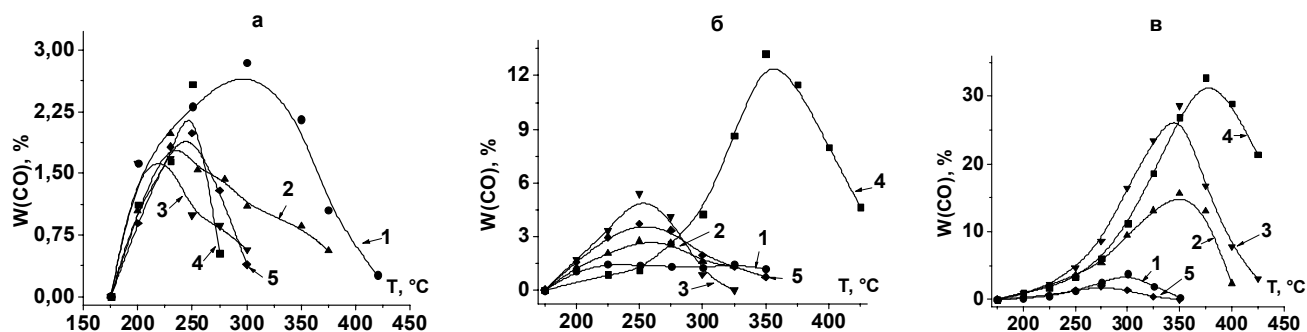


Рис. 2. Залежності виходу CO (у % від поданого у реакційну суміш CO_2) від температури для зразків одержаних методом: розкладання нітратів (а), розкладання цитратів (б), відновлення в емульсії (в): 1 - Ni_{100} , 2 - $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$, 3 - $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, 4 - $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, 5 - Co_{100}

Для всіх серій характерна крива CO, яка зі зростанням температури спускається майже до нуля. Цей факт може свідчити про те, що для таких каталізаторів лімітуючою стадією процесу метанування є дисоціація молекули CO_2 . Саме тому з ростом температури значно зростають виходи метану з одночасним зменшенням виходів CO.

Для нітратної серії (рис. 2,а) спостерігається відносно невеликий вихід оксиду карбону (близько 2–3 %). Найбільшу кількість CO показує індивідуальний нікель (крива 1). Для нього видно широкий пік з максимумом при 300°C. Утворення CO припиняється лише в області високих температур, проте навіть при 425°C повністю не зникає. Для інших зразків цієї серії криві виходу оксиду вуглецю значно вужчі та мають максимуми при значно нижчих температурах. Найменшу кількість CO показує зразок із вмістом нікелю 40 % (крива 3). Для нього ж спостерігається і найнижча температура піку (біля 225°C).

Для каталізаторів синтезованих за методом розкладання цитратів (рис. 2, б) характерна дещо більша кількість утвореного CO (близько 3–5 %), окрім зразка 4 (близько 12 %). Для зразків 1,2,3,5 спостерігаються пологі криві з максимумами біля 250°C. Для зразка 4 цей максимум зсунутий в область високих температур (біля 350°C).

Для зразків 2–4 із серії одержаних відновленням в емульсії (рис. 2, в) кількість оксиду вуглецю є значною (10–30 %) і піки розташовані в області 350–400°C. Для індивідуальних металів (зразки 1, 5) криві виходу дуже пологі з незначними максимумами при середніх температурах.

В загальному залежність виходу CO "протилежна" залежності виходу метану. Для зразків з найбільшими кількостями метану характерні малі кількості оксиду вуглецю, і навпаки.

Таким чином, найвищу активність показали каталізатори, отримані розкладанням нітратів. Зразки, актив-

на фаза яких збагачена кобальтом: $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ та Co_{100} ; перетворюють CO_2 на 100 % до CH_4 до 300°C. Для цих зразків було зареєстровано термодесорбційні (ТД) спектри. На рис. 3 наведено характерні для цієї групи каталізаторів ТД спектри для зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$. Як видно з наведених даних (рис.3,а), вода ($m/z=18$) десорбується при 100°C (фізично адсорбована), в інтервалі 250–450°C – слабо зв'язана форма води та 500–600°C – міцно зв'язана форма.

CO_2 ($m/z = 44$) десорбується у наступних формах: інтенсивний пік при температурі максимуму десорбції (T_m) 100°C (фізично адсорбована форма), $T_m = 180$, 450°C та в інтервалі 600–700°C. Слабкий пік CO ($m/z = 28$) зафіксовано при $T_m = 100^\circ\text{C}$, що відповідає уламковому іону від CO_2 . При $T_m = 450^\circ\text{C}$ спостерігаємо десорбцію міцно адсорбованого монооксида карбону як і у випадку з діоксидом вуглецю. Пік при 450°C яскраво виражений і слід зауважити, інтенсивність спектру вища ніж у спектра діоксиду карбону. На всіх зразках, отриманих методом розкладання нітратів, на ТД-спектрах спостерігалися уламкові йони від CH_4 - CH_3^+ ($m/z = 15$) (рис. 3,б), а також $m/z = 29$. Можемо стверджувати, що це форміл (COH), а не етил (C_2H_5), так як в спектрі відсутні йони з $m/z=26$ та $m/z=27$. Всі три $m/z=15$, $m/z=16$, $m/z=29$ піки повторюють форму один одного. $m/z = 16$ може, також, відповідати іону кисню (уламковий від CO або CO_2), і крива, скоріш за все, є сумарною; а $m/z = 15$ є характерним для CH_3 , оскільки інших іонів з такою масою не очікується.

Також з поверхні всіх зразків, одержаних методом розкладання нітратів, на ТД-спектрах спостерігалася десорбція CH_4 ($m/z=16$), CH_3^+ ($m/z=15$) та CHO^+ ($m/z=29$) при високих температурах в інтервалі 400–500°C. Всі три піки з $m/z=15$, $m/z=16$, $m/z=29$ є близькими за формою та температурами десорбції.

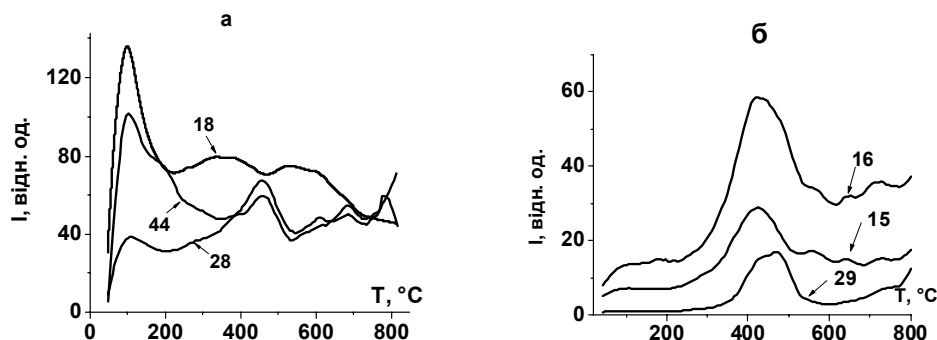


Рис. 3. ТД спектри з поверхні зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$: а – CO ($m/z = 28$), CO_2 ($m/z = 44$) та H_2O ($m/z = 18$); б – CH_4 ($m/z=16$), CH_3^+ ($m/z=15$), CHO^+ ($m/z=29$)

Отримані експериментальні дані дають можливість застосувати до Co-Ni, нанесених на Al_2O_3 каталізаторів запропонований у [11] механізм перебігу реакції через утворення CHO^* проміжної сполуки.

Найактивніший зразок $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ після каталізу досліджувався методом СЕМ. На мікрофотографії (рис. 4) відображені частинки з широким розподілом за розміром (від 10 до 100 мкм). Середній розмір близько 30 мкм. Часточки мають виступи, складну будову поверхні.

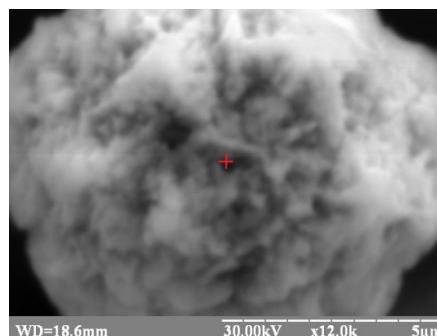
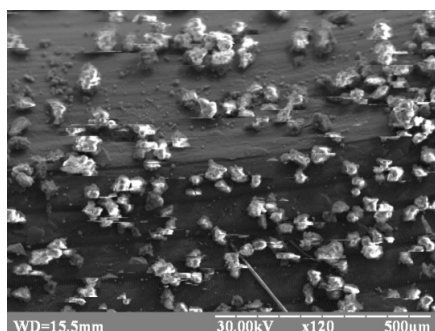


Рис. 4. Мікрофотографія зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$

Збільшений вигляд фотографії (рис. 4,б) ілюструє складну топологію частинки. Частинка розміром 40 мкм має нерівномірну поверхню, заглиблення, порожнини.

Дані ЕДС аналізу зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ приведені у таблиці. Одержані результати показали, що на поверхні знаходяться 30 % активної маси, а співвідношення між кобальтом і нікелем становить 78 % Co – 22 % Ni, що практично співпадає з розрахунковими.

Таблиця. ЕДС аналіз отриманого зразка

Вміст елементів, мас. %			
Al	O	Co	Ni
53,7	19,7	20,7	5,9

Рентгенофазовий аналіз зразків $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показав наявність у зразку фаз носія: корунду Al_2O_3 , домішок боеміту $\text{AlO}(\text{OH})$ та кубічного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рефлекси від останнього є широкими, що свідчить про малий розмір кристалітів та може свідчити про формування його в процесі приготування зразку), фази шпінелі (Co_3O_4 або із частковим заміщенням кобальту на нікель) та кубічної ГЦК-фази металу (нікель, кобальт або їх сплав). При цьому рефлекси від шпінелі є широкими і малоінтенсивними, що свідчить про її нанорозмірність, а рефлекси від металу – вузькими та інтенсивними, що свідчить про великий розмір кристалітів металу. Можна припустити, що високодисперсна шпінель утворюється при розкладі нітратних прекурсорів, а метал утворюється відновленням шпінелі із паралельним спіканням наночастинок.

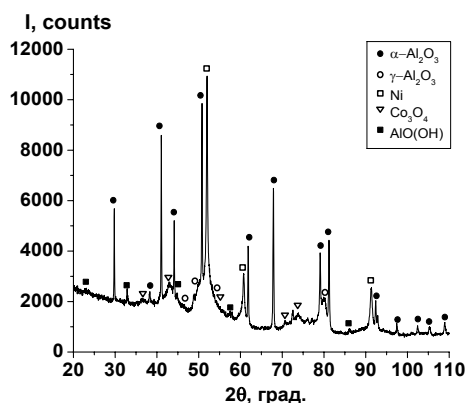


Рис. 5. Рентгенограма зразка $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, одержаного методом розкладання нітратів

Висновки. Досліджено каталітичну активність Co-Ni/ Al_2O_3 систем синтезованих різними способами: розкладанням нітратів, розкладанням цитратів та відновлення в емульсії, у реакції метанування CO_2 . Показано, що високу активність проявили каталізатори одержані розкладанням нітратів. При цьому зразки збагачені кобальтом, $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ та Co_{100} , перетворюють CO_2 до CH_4 на 100 % за температури нижче 300°C . Дані ТД досліджень дають змогу припустити, що процес метанування на зразках даної серії перебігає за механізмом, який передбачає утворення проміжних сполук типу CHO^* .

Список використаних джерел

1. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Chem. Soc. Rev., 2011, 40 (7), 3703–3727.
2. Tihay F., Roger A.C., Pourroy G., Kiennemann A. Energ. Fuel., 2002, 16 (5), 1271–1276.
3. Bezemer G. L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (12), 3956–3964.
4. Zhao Y., Zhang Z., Zhao X., Hao R., Chem. Eng. J., 2016, 297, 11–18.
5. Feyzi M., Babakhanian A., Gholivand M. B. Korean J. Chem. Eng., 2014, 31 (1), 37–44.
6. Carencu S., Wu C.-H., Shavorskiy A., Alayoglu S., Somorjai G.A., Blum H. Small, 2015, 11 (25), 3045–3053.
7. Habazaki H., Yamasakia M., Zhanga B.P., Kawashimaa A. Appl. Catal. A-Gen., 1998, 172 (1), 131–140.
8. Kester K.B., Zagli E., Falconer J.L. Appl. Catal., 1986, 22 (2), 311–319.
9. Razzaq R., Zhu H., Jiang L., Muhammad U. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52 (6), 2247–2256.
10. Nifantiev K., Byeda O., Ischenko E., Mischanchuk A. Visnyk Kyivs'koho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia, 2014, 1(50), 64–66.
11. Fisher I. A., Bell A. T. J. Catal., 1996, 162, 54–65.

Надійшла до редколегії 16.01.17

Е. Ищенко, д-р хим. наук,
Н. Жлуденко, асп.,
А. Беда, канд. хим. наук,
А. Дяченко, канд. хим. наук, dyachenko-alla@yandex.ru,
С. Гайдай, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ Co-Ni/Al₂O₃ СИСТЕМ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ МЕТАНИРОВАНИЯ CO₂

Исследована зависимость активности нанесенных на Al₂O₃ Co-Ni-систем, синтезированных различными способами, в реакции метанирования CO₂. Самую высокую активность демонстрируют катализаторы, полученные разложением нитратов. Образцы, активная фаза которых обогащена кобальтом — Co₆₀Ni₄₀, Co₈₀Ni₂₀ и Co₁₀₀, превращают CO₂ на 100 % до CH₄ при температуре ниже 300°C. Термодесорбционный анализ состояния поверхности активного Co₈₀Ni₂₀/Al₂O₃ образца, полученного нитратным способом, показывает, что протекание реакции метанирования происходит через образование промежуточного соединения CHO.*

Ключевые слова: реакция метанирования CO₂, каталитическая активность, Co-Ni/Al₂O₃ катализаторы, разложение нитратов.

O. Ishchenko, Dr Sci,
N. Zludenko, PhD-Student,
A. Byeda, PhD,
A. Dyachenko, PhD, dyachenko-alla@yandex.ru,
S. Gaidai, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

THE INFLUENCE OF CO-NI/AL₂O₃ SYSTEMS SYNTHESIS METHOD ON THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF CO₂ METHANATION

The series of Co-Ni catalysts supported onto Al₂O₃ was synthesized by different methods: nitrate decomposition, citrate decomposition and reduction in the emulsion. All catalysts were tested in the reaction of CO₂ methanation. The highest catalytic activity was obtained from the samples of nitrate decomposition series. Co-enriched samples (Co₆₀Ni₄₀, Co₈₀Ni₂₀, Co₁₀₀) from this series showed 100 % of CO₂ conversion at the lower temperature (300°C) compared to other series. Desorption of CH₄ (m/z = 16), CH₃ (m/z = 15) and COH* (m/z = 29) particles from the surface of active samples at the high temperature (400–500 °C) was registered with the method of TPD MS. Possibly, the mechanism of CO₂ methanation includes the formation of intermediate CHO* compound. A complicate surface structure of Co₈₀Ni₂₀/Al₂O₃ sample with the high catalytic activity was demonstrated by the scan electronic microscopy. The size range of particles was 10-100 μm and the middle size was 30 μm. XRD analysis of Co₈₀Ni₂₀/Al₂O₃ and Co₆₀Ni₄₀/Al₂O₃ samples showed the presence of carrier phase: corundum (Al₂O₃), boehmite AlO(OH), cubic γ-Al₂O₃. Also phases of spinel (Co₃O₄) and cubic phase of metal (Co, Ni or their alloy) were identified. Reflections of spinel are wide and low indicating their nanosize. Reflections of metal are narrow and intensive, indicating the large size of metal crystal.*

Key words: CO₂ methanation, catalytic activity, Co-Ni/Al₂O₃ catalysts, nitrate decomposition.

УДК 541.11

Н. Головата, канд. хім. наук, golovatanataliya@gmail.com,
 Н. Котова, канд. хім. наук,
 Н. Усенко, канд. хім. наук,
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗПЛАВІВ В СИСТЕМАХ Cu–Lu ТА Fe–Lu

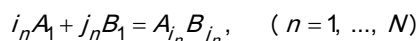
На основі отриманих нами раніше експериментальних даних з ентальпії змішування для рідких сплавів систем Cu–Lu та Fe–Lu було здійснено розрахунок широкого спектру термодинамічних властивостей відповідних розплавів з використанням моделі ідеального асоційованого розчину (MIAP). Отримані за MIAP значення енергій Гіббса ΔG та ΔG^{ex} для рідких сплавів систем Cu–Lu та Fe–Lu можуть бути використані при розрахунках термодинамічних властивостей багатокомпонентних систем, що містять Fe (Cu) та Lu. Показано, що MIAP є ефективним інструментом моделювання термодинамічних властивостей розплавів, які характеризуються помітними від'ємними відхиленнями від ідеальної поведінки, пов'язаними із значною взаємодією компонентів в рідкому стані. Отримані достатньо великі значення мольних часток асоціатів свідчать про те, що розплави досліджених систем характеризуються існуванням ближнього впорядкування за типом хімічної сполуки.

Ключові слова: ферум, купрум, лютетій, термодинамічні властивості розплавів, модель ідеального асоційованого розчину.

Вступ. Сплави на основі подвійних систем 3d-металів з РЗМ привертають увагу дослідників завдяки ряду важливих у технологічному плані властивостей, таких як їх здатність поглинати водень, особливі магнітні властивості тощо. Проблеми отримання надійних значень термодинамічних властивостей таких сплавів являють інтерес у зв'язку з моделюванням діаграм стану багатокомпонентних систем на основі відповідних бінарних складових. Отримання модельних оцінок для повного спектру термодинамічних властивостей бінарних систем на основі обмежених експериментальних даних має в цьому аспекті важливе значення, особливо для рідкого стану у зв'язку з очевидними труднощами безпосереднього дослідження металічних систем при високих температурах.

Нещодавно нами було застосовано метод оточеного атому до моделювання термодинамічних властивостей ряду бінарних систем заліза з РЗМ [1]. Виконане моделювання показало, що при застосуванні теорії оточеного атому теоретично розраховані та експериментальні значення ентальпії змішування (ΔH) добре збігаються при незначних відхиленнях рідкого розчину від ідеальності. Для систем зі значним відхиленням від ідеальності, що до того ж характеризуються зсувом максимуму кривої інтегральної ентальпії в бік, збагачений одним з компонентів, збіг теоретично розрахованих за моделлю оточеного атома та експериментальних результатів вже гірший. В той же час, зсув максимуму ΔH в бік, де на діаграмі стану спостерігається утворення інтерметалічних сполук, є ознакою утворення асоціатів відповідного складу в розчині. Тож, для таких систем для моделювання термодинамічних властивостей доцільно використовувати модель ідеального асоційованого розчину.

Об'єкти та методи дослідження. В даній роботі оцінка термодинамічних властивостей за допомогою моделі ідеального асоційованого розчину (MIAP) зроблена для двох систем, для яких раніше були отримані експериментальні значення ентальпії змішування в усьому інтервалі концентрацій, а саме для систем Cu–Lu та Fe–Lu. Модель ідеального асоційованого розчину пов'язує від'ємні відхилення термодинамічних властивостей розплавів від властивостей ідеального розчину з утворенням у ньому асоціатів різнойменних атомів $A_i B_j$ [2]. При цьому розчин A–B розглядають як суміш мономерів A_1 , B_1 і асоціатів $A_i B_j$, що утворюються з них. Рівноважний склад такого розчину характеризується перебігом N реакцій



і може бути знайдений розв'язуванням системи з N рівнянь, складених за законом діючих мас:

$$K_n = \frac{x_n}{x_{A_1}^{i_n} x_{B_1}^{j_n}}$$

де K_n – константа рівноваги реакції утворення n -ого асоціату; x_n – мольна частка (активність) n -ого асоціату; $x_{A_1}^{i_n}$, $x_{B_1}^{j_n}$ – мольні частки (активності) мономерів у розплаві.

Температурна залежність константи рівноваги відповідної реакції асоціації зв'язана з термодинамічними характеристиками асоціатів

$$K_n = e^{\frac{\Delta S_n}{R}} e^{-\frac{\Delta H_n}{RT}}$$

де ΔS_n – ентропія утворення n -ого асоціату; ΔH_n – ентальпія утворення n -ого асоціату; R – універсальна газова стала; T – температура.

Параметрами MIAP є число і склад асоціатів, а також ентальпії та ентропії їх утворення. На початку моделювання задається набір асоціатів та вихідні значення ентальпії їх утворення. Як правило, при цьому керуються виглядом діаграми стану відповідної системи, а також характером концентраційних залежностей термодинамічних властивостей. В першу чергу для моделювання беруть ті асоціати, склад яких відповідає (або близький) найбільш стійким сполукам, які плавляться конгруентно згідно з діаграмою стану системи. Вихідні значення ентальпії утворення асоціатів приймають рівними ентальпіям утворення відповідних сполук за кімнатних температур.

Таким чином, в MIAP при використанні N видів асоціатів та експериментальних даних по інтегральним ентальпіям змішування отримуємо систему $N + 4$ нелінійних рівнянь, де невідомими параметрами є ентальпії та ентропії утворення асоціатів, а також мольні частки асоціатів та мономерів.

Ці параметри знаходять за допомогою ітераційної процедури опису експериментальних даних. Чисельним критерієм опису є сума квадратів нев'язок між розрахованими згідно з (1) модельними та експериментальними значеннями ΔH .

$$\Delta H = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta H_n \cdot x_n}{1 + \sum_{n=1}^N (i_n + j_n - 1) \cdot x_n} \quad (1)$$

Ентальпії змішування в системі Cu–Lu були досліджені нами раніше в роботі [3] в усьому концентраційно-

му інтервалі при температурі 1947 К. Крім того, в роботі [4] були визначені активності компонентів рідких розплавів Cu–Lu в широкому інтервалі складів при температурі 1623 К. Фазова діаграма системи Cu–Lu характеризується наявністю трьох сполук, що плавляться конгруентно: CuLu, Cu₂Lu та Cu₅Lu [5]. Отже, базуючись на наявних експериментальних даних, було проведено моделювання термодинамічних властивостей системи Cu–Lu з використанням різних наборів асоціатів з наведеного переліку. Моделювання показало, що найкраще узгодження з експериментом спостерігається, якщо припустити існування в розплавах Cu–Lu двох типів асоціатів складу CuLu та Cu₂Lu. На рис. 1 порівнюються експериментальна та розрахована за MIAP криві ΔH , які практично співпадають одна з одною за такого набору асоціатів.

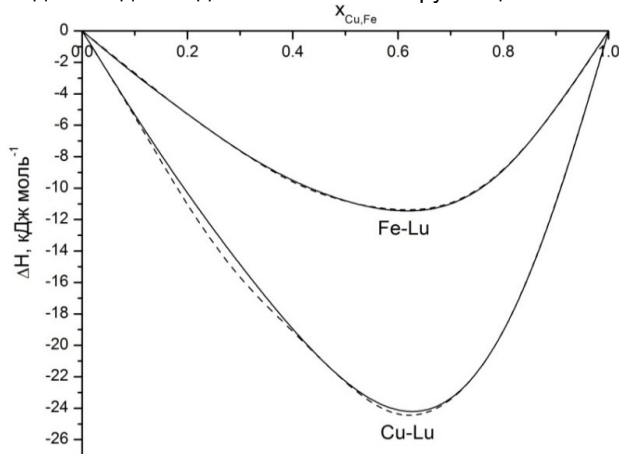


Рис. 1. Концентраційні залежності експериментальних (—) та розрахованих за MIAP (---) ентальпій змішування розплавів подвійних систем Cu(Fe)–Lu

На рис. 2 представлені криві активностей компонентів та відповідних асоціатів у рідких сплавах системи Cu–Lu.

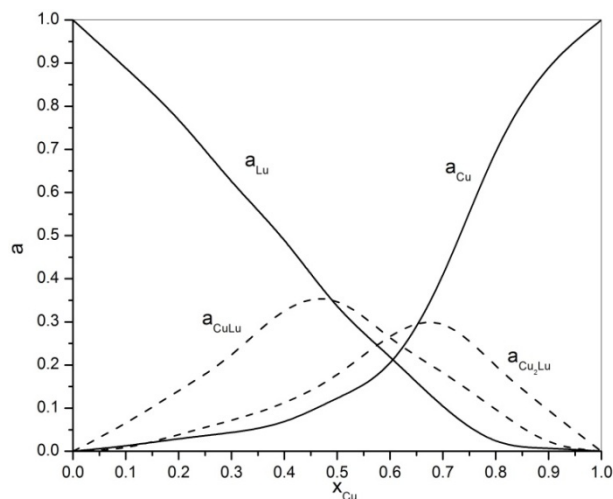


Рис. 2. Активності компонентів та відповідних асоціатів в рідких сплавах системи Cu–Lu

Додатковим підтвердженням правильності вибору складу асоціатів є відмінне узгодження (див. рис. 3) між розрахованими з активностей значеннями надлишкової вільної енергії змішування ΔG^{ex} та даними по ΔG^{ex} , визначеними в роботі [4] з використанням інформації, отриманої з діаграми стану Cu–Lu. Це є додатковим підтвердженням об'єктивності опису властивостей даної системи за MIAP з використанням даного набору асоціатів.

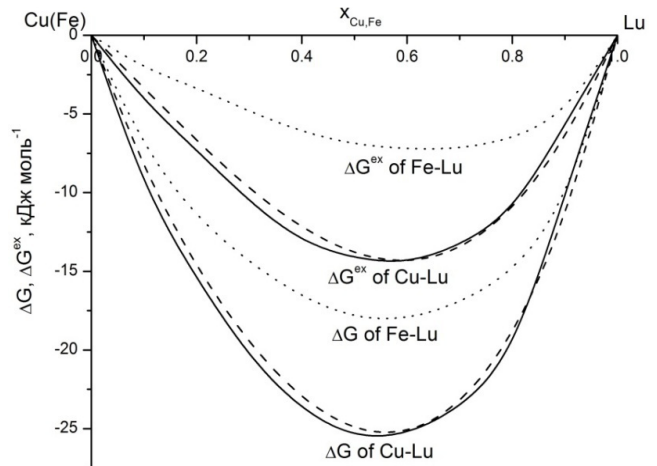


Рис. 3. Концентраційні залежності вільної (ΔG) та надлишкової вільної (ΔG^{ex}) енергії змішування для розплавів систем: Cu–Lu – дані [4] (---), розрахунок за MIAP (—); Fe–Lu – розрахунок за MIAP (···)

Що стосується системи Fe–Lu, то для неї відома фазова діаграма [6], на якій присутні такі інтерметалічні сполуки як Fe₂Lu, що плавиться конгруентно, та ще три з більшим вмістом Fe, в тому числі Fe₃Lu, що розкладаються за перитектичними реакціями. З іншої термодинамічної інформації відомі тільки визначені нами раніше при температурі 1950 К концентраційні залежності ентальпій змішування [7].

Для системи Fe–Lu в даній роботі нами були проведені розрахунки за MIAP, які показали, що адекватне узгодження з експериментом для інтегральної ентальпії відбувається, якщо взяти до розгляду асоціати складу FeLu та Fe₂Lu. Порівняння теоретично розрахованих та експериментальних значень ентальпій наведено на рис. 1. Слід зазначити, що криві інтегральної ентальпії мають аналогічний хід концентраційної залежності та відтворюються за допомогою ідентичного за стехіометрією набору асоціатів, що свідчить про подібний характер взаємодії компонентів в системах Cu–Lu та Fe–Lu. Тож, можна обґрунтовано очікувати, що розрахунки для енергії Гіббса розплавів, виконані в рамках MIAP, будуть достатньо об'єктивними. Результати розрахунків надлишкової енергії Гіббса рідких сплавів системи Fe–Lu наведені на рис. 3, а на рис. 4 представлено активності компонентів та відповідних асоціатів у розплавах системи Fe–Lu.

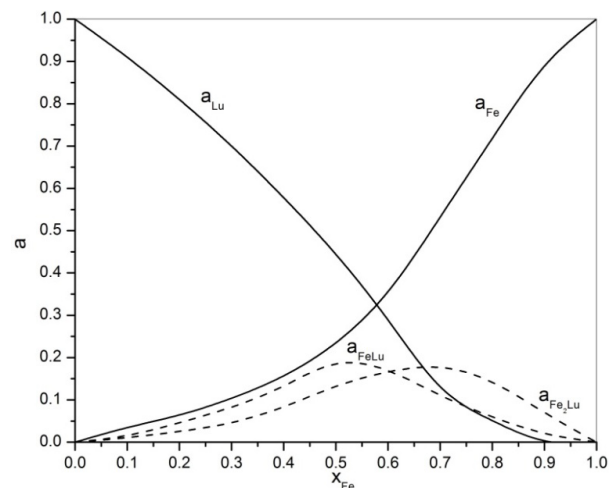


Рис. 4. Активності компонентів та відповідних асоціатів в рідких сплавах системи Fe–Lu

Таблиця. Термодинамічні властивості розплавів подвійних систем Cu(Fe)–Lu, кДж моль⁻¹

Система	Cu–Lu		Fe–Lu		Cu–Lu	Fe–Lu
Властивість	$-\Delta H_{\text{експ.}}$	$-\Delta H_{\text{МИАР}}$	$-\Delta H_{\text{експ.}}$	$-\Delta H_{\text{МИАР}}$	$-\Delta G_{\text{МИАР}}^{\text{ex}}$	$-\Delta G_{\text{МИАР}}^{\text{ex}}$
$X_{\text{Cu(Fe)}}$						
0	0	0	0	0	0	0
0,1	5,40	5,39	2,77	2,69	4,00	1,95
0,2	10,38	11,23	5,29	5,34	7,32	3,37
0,3	14,92	15,92	7,66	7,68	10,46	4,80
0,4	19,07	19,07	9,59	9,75	12,90	6,06
0,5	22,53	22,50	10,89	10,91	14,08	6,86
0,6	24,54	24,94	11,57	11,50	14,29	7,18
0,7	23,98	23,97	11,25	11,25	13,22	7,13
0,8	19,76	19,76	9,16	9,12	10,70	6,44
0,9	11,42	11,36	5,02	5,07	5,66	4,46
1,0	0	0	0	0	0	0

Висновки. Таким чином, на основі моделювання за МИАР було отримано значення енергій Гіббса ΔG та ΔG^{ex} для рідких сплавів системи Fe–Lu, які можна використовувати при розрахунках термодинамічних властивостей багатокомпонентних систем, що містять Fe та Lu. Отримані нами експериментально та за МИАР значення ентальпій, а також визначених за МИАР надлишкових вільних енергій змішування розплавів подвійних систем Cu–Lu та Fe–Lu представлено в таблиці. Встановлено, що розплави досліджених систем характеризуються існуванням ближнього впорядкування за типом хімічної сполуки, про що свідчить той факт, що компоненти розплаву значною мірою знаходяться в асоційованому стані та мольні частки асоціатів є досить високими.

Список використаних джерел

1. Golovata N.V., Kotova N.V., Usenko N.I. Fr. Ukr. J. Chem., 2015, 3 (2), 40–43.
2. Морачевский А. Г. Термодинамика жидких сплавов. Ленинград, 1981, 72 с.
3. Morachevskij A. G. Termodinamika zhidkih splavov. Leningrad, 1981, 72 p.
4. Ivanov M., Berezutski V., Usenko N., Kotova N. Int. J. Mater. Res., 2017, 108 (1), 29–35.
5. Березуцкий В.В., Лукашенко Г.М. Расплавы, 1988, 2 (3), 115–116.
6. Berezuckij V.V., Lukashenko G.M. Rasplavy, 1988, 2 (3), 115–116 (in Russian).
7. Subramanian P.R., Laughlin D.E. Bull. Alloy Phase Diagr., 1988, 9 (3a), 358–418.
8. Massalski T B., Okamoto H. Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park, Ohio: ASM International (2nd ed.), 1990, 2, 1718–1721.
9. Usenko N., Ivanov M., Berezutski V., Kotova N. Int. J. Mater. Res., 2013, 9, 849–857.

Надійшла до редколегії 24.01.17

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ Cu–Lu И Fe–Lu

На основании полученных нами ранее экспериментальных данных по энтальпиям смешения для жидких сплавов систем Cu–Lu и Fe–Lu был сделан расчет широкого спектра термодинамических свойств соответствующих расплавов с использованием модели идеального ассоциированного раствора (МИАР). Полученные по МИАР значения энергий Гиббса ΔG и ΔG^{ex} для жидких сплавов систем Cu–Lu и Fe–Lu могут быть использованы при расчетах термодинамических свойств многокомпонентных систем, которые содержат Fe (Cu) и Lu. Показано, что МИАР является эффективным инструментом моделирования термодинамических свойств расплавов, которые характеризуются заметными отрицательными отклонениями от идеального поведения, что связано со значительным взаимодействием компонентов в жидком состоянии. Полученные достаточно большие значения мольных долей ассоциатов свидетельствуют о том, что расплавы исследованных систем характеризуются существованием ближнего порядка по типу химического соединения.

Ключевые слова: ферум, купрум, лутеций, термодинамические свойства расплавов, модель идеального ассоциированного раствора

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

MODEL CALCULATIONS OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID ALLOYS IN Cu–Lu AND Fe–Lu SYSTEMS

Model calculations of the wide range of thermodynamic properties of binary liquid alloys of iron with lutetium and cuprum with lutetium were carried out using our previously obtained data on partial and integral enthalpies of mixing in these systems. The ideal associated solution model was used to obtain the thermodynamic values. Obtained via ideal associated solution model values of Gibbs energies and excess Gibbs energies of binary liquid alloys of lutetium with iron and cuprum can be used to provide calculations of thermodynamic properties and phase diagrams of multicomponent Fe- (Cu-) and Lu-contained alloys. It is shown that ideal associated solution model is the effective instrument of modelling of thermodynamic properties of the alloys for which noticeable negative deviations of ideal solution behavior are observed due to considerable component interaction in liquid state. Liquid alloys of the investigated systems are characterized by the existence of the short range order of the type of chemical compound. Rather high values of mole fractions of associates obtained during IASM calculations lead to this conclusion. Despite the fact that each phase diagram of investigated systems is characterized by its own set of compounds the curves of integral enthalpies of mixing in these systems are characterized by similar concentration dependences and can be reproduced using the same set of associates (MeLu and Me₂Lu). This fact may indicate a similar character of component interaction in liquid alloys of Cu–Lu and Fe–Lu systems.

Key words: iron, cuprum, lutetium, thermodynamic properties of liquid alloys, ideal associated solution model.

УДК 541.64

О. Харченко, асп.
 oksana_kharchenko@ukr.net,
 В. Смокал, канд. хім. наук,
 Д. Гетья, студ.,
 О. Крупка, канд. хім. наук,
 О. Колендо, д-р хім. наук,
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ МЕТАКРИЛОВОГО РЯДУ З СТИРИЛХІНОЛІНОВИМ ФРАГМЕНТОМ

Досліджено кінетику кополімеризації 8-метакрилоксистирилхінолінів з метилметакрилатом (1:3). Полімеризацію проводили в розчині ДМФА у присутності АІБН як ініціатора в атмосфері аргону. Будову синтезованих кополімерів доведено спектральними методами. Визначено константи кополімеризації r_1 та r_2 розрахунковим методом і методом Файнмена-Росса. Розраховано значення резонансного фактору Q та полярного фактору e схеми Альфрея-Прайса.

Ключові слова: 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат, 8-метакрилоксистирилхінолін, метод Файнмена-Росса, реакційна здатність мономерів, схема Альфрея-Прайса, кінетика полімеризації.

Вступ. Створення нових функціональних полімерів з можливостями регулювання їх структури та властивостей, відкриває перспективи отримання нових матеріалів для застосування в оптиці, фотоніці, оптоелектроніці та інших галузях науки і техніки [1–2]. Важливим завданням під час синтезу функціональних полімерів є встановлення зв'язку між складом полімеру та складом вихідної суміші мономерів.

Кінетику реакцій полімеризації і кополімеризації та реакційну здатність акрилових мономерів докладно вивчали в роботах [3–8]. Константи кополімеризації r_1 та r_2 є важливими характеристиками, які дозволяють прогнозувати умови синтезу кополімерів заданого складу та будови. Для кількісної оцінки реакційної здатності мономерів в радикальній кополімеризації широко вживано є схема $Q-e$, запропонована Альфреєм і Прайсом, яка дозволяє пов'язати константи кополімеризації з параметрами, що характеризують будову мономера. Відомо, що зв'язок між структурою та реакційною здатністю органічної сполуки визначаються резонансними, полярними та стеричними факторами. Згідно зі схемою Альфрея-Прайса параметр e характеризує полярність, а параметр Q – резонансний ефект.

Метою роботи було вивчення полімеризаційної здатності 8-метакрилоксистирилхіноліну та метакрилових мономерів зі стирилхіноліновим фрагментом.

Методи дослідження. ПМР-спектри (400 MHz) всіх сполук записано на спектрометрі "Mercury (Varian) 400" у ДМСО- d_6 відносно тетраметилсилану. Температури топлення речовин виміряно на малогабаритному столі типу Boetius з приладом для спостереження РНМК 0.5 фірми VEB Analytic. ІЧ-спектри реєстрували за допомогою спектрометра Perkin Elmer BX в таблетках з KBr.

Методика експерименту. Методику синтезу вихідних сполук та 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (M1) було опубліковано раніше [9]. Синтез мономерів M2-M4 проведено за аналогічною методикою.

2-[2-(4-бромфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (M2). В колбі на 50 мл розчиняють 3,43 г (10,52 ммоль) 2-[2-(4-бромфеніл)етеніл]хінолін-8-олу в 15 мл тетрагідрофурану (ТГФ), додають 1,6 мл триетилміну (ТЕА) та, краплинами, 1,09 мл (10,43 ммоль) хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК) при 0°C та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з толуолу. Одержують 3,08 г світло-жовтих кристалів 2-[2-(4-бромфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (M2). $T_{пл} = 105^\circ\text{C}$. Вихід 74 %.

ПМР (400 MHz, ДМСО- d_6) $\delta = 2,19$ (с, 3H, $-\text{CH}_3$); 6,49 (с, 1H, $\text{CH}_2=$); 5,95 (с, 1H, $\text{CH}_2=$); 7,32 (д, 1H, $-\text{CH}=$); 7,44 (м, 1H, 5-H); 7,50 (м, 1H, 7-H); 7,51-7,53 (м, 4H, Ar-H); 7,65 (д, 1H, $-\text{CH}=$); 7,77 (м, 1H, 6-H); 7,79 (м, 1H, 3-H); 8,30 (д, 1H, 4-H). ІЧ (cm^{-1}): 1730, 1592, 1556, 1314, 974.

2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (M3). Синтез проводили за аналогічною методикою. Світло-жовті кристали, $T_{пл} = 100-101^\circ\text{C}$. Вихід продукту 73 %.

ПМР (400 MHz, ДМСО- d_6) $\delta = 2,20$ (с, 3H, $-\text{CH}_3$); 6,49 (с, 1H, $\text{CH}_2=$); 5,95 (с, 1H, $\text{CH}_2=$); 7,31 (м, 1H, 5-H); 7,35 (м, 1H, 7-H); 7,39 (м, 2H, Ar-H); 7,52 (м, 1H, 6-H); 7,58 (м, 2H, Ar-H); 7,47 (д, 1H, $-\text{CH}=$); 7,71 (м, 1H, 3-H); 7,77 (м, 1H, $-\text{CH}=$); 8,30 (д, 1H, 4-H). ІЧ (cm^{-1}): 1728, 1592, 1556, 1312, 978.

2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (M4). Синтез проводили за попередньою методикою. Світло-коричневі кристали, $T_{пл} = 111^\circ\text{C}$. Вихід продукту 49 %.

ПМР (400 MHz, ДМСО- d_6) $\delta = 2,18$ (с, 3H, $-\text{CH}_3$); 6,47 (с, 1H, $\text{CH}_2=$); 5,93 (с, 1H, $\text{CH}_2=$); 7,12 (м, 1H, 5-H); 7,16 (м, 1H, 7-H); 7,24 (д, 1H, $-\text{CH}=$); 7,51 (м, 1H, 6-H); 7,45 (д, 1H, 3-H); 7,61 (м, 2H, Ar-H); 7,77 (м, 2H, Ar-H); 7,72 (м, 1H, $-\text{CH}=$); 8,30 (д, 1H, 4-H). ІЧ (cm^{-1}): 1732, 1592, 1558, 1316, 972.

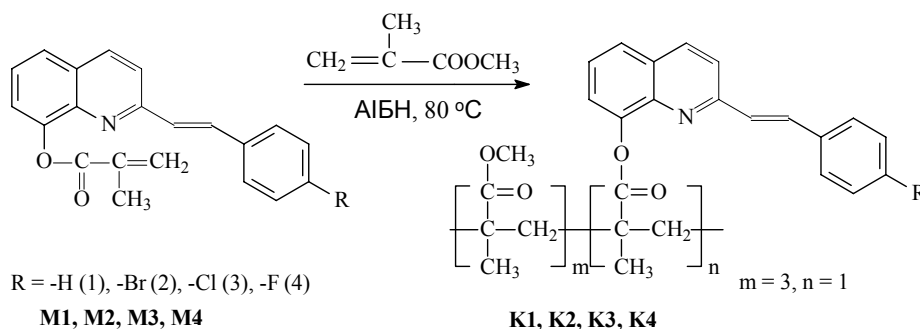


Рис. 1. Схема реакцій кополімеризації нових мономерів з метилметакрилатом

Полімеризація. Кополімеризацію нових мономерів з метилметакрилатом (ММА) вивчали в 10 % розчині ДМФА при 80°C в атмосфері аргону з 1 % АІБН як ініціатора. Кополімеризацію мономеру **M1** з метилметакрилатом для вивчення реакційної здатності проводили протягом 7–15 хвилин для досягнення конверсії не більшої, ніж 5–10 %. Полімери висаджували в етанол та висушували у вакуумі при 40°C. Очищення полімерів проводили переосадженням з ДМФА в етанол. Схему синтезу стирилхінолінвісних полімерів наведено на рис. 1.

Кінетику термоініційованої кополімеризації стиролхінолінів з ММА (1:3) досліджували дилатометричним методом за зазначених вище умов. Контракції визначали за допомогою катетометра КМ-6, конверсії – гравіметрично. Тривалість полімеризації 4 години. Очищення полімерів проводили переосадженням з ДМФА в етанол.

Результати та їх обговорення. *Характеристика полімерів.* ПММА та стирилхінолінвісні кополімери **K1-4**, було охарактеризовано за допомогою ПМР-спектрів. Сигнали ароматичних та гетероциклічних протонів мономерного фрагменту знаходяться у вигляді мультиплетів в інтервалі 6,9–8,35 м.ч. Сигнали естерних ме-

тильних протонів у фрагменті ММА проявляються в ПМР-спектрі полімеру близько 3,8 м.ч. Сигнали – метильних та метиленових протонів в фрагментах мономеру та ММА – знаходяться в області 1,1 – 2,2 м.ч. Метод ПМР є досить простим та достатньо точним для визначення складу кополімерів. Розподіл відповідних піків в ПМР спектрі дозволяє досить точно оцінити вміст кожного мономерного залишку, вбудованого в полімерний ланцюг. Тому, мольну фракцію 8-метакрилоксистирилхіноліну в полімерному ланцюзі була обраховано з інтегральних площин ароматичних протонів 8-метакрилоксистирилхіноліну та аліфатичних протонів ММА.

Дослідження полімеризаційної активності метакрилових мономерів було проведено на прикладі мономеру **M1**. Кополімеризацію **M1** з метилметакрилатом проведено в різних співвідношеннях в 10 % розчинах ДМФА при 80°C у присутності АІБН. Склад кополімерів визначали за даними ПМР спектрів. Тому, мольне співвідношення ланок **M1** і ММА в кополімері було визначено із співвідношення інтегральної площі ароматичних та – $\text{CH}=\text{CH}-$ протонів мономеру **M1**, 6,9-8,35 м.ч. (12 протонів), естерних метильних протонів близько 3,8 для ММА:

$$M1 : MMA = \frac{\text{Інтегральна площа ароматичних протонів 6,9 - 8,35 м.ч.}}{12} : \frac{\text{Інтегральна площа 3,8 м.ч.}}{3}$$

На рисунку 2 зображено “миттєвий” склад кополімеру, де F_1 – мольна частка модельного мономеру **M1** в кополімері, f_1 – мольна частка модельного мономеру **M1** в мономерній суміші. Видно, що при вмісті меншому ніж 40 % (мольних) 8-метакрилоксистирилхіноліну в вихідній суміші комономерів, відбувається збагачення кополімеру їх ланками. Це має бути характерним і для інших нових мономерів.

Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 розраховували за методом Файнмена-Росса [10], за яким рівняння $y=r_2-r_1 \cdot x$ розв’язується графічно. Для розв’язання будують пряму в координатах $x - y$, де $x = (f^2/(1-f)^2 \cdot (1-F)/F)$ та $y = (f(1-2F)/(1-f)F)$, відповідно. Значення r_2 знаходять за відрізком, що відсікається на осі y , а тангенс кута нахилу прямої до осі x дорівнює значенню константи r_1 . Отримані результати наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Параметри кополімеризації мономеру **M1** з ММА, розраховані за методом Файнмена-Росса

Зразок №	$f=M_1/M_2$	$F=m_1/m_2$	$f^2/(1-f)^2 \cdot (1-F)/F$	$f(1-2F)/(1-f)F$
1	0,25	0,29	0,2720	0,4828
2	0,33	0,35	0,4505	0,4222
3	0,50	0,45	1,2222	0,2222
4	0,67	0,54	3,2099	-0,2876
5	0,75	0,60	6,0	-1,0

M_1 : мольна частка мономеру **M1** в реакційній суміші; M_2 : мольна частка мономеру ММА в реакційній суміші; m_1 : мольна частка мономеру **M1** в кополімері; m_2 : мольна частка мономеру ММА в кополімері.

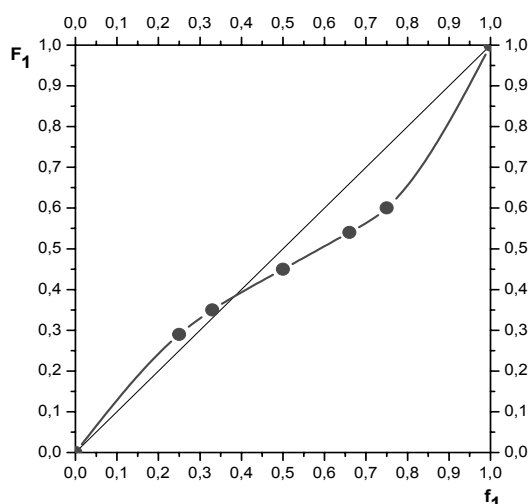


Рис. 2. „Миттєвий” склад кополімеру F_1 (мольна частка модельного мономеру **M1** в кополімері) залежно від складу мономерної суміші f_1 (мольна частка модельного мономеру **M1** у вихідній суміші мономерів)

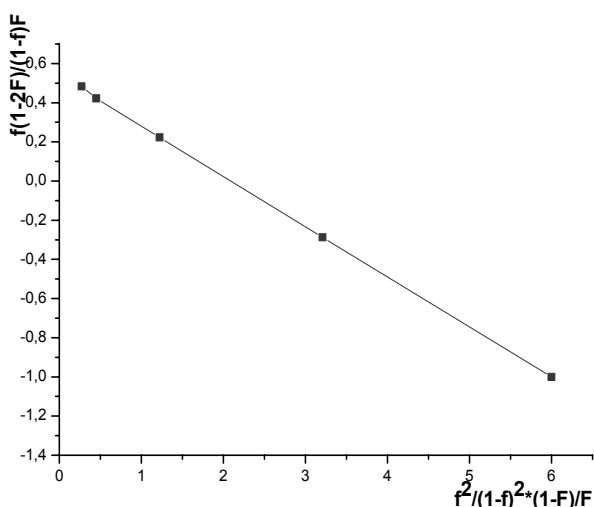


Рис. 3. Графічне визначення відносних констант кополімеризації r_1 та r_2 за методом Файнмена-Росса для кополімеризації **M1** з ММА

Для обчислення констант полімеризації r_1 і r_2 розраховним методом рівняння складу кополімера приводять до вигляду $y = r_1 \cdot x + r_2$:

$$[M_1]/[M_2] \cdot ([m_2]/[m_1] - 1) = -r_1 \cdot ([M_1]/[M_2])^2 \cdot [m_2]/[m_1] + r_2,$$

де $y = [M_1]/[M_2] \cdot ([m_2]/[m_1] - 1)$ і $x = ([M_1]/[M_2])^2 \cdot [m_2]/[m_1]$.

Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 визначені розрахунковим методом (рис. 3) представлені у таблиці 2. Ці параметри практично збігаються з отриманими даними за методом Файнмена-Росса. Далі, за одержа-

ними значеннями сталих кополімеризації були розраховані параметри Q (резонансний фактор) та e (полярий фактор) схеми Альфрея-Прайса за рівняннями:

$$r_1 = Q_1/Q_2 \exp \left(\frac{e_1 - e_2}{2} \right) \quad \text{та} \quad r_2 = Q_2/Q_1 \exp \left(\frac{e_2 - e_1}{2} \right)$$

Для MMA брали наступні значення параметрів: $Q=0,74$ та $e=0,4$ [11]. Одержані значення параметрів наведено в таблиці 2.

Таблиця 2. Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 , а також параметри активності Q та полярності e в системі М1-метилметакрилат

Мономер	Метод Файнмена-Росса		Розрахунковий метод		$r_1 r_2$	$1/r_2$	Q	e
	r_1	r_2	r_1	r_2				
М1	0,26	0,55	0,255±0,004	0,547±0,014	0,14	1,82	2,37	1,80

Як видно з таблиці 2, значення зворотної константи $1/r_2$, показує, що мономер **М1** активно приєднуються до радикала MMA. Значення добутку $r_1 r_2$ говорить про значну схильність 8-метакрилоксистирилхіноліну до чергування з ланками MMA. Значення параметру Q корелює зі значенням $1/r_2$.

Кінетика полімеризації. Для вивчення полімеризаційної здатності одержаних метакрилатів **М1- М4** у радикальній полімеризації досліджували кінетику їх термоініційованої кополімеризації з MMA (1:3) дилатометричним методом в розчині диметилформаміду у присутності АІБН як ініціатора в атмосфері аргону. Для порівняння проведено гомополімеризацію MMA, метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну (ОQMA) та кополімеризацію метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну з MMA (1:3) за тих самих умов. На рисунку 4 наведено кінетичні криві кополімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну, метакрилатів **М1- М4** з MMA (1:3) в ДМФА (криві 4, 5, 6, 3 та 2, відповідно), гомополімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну (крива 1) та метилметакрилату (MMA) (крива 7), для порівняння.

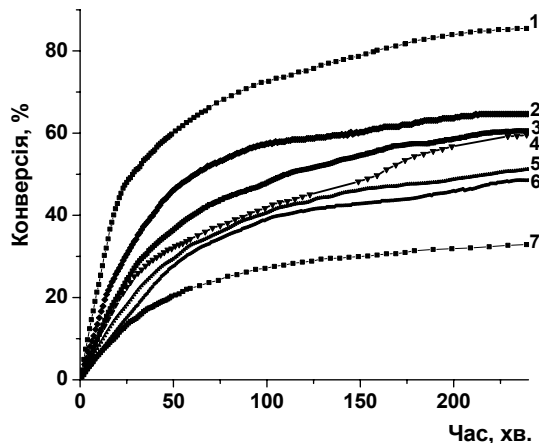


Рис. 4. Кінетичні криві радикальної полімеризації 10 % их розчинів MMA і метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну та суміші нових мономерів з MMA (1:3) у ДМФА при 80°C у присутності 1 % АІБН (аргон):

1 – метакрилат 2-метил-8-оксихіноліну, 2 – М4:MMA, 3 – М3:MMA, 4 – метакрилат 2-метил-8-оксихіноліну:MMA, 5 – М1:MMA, 6 – М2:MMA, 7 – MMA

За кінетичними кривими розраховано сумарні константи полімеризації (табл. 3).

З даних, наведених на рис. 4 та у таблиці 3 видно, що в зв'язку з більшою активністю, кополімеризація всіх нових мономерів з MMA відбувається з близькими швидкостями і швидше, ніж гомополімеризація останнього, але повільніше, ніж гомополімеризація метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну. Найбільшу швидкість процесу кополімеризації демонструє фтор-, дещо мен-

шу хлор- та найменшу бром похідна та незаміщений 8-метакрилоксистирилхінолін. В цілому процес кополімеризації в усіх випадках проходить до високих конверсій.

Таблиця 3. Кінетичні параметри кополімеризації 10 %-вих розчинів мономерів М1-М4 з MMA

Мономер	Вихід за 4 години, %	$K_p \times 10^3$, моль $\times$ л $^{-1}$ с $^{-1}$
M1:MMA	60	0,99
M2:MMA	60	1,00
M3:MMA	65	1,51
M4:MMA	65	1,80
OQMA:MMA	60	1,30
MMA	33	0,51
OQMA	85	1,93

Висновки. Синтезовано стирилхінолінвмісні метакрилові кополімери. Досліджено кінетику кополімеризації 8-метакрилоксистирилхінолінів з MMA в співвідношенні 1:3 дилатометричним методом. Вміст ланок мономерів **М1 – М4** в складі синтезованих кополімерів визначено за допомогою ГМР спектроскопії. Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 розраховані розрахунковим методом для кополімеризації М1:MMA ($r_1 = 0,255 \pm 0,004$, $r_2 = 0,547 \pm 0,014$) практично збігаються з даними отриманими за методом Файнмена-Росса ($r_1 = 0,26$, $r_2 = 0,55$). Згідно з розрахунками за схемою Альфрея-Прайса мономер **М1** показав високі значення параметрів $Q = 2,37$ та $e = 1,8$.

Список використаних джерел

1. Budyka M., Li V., Gavrishova T. High Energ. Chem., 2014, 48 (6), 376–384.
2. Nosova E.V., Lipunova G.N., Stupina T.V., Slepukhin P.A., Valova M.S., Charushin V.N. Rus. J. Gen. Chem., 2014, 84 (9), 1771–1776.
3. Волошинцев В.А., Маршалок О.І., Ковальський Я.П. Полімер. журн., 2010, 32(4), 367–371.
4. Voloshinets V.A., Marshalok O.I., Kovalskiy Ya. P. Polimerniy zhurnal, 2010, 32, 4, 367–371.
5. Волошинцев В., Маршалок О. Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". 2011, 700, 69–71.
6. Voloshinets V., Marshalok O. Visnyk natsionalnogo universytetu "Lvivska politehnika", 2011, 700, 69–71.
7. Alfrey C., Price C. J. Polym. Sci., 1947, 2 (1), 101.
8. Gordon A.J., Ford R. A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. Wiley, 1972, 537 p.
9. Fineman M., Ross S. J. Polym. Sci., 1950, 5 (2), 259–265.
10. Chen H., Liang Y., Chengguo W. J. Mater. Sci., 2005, 40, 609–612.
11. Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо О. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, 2016, 52(1), 80–83.
12. Kharchenko O., Krupka O., Smokal V., Kolendo A. Visnik Kyivskogo natsionalnogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka, 2016, 52(1), 80–83.
13. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений. М.: Высшая школа, 1984, 224 с.
14. Zilberman E.N., Navolokina R.A. Primery i zadachi po himii vysokomolekuljarnykh soedinenij. Moscow, Vysshaja shkola, 1984, 224 p.
15. Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A. Polymer Handbook. John Wiley Sons, New York, 1999.

О. Харченко, асп.
oksana_kharchenko@ukr.net,
В. Смокал, канд. хим. наук,
Д. Гетя, студ.,
О. Крупка, канд. хим. наук,
А. Колендо, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛОВОГО РЯДА С СТИРИЛХИНОЛИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

Дилатометрическим методом изучена кинетика гомополимеризации и сополимеризации 8-метакрилоксистирилхинолинов с метилметакрилатом (1:3). Полимеризацию проводили в растворе ДМФА в присутствии АИБН как инициатора в атмосфере аргона. Строение синтезированных соединений доказано спектральными методами. Определены константы сополимеризации r_1 и r_2 расчетным методом и методом Файнмена-Росса. Рассчитаны значения полярного ρ и резонансного факторов Q по схеме Альфрея-Прайса.

Ключевые слова: 2-(2-фенилетенил)хинолин-8-ил 2-метилпропил-2-эноат, 8-метакрилоксистирилхинолин, метод Файнмена-Росса, реакционная способность мономеров, схема Альфрея-Прайса, кинетика полимеризации.

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

SYNTHESES METHACRYLIC POLYMERS WITH STYRYLQUINOLINE FRAGMENT

The side chain methacrylic polymers with different active functional group have been well studied and widely applied in many fields, such as: optoelectronics, nonlinear optics, optical storage materials, biochemicals and medicine. Thus, created these polymers is one of actual problems modern polymer chemistry. The copolymer composition and comonomers units distribution depend on monomer reactivity ratios. Important task during synthesis functional polymers is based on finding the relationship between the composition of copolymers and the composition of the monomer feed in which the monomer-reactivity ratios are the parameters to be determined. This article reports the syntheses of methacrylic monomers and polymers based on them. Kinetics of homopolymerization and copolymerization (1:3) of 8-methacryloxystyrylquinolines with MMA were investigated by dilatometric method. The biggest speed of copolymerization was obtained for monomer with fluorine as substitute, a bit lower for monomer with chlorine as substitute, and the lowest speeds were shown for monomer with bromine as substitute and for 8-methacryloxystyrylquinoline. In general, copolymerizations with M1-4 were carried out to high conversions. The synthesis of homopolymers and copolymers based on 2-(2-phenylethenyl)quinolin-8-yl 2-methylpropyl-2-enoate and methylmethacrylate were conducted in 10 % DMF solution with AIBN as radical initiator at 80°C (argon atmosphere). The products of polymerization were characterized by $^1\text{H NMR}$. Constants of polymerization r_1 and r_2 were determined with the Fineman-Ross (FR) and calculation methods and were found to be $r_1 = 0.26 (0.255 \pm 0.004)$, $r_2 = 0.55 (0.547 \pm 0.014)$. Values of resonance factor Q and polar factor e were calculated using Alfrey-Price scheme and were found to be $Q = 2.37$, $e = 1.8$.

Key words: 2-(2-phenylethenyl)quinolin-8-yl 2-methylpropyl-2-enoate, 8-methacryloxystyrylquinoline, Fineman-Ross method, reactivity monomers, Alfrey-Price scheme, kinetic of polymerization.

В. Іщенко, канд. хім. наук, ishchenkovalentyna@gmail.com
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

БАБИЧЕВ Федір Семенович
(До 100-річчя з дня народження)



Виповнюється 100 років із дня народження видатного хіміка-органіка, відомого фахівця в області хімії гетероциклічних сполук, заслуженого діяча науки і техніки, лауреата Державної премії України, академіка НАН України, доктора хімічних наук, професора Федора Семеновича Бабичева (28.02.1917–28.04.2000).

Усе творче життя, педагогічна й адміністративна діяльність Ф.С. Бабичева пов'язана з хімічним факультетом Київського державного університету імені Т.Г. Шевченка, студентом якого він став у 1936 році і закінчив його в 1944 році. У стінах цього університету він пройшов шлях від студента, завідувача хімічним складом до декана факультету.



Ф.С. Бабичев – випускник університету, 1944 р.

Свою наукову діяльність Ф.С. Бабичев почав, ще коли був студентом. Його перші кроки на науковій ниві починалися в лабораторії академіка В.П. Яворського, а формування як фахівця в галузі органічної хімії відбувалося під керівництвом відомого хіміка-органіка Андрія Івановича Кипріанова, з яким Ф.С. Бабичева зв'язувало більше, ніж 25 років тісного співробітництва.



Ф.С. Бабичев і А.І. Кипріанов приймають екзамен з органічної хімії

Широкий діапазон його наукових інтересів знайшов відображення в численних фундаментальних та прикладних працях, що стосуються актуальних питань розвитку органічної хімії і особливо хімії гетероциклічних сполук. Особлива увага вченого була приділена хімії бензотіазола, тіазола, ізоіндола, а також конденсованим, ароматичної та неароматичної природи, гетероциклічним системам з вузловим атомом азоту.

Разом з А.І. Кипріановим Ф.С. Баби́чев відкрив (1950 р.) реакцію алкілювання метиленових основ ряду бензотіазолу, тіазолу та нафтотіазолу галогеналкілами і показав, що при алкілюванні метиленові основи реагують у вигляді димерів, а під час реакції відбувається розкриття одного з тіазольових циклів такої димерної молекули. Він також експериментально довів, що етиліденові основи ряду тіазолу та бензотіазолу, на відміну від метиленових основ, існують у вигляді мономерів та алкілюються в бічний ланцюг зі збереженням тіазольного циклу. Варто зазначити, що дослідження в цьому напрямку відбувалися в умовах конкуренції з французькими і румунськими хіміками, і тільки завдяки надзвичайній хімічній інтуїції Федора Семеновича Баби́чева успіх був на його стороні. Вивчення метиленових основ ряду похідних тіазолу лягло в основу його кандидатської дисертації (1948 р.).

У 1956 році Ф.С. Баби́чев розробив простий метод синтезу бензтіазолілалкіл(арил)карбонових кислот, на основі конденсації о-амінотіофенолу з ангідридами двоосновних карбонових кислот. Цей новий клас органічних кислот та спиртів був досконально вивчений Ф.С. Баби́чевим і, як показали подальші дослідження, виявився надзвичайно цінною синтетичною базою для одержання 2,3-поліметилбензотіазолієвих солей та ціанінових барвників на їх основі. Барвники такого типу мають важливе практичне та теоретичне значення, тому що наочно ілюструють вплив довжини поліметиленового ланцюжка на копланарність молекули в цілому і відповідно на її забарвлення.

На першість у синтезі вище вказаних солей претендували відомі хіміки, Г. Шварц і П. де Смет, але Ф.С. Баби́чев показав у своїх роботах, що їхні результати помилкові і в описаних ними перетвореннях утворювалися зовсім інші сполуки.

З метою пошуку закономірностей впливу структурних факторів на забарвлення молекул барвників Ф.С. Баби́чев, використовуючи реакції тіолактамів (тіопіролідону, тіопіперидону, тіокапролактаму) з α -галогенкетонами, здійснив синтез четвертинних тіазолієвих солей без о-феніленового фрагменту, тобто солей 1,2-поліметил[1,3]тіазолію. Такі солі відомі не були. Простота та новизна рішення Ф.С. Баби́чевим проблеми синтезу цих солей полягає в можливості анелювання тіазольного циклу до вже існуючої гетероциклічної системи.



Ф.С. Баби́чев захищає докторську дисертацію

У наступних роботах Ф.С. Баби́чев, В.П. Хиля, Г.П. Кутров показали, що введення до складу поліметиленового ланцюжка гетероатомів (наприклад, сірки чи кисню), залежно від їхнього положення, приводить до батохромного зсуву смуг поглинання, що було використано для створення практично важливих барвників ближнього ІЧ діапазону. Дослідження в цьому напрямку сприяли розвитку основних положень теорії кольоровості поліметинових барвників і були покладені в основу докторської дисертації Ф.С. Баби́чева (1965 р.).

У середині 1960-х років в органічній хімії інтерес дослідників змістився у бік дослідження концепції гетероароматичності конденсованих гетероциклічних систем. Особливе місце займали поліциклічні структури з вузловим атомом азоту, оскільки на їх основі були одержані лікарські препарати та біологічно активні сполуки.

Саме синтезу таких конденсованих гетероароматичних систем присвячені наступні роботи Ф.С. Баби́чева. Під його керівництвом розроблені принципово нові методи синтезу 10- π -електронних (серед них: похідні індолізіну, піроло[2,1-b]тіазолу, ізомерні піроло- та імідазо-s-тріазоли, піролотіадіазоли, солі тіазоло[3,2-b]піридинію та інші), 14- π -електронних (піролобензімідазоли, тетразолоізоіндоли, ізомерні s-тріазолоізоіндоли, солі піридо[2,1-b]бензтіазолію та інші) і 18- π -електронних (такі, як ізоіндоло[1,2-b]бензотіазол, ізоіндоло[1,2-a]бензімідазол, ізоіндоло[1,2-b]бензселеназол) гетероароматичних систем. (Ф.С. Баби́чев, В.Н. Бубновська, Г.П. Кутров). Одним з досягнень у цьому напрямку була розробка і перевірка на численних прикладах запропонованого Ф.С. Баби́чевим нового способу анелювання пірольного кільця до азолів.

Наприкінці 70-х років Ф.С. Баби́чев захопився хімією ізоіндола, дивовижної гетероциклічної сполуки, що поєднує в собі дві, здавалося б, протилежні за своєю природою характеристики: ароматичність та високу реакційну здатність. У 1971 році, коли Ф.С. Баби́чев разом з А.К. Тилтніним запропонував оригінальний метод одержання похідних ізоіндола конденсацією о-хлорметилбензонітрила з амінами, було відомо лише 5 сполук з ізоіндольною структурою. Сьогодні на рахунок школи Ф.С. Баби́чева по хімії ізоіндола: гіпотеза електронної будови ізоіндола, заснована на використанні розрахункових методів і підтверджена ретгеноструктурним аналізом 2-метилізоіндола; систематичне дослідження реакції Дільса-Альдера в симетрично та несиметрично заміщених ізоіндолах з розробкою критеріїв доказу утворення эндо- чи екзо-аддуктів циклоприєднання; (Ф.С. Баби́чев, В.А. Ковтуненко, З.В. Войтенко), десятки методів синтезу нових ізоіндольних конденсованих систем, у тому числі і нові перегрупування. Особливо важливі скелетні перегрупування, тому що з їхньою допомогою дуже часто можна перейти від відносно простих і доступних сполук до нових гетероциклічних систем, які іншими синтетичними методами одержати неможливо. Виявлено, наприклад, що піримідоізоіндол-2-они перетворюються в піримідоізоіндол-4-они (Ф.С. Баби́чев, В.А. Ковтуненко, В.В. Іщенко) і показано, що така ізомеризація має місце і для інших піримідоізоіндолонів, у яких піримідиновий цикл анелюваний з ядрами тіофену, фурану та бензофурану.



Ф.С. Бабичев в лабораторії. Підготовка до синтезу



Ф.С. Бабичев та В.О. Ковтуненко на врученні премії НАН України імені Л.В. Писаржевського

Успіхи Київської школи в хімії ізоіндолу висвітлені в численних наукових публікаціях, авторських свідоцтвах, у монографії (Ф.С. Бабичев, В.А. Ковтуненко "Хімія ізоіндолу", Київ: Наукова думка, 1983. – 280 с. – відзначена в 1985 році премією НАН України імені Л.В. Писаржевського).

Синтетичні підходи, уперше розроблені при вивченні ізоіндолів, були успішно використані при дослідженні хімії ізохінолінів, у тому числі і конденсованих по грані b. Ця частина наукових досліджень Ф.С. Бабичева (у співавторстві з В.А. Ковтуненко та В.М. Киселем) у 1995 році відзначена премією НАН України імені А.І. Кипріанова.

Після більше ніж 20-річної перерви в середині 80-х років Ф.С. Бабичев знову повертається до досвіду, набутому при вивченні метиленових основ, з яких він починав своє наукове життя. Але цей етап його наукової творчості характеризується більш широким підходом до вибору субстратів. Це α -ціанометильні похідні багатьох азагетероциклів (азинів і азолів), α -сульфонілметилазагетероцикли та карбокатіонні аналоги метиленових основ, що генеруються в процесі їхніх перетворень. Активація α -метильної групи азагетероциклу відбувалась не через попередню його кватернізацію, а за рахунок введення електроноакцепторного замісника в α -положення. Разом з Ю.М. Воловенко вивчені реакції ацилювання з наступним внутрішньомолекулярним арилюванням вказаних вище субстратів і на основі цих досліджень було синтезовано більше ніж 60 нових гетероциклічних систем з вузловим атомом азоту, багато з яких мають широкий спектр біологічної дії – від бактерицидної до радіопротекторної. Науковий цикл робіт Ф.С. Бабичева "Молекулярний дизайн гетероциклічних сполук" (разом з Ю.М. Воловенко та В.А. Ковтуненко) відзначений державною премією України в області науки і техніки в 1998 році.



Ф.С. Бабичев, Ю.М. Воловенко, В.О. Ковтуненко на врученні Державної премії України

Під керівництвом Ф.С. Бабичева захищено 25 кандидатських дисертацій та дві докторські. Він співавтор більш ніж 300 друкованих праць, зокрема 5 монографій та 5 оглядів літератури.



Ф.С. Бабичев читає лекцію зі стереохімії для студентів-органіків

Про науково-дослідну роботу Ф.С. Бабичева хочеться сказати словами академіка А.І. Кипріянова: "Из краткого обзора работ Ф.С. Бабичева, приведенных мной в той последовательности, в какой они выполнялись автором, как мне кажется, ясно видны следующие их характерные особенности. Все работы Ф.С. Бабичева вполне оригинальны по той причине, что они взаимно связаны, вытекают одна из другой и представляют собой последовательное развитие его идей. Федор Семенович не искал и не заимствовал тем своих работ на стороне. Все его труды представляют собой одно целое. В этих работах все связано, нет ничего случайного. Важно и другое. Работы Ф.С. Бабичева не только оригинальны, но и актуальны, они существенны по содержанию, они обстоятельны и точны. Федор Семенович многократно раскрывал и исправлял ошибки других авторов, но никогда не попадал в их положение сам".

Очолюючи впродовж багатьох років кафедру органічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Ф.С. Бабичев стимулював розвиток різних наукових напрямків на кафедрі.

Так, у 70-х роках на кафедрі органічної хімії чл.-кор. НАН України В.П. Хилія заснував новий науковий напрямок, пов'язаний з дослідженням широко розповсюджених у природі біологічно активних сполук – флавоноїдів та ізофлавоноїдів, основу хімічної структури яких складають гетероциклічні системи хромону та кумарину. Потім цей напрямок переріс в окрему спеціалізацію на кафедрі органічної хімії – "Хімія природних сполук". Модифікація молекул біофлавоноїдів шляхом заміни в класичній структурі бензольного ядра ароматичними гетероциклами, що містять кисень, сірку і азот, дозволила здійснити синтез великої групи потенційних препаратів для лікування атеросклерозу, цукрового діабету, різних порушень серцево-судинної та центральної нервової систем.

В даний час успішно здійснюється синтез нових, але близьких за будовою до природних прототипів похідних флавоноїдів, ізофлавоноїдів та неофлавоноїдів, що структурно включають ядра хромону, кумарину та ізокумарину, функціоналізовані такими фармакоформними групами як амінокислоти, олігопептиди, карбонові кислоти, аміни, вуглеводи, ядра 5- і 6-членних гетероциклів і аренів, вивчаються їхні фізико-хімічні, спектральні та біологічні властивості.

Ф.С. Бабичев – це не тільки видатний хімік-дослідник нашого часу, а і талановитий організатор науки (10 років він був віце-президентом Академії Наук України), невтомний, скрупульозний і уважний голова редакційної колегії Української Радянської Енциклопедії, заступник головного редактора "Доповідей АН УРСР", член редколегії журналів "Біоорганічна хімія" та "Український хімічний журнал", член Комітету з державних премій УРСР.



**Віце-президент Академії Наук України Ф.С. Бабичев
і віце-президент Академії Наук України В.П. Кухар на засіданні в ІОХ НАН України**

60-ті роки минулого сторіччя були десятиліттям стрімкого входження в практику хіміків-органіків спектроскопії ЯМР. Розуміючи актуальність цього методу, Ф.С. Бабичев зробив усе можливе (і неможливе) для придбання на хімічний факультет спектрометрів ЯМР, спочатку фірми Карл Цейсс (60 МГц) і потім фірми Брукер (100 МГц). Наукові дослідження в області органічної хімії на Україні одержали могутню приладову базу.

Ф.С. Бабичев – це прекрасний педагог і чудовий лектор, один із самих демократичних деканів, при якому, наприклад, Дні хіміка на факультеті перетворилися в загальне хімічне свято – КВК. Знавець мистецтв, закоханий у поезію А.С. Пушкіна, Федір Семенович був неймовірно цікавою, ерудованою, інтелігентною та чуйною людиною з прекрасно розвиненим почуттям гумору та самоіронії.



**Ф.С. Бабичев та колектив кафедри органічної хімії
на відкритті після ремонту лабораторії загального практикуму з органічної хімії**

І невимовно боляче, що всі ці епітети з 28 квітня 2000 року ми можемо вживати тільки в минулому часі. Але Федір Семенович залишився жити у своїх учнях.