

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 84
июнь
2018

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- ЛИВІЦЬКА О.В., СТРУТИНСЬКА Н.Ю., СЛОБОДЯНИК М.С. Синтез стронційвмісних фосфатів методом співосадження та їх дослідження 73
- КОКШАРОВА Т.В., ГОЛУБ В.О., МАНДЗІЙ Т.В. Координаційні сполуки арилкарбоксилатів міді (II) з бензгідрозидом 79
- ФЕДОРИШИН О.С., СТАВИЦЬКА С.С. Пошук нових вуглецевих каталізаторів синтезу біопалива з відновлювальної сировини 86
- КОРНИЄНКО О.А., АНДРІЄВСЬКА О.Р. САМЕЛЮК А.В. Взаємодія оксидів лантану та ербію при температурі 1500 °C 95

Органічна хімія

- КУЦЕВОЛ Н.В., НАДТОКА О.М., ГАРАГУЦ Ю.І., ЧУМАЧЕНКО В.А., МЕЛЬНИК Н.П. Термочутливі наносистеми Ag/кополімер декстран-полі-N-ізопропілакриламід 103
- МОКРИНСЬКА О.В., ЧУПРИНА М.Г., ТОНКОПІЄВА Л.С. Голографічні реєструючі середовища на основі арилтіранів 110
- ДИКУН О.М., РЕДЬКО А.М., АНІЩЕНКО В.М., РИБАЧЕНКО В.І. Кількісна оцінка антирадикальних властивостей основ Шиффа і гідрозонів госиполу 115

- Правила для авторів 127

Содержание

Неорганическая химия

- ЛИВИЦКАЯ О.В., СТРУТИНСКАЯ Н.Ю., СЛОБОДЯНИК Н.С. Синтез стронцийсодержащих фосфатов методом соосаждения и их исследование 73
- КОКШАРОВА Т.В., ГОЛУБ В.О., МАНДЗІЙ Т.В. Координационные соединения арилкарбоксилатов меди (II) с бензгидразидом 79
- ФЕДОРИШИН А.С., СТАВИЦКАЯ С.С. Поиск новых углеродных катализаторов синтеза биотоплива из возобновляемого сырья 86
- КОРНИЕНКО О.А., АНДРИЕВСКАЯ О.Р. САМЕЛЮК А.В. Взаимодействие оксидов лантана и эрбия при температуре 1500 °C 95

Органическая химия

КУЦЕВОЛ Н.В., НАДТОКА О.Н., ГАРАГУЦ Ю.И., ЧУМАЧЕНКО В.А., МЕЛЬНИК Н.П. Термо-чувствительные наносистемы Ag/сополимер декстран-поли-N-изопропилакриламид	103
МОКРИНСКАЯ Е.В., ЧУПРИНА Н.Г., ТОНКОПИЕВА Л.С. Голографические регистрирующие среды на основе арилтииранов	110
ДИКУН А.М., РЕДЬКО А.Н., АНИЩЕНКО В.Н., РЫБАЧЕНКО В.И. Количественная оценка антирадикальных свойств оснований Шиффа и гидразонов госсипола	115
Правила для авторов	127

Contents

Inorganic Chemistry

LIVITSKA O.V., STRUTYNSKA N.Yu., SLOBODYANIK M.S. Synthesis of strontium-containing phosphates using precipitation method and their investigation	73
KOKSHAROVA T.V., GOLUB V.O., MANDZII T.V. Coordination compounds of copper(II) aryl carboxylates with benzhydrazide	79
FEDORISHIN A.S., STAVITSKAYA S.S. Search for new carbon catalysts of biofuel synthesis from renewable raw materials	86
KORNIENKO O.A., ANDRIEVSKAYA E.R., SAMELJUK A.V. Interaction of lanthanum and erbium oxides at temperature 1500°C	95

Organic Chemistry

KUTSEVOL N.V., NADTOKA O.M., HARA HUTS Yu.I., CHUMACHENKO V.A., MELNIK N.P. Thermosensitive nanosystems of Ag/dextran-poly-N-isopropyl acrylamide copolymer	103
MOKRINSKAYA E.V., CHUPRINA M.G., TONKOPIEVA L.S. Holographic recording media based on arylthiiran	110
DYKUN A.M., REDKO A.N., ANISHCHENKO V.N., RYBACHENKO V.I. Quantitative evaluation of radical scavenging properties of gossypol Schiff bases and hydrazones	115
Rules for authors	127

УДК 546.185

О.В.Лівіцька*, Н.Ю.Струтинська, М.С.Слободяник

СИНТЕЗ СТРОНЦІЙВІСНИХ ФОСФАТІВ МЕТОДОМ СПІВОСАДЖЕННЯ ТА ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: oksanalivitska@gmail.com

Досліджено формування фосфатів у водних розчинах системи $M^{\text{II}}-M^{\text{I}}-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}-\text{NO}_3^-$ ($M^{\text{I}} - \text{Na, K}; M^{\text{II}} - \text{Sr, Ca/Sr}$) при мольних співвідношеннях: M^{II}/P 1.67, Ca/S 1.0, $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 0 та 1.0. Встановлено, що додавання катіонів кальцію у вихідні розчини при утворенні фосфатів стронцію в умовах співосадження збільшує ступінь зв'язування стронцію у формі фосфатів вітлокітового та апатитового типів. За даними ІЧ-спектроскопії та енергодисперсійної спектроскопії встановлено, що катіони калію сприяють заміщенню фосфат-аніону карбонат-іоном у структурі апатитового типу. Синтезовані складнозаміщені фосфати охарактеризовано методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної спектроскопії.

К л ю ч о в і с л о в а: апатит, стронцій фосфат, співосадження з водного розчину, СЕМ, ІЧ-спектроскопія.

ВСТУП. Складні фосфати апатитового ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) та вітлокітового ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) структурних типів інтенсивно досліджуються тривалий час і посідають особливе місце серед значного розмаїття складнооксидних сполук. Потенційними областями їх застосування виступають: медицина (розробка матеріалів-замінників кісткової тканини) [1, 2], каталіз органічних реакцій [3, 4], створення ефективних люмінесцентних матеріалів [5], адсорбентів [6, 7] тощо. Властивості зазначених фосфатів значною мірою залежать від заміщень в катіонній чи аніонній підгратках їх структури та її дефектності. Гнучкість апатитового та вітлокітового типів кристалічних каркасів щодо широкого кола іонів-замісників забезпечує поєднання корисних хімічних, термічних і механічних властивостей.

Особливості вищезгаданих сполук надають можливості їх використання в якості матриць для іммобілізації радіоактивних елементів, зокрема цезію [8, 9] та стронцію [10]. Включення цих елементів у кристалічний каркас фосфату може відбуватися шляхом співосажден-

ня, твердофазної чи розчин-розплавної взаємодії, формування скла та внаслідок сорбції.

В роботі представлено результати дослідження особливостей формування стронційвісних фосфатів у водних розчинах системи $M^{\text{II}}-M^{\text{I}}-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}-\text{NO}_3^-$ ($M^{\text{I}} - \text{Na, K}; M^{\text{II}} - \text{Sr, Ca/Sr}$) при мольних співвідношеннях: M^{II}/P 1.67, Ca/Sr 1.0, $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 0 та 1.0. Синтезовані зразки досліджено методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної спектроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Синтез стронційвісних фосфатів здійснювали співосадженням з водних розчинів системи $M^{\text{I}}-M^{\text{II}}-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}-\text{NO}_3^-$ ($M^{\text{I}} - \text{Na, K}; M^{\text{II}} - \text{Sr, Ca/Sr}$) за мольних співвідношень: M^{II}/P 1.67, $M^{\text{I}}/M^{\text{II}}$ 0.6 і 1.8 та $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 0 і 1.0 при кімнатній температурі. Методика експерименту полягала у швидкому змішуванні водних розчинів нітрату стронцію чи суміші нітратів стронцію та кальцію з розчином, що містив фосфат і карбонат лужного металу. Утворені осадки відфільтровували, промивали ди-

стильованою водою, висушували при 100 °С протягом 48 год і далі нагрівали до 700 °С упродовж 3 год.

Фазовий склад синтезованих фосфатів досліджували за допомогою методу рентгенографії порошку (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, графітовий монохроматор перед лічильником; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю 1 °/хв; діапазон $2\theta = 5.0\text{--}70.0^\circ$); присутність різних типів аніонів у їх складі — з використанням ІЧ-спектроскопії (спектрометр PerkinElmer Spectrum BX для зразків у таблетках з KBr у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$); морфологію частинок — за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) (мікроскоп Zeiss Gemini 1540XB з вбудованим енергодисперсійним рентгенівським аналізатором), а кількість карбону — методом CHN-аналізу (Elementar-Analysensysteme GmbH та Donaustaufe 7.D-63452).

На першому етапі досліджено формування стронцій фосфатів в умовах співосадження з водних розчинів системи $\text{Sr}^{2+}\text{--M}^{\text{I}}\text{--PO}_4^{3-}\text{--CO}_3^{2-}\text{--NO}_3^-$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K}$) ($\text{Sr/P } 1.67$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} 0$ та 1.0) при фіксованому значенні pH 12. Дані порошкової рентгенографії та скануючої електронної мікроскопії для усіх висушених при 100 °С зразків свідчать про формування наночастинок стронцій фосфатів розмірами від 20 до 40 нм незалежно від співвідношень компонентів у вихідному розчині (рис. 1). При нагріванні одержаних зразків до температури 700 °С встановлено вплив мольного співвідношення $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ у вихідному розчині на фазовий склад продуктів нагрівання (таблиця).

У випадку зразків, синтезованих у розчи-

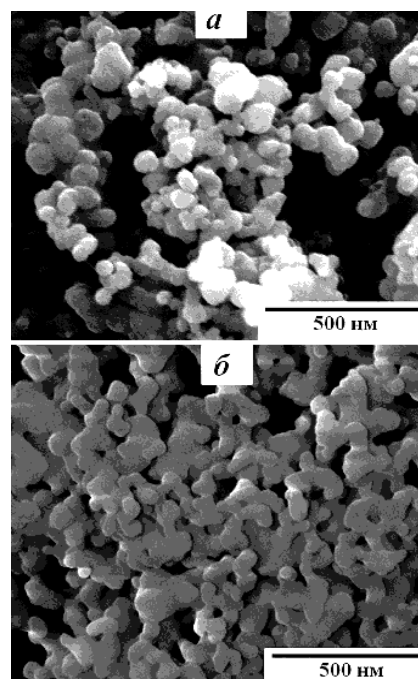


Рис. 1. Мікрофотографії скануючої електронної мікроскопії стронцій фосфатів, синтезованих у водних розчинах системи $\text{Na}^+\text{--Sr}^{2+}\text{--PO}_4^{3-}$ та висушених при 80 °С (а) або відпалених при 700 °С (б).

нах без додавання карбонат-іонів ($\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0$), одержано суміш $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$: $a = 9.767$, $c = 7.289\text{ Å}$ — ICDD#00-044-0654) та $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (ромбоєдрична сингонія, просторова група $R\bar{3}m$: $a = 5.391$, $c = 19.785\text{ Å}$ — ICDD#00-024-0315). Розрахунок параметрів комірок фосфатів та дані енергодисперсійної спектроскопії свідчать про відсутність катіонів лужних металів у їх складі.

При додаванні ж карбонат-іонів до водних розчинів ($\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1.0$) відмічено

Фазовий склад продуктів нагрівання при 700 °С фосфатів, одержаних в умовах співосадження у водних розчинах системи $\text{M}^{\text{I}}\text{--M}^{\text{II}}\text{--PO}_4^{3-}\text{--CO}_3^{2-}\text{--NO}_3^-$ *

$\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, мол.	M^{I}	$\text{Sr}^{2+}\text{--M}^{\text{I}}\text{--PO}_4^{3-}\text{--CO}_3^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}\text{--Sr}^{2+}\text{--M}^{\text{I}}\text{--PO}_4^{3-}\text{--CO}_3^{2-}$
0	Na, K	$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O} + \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$\beta\text{-Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_3$
1	Na K	$\text{Sr}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y\text{O} + \text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{1.05}\text{PO}_4$ $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$(\text{Ca/Sr})_{10-x}\text{M}^{\text{I}}_x(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y\text{O}$,,

* $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K}$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr, Ca/Sr}$; мольні співвідношення: $\text{M}^{\text{II}}/\text{P} = 1.67$ та $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} = 1.0$; $T = 25\text{ °C}$, pH 12.

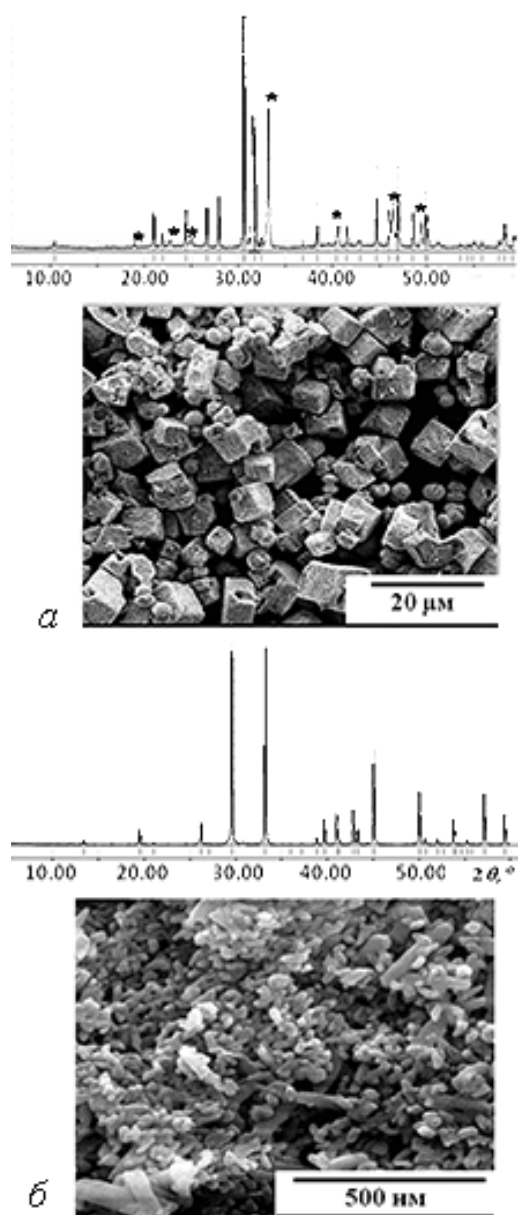


Рис. 2. Порошкові рентгенограми та фотографії скануючої електронної мікроскопії фосфатів, синтезованих у системі $\text{Sr}^{2+}\text{-M}^{\text{I}}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}$ при $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1.0$ (M^{I} – Na (а), К (б)), відпалених при 700°C .

вплив природи катіону лужного металу на фазовий склад продуктів взаємодії (таблиця). У випадку нагрівання фосфату, синтезованого в присутності катіонів натрію, формується суміш кристалічних фаз: апатитового типу та нової фази (рефлекси для якої на рис. 2, а відмічено зірочками). Розрахунок параметрів комірки для

апатитової фази ($a = 9.756(3)$, $c = 7.278(5)$ Å) та їх порівняння з відповідними для відомого оксифосфату стронцію показали тенденцію до зменшення обох параметрів, що вказує на часткове заміщення катіонів стронцію катіонами натрію та фосфату карбонатом ($\text{Sr}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y\text{O}$).

Про реалізацію часткового заміщення фосфат-аніону карбонат-іоном додатково свідчать дані ІЧ-спектроскопії, а саме смуги в частотних областях $1400\text{--}1500$ та $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, що належать коливанням карбонатної групи в структурі фосфату апатитового типу (рис. 3, а). Формування дифазного зразка також підтверджують дані скануючої електронної мікроскопії (рис. 2, а). Апатитова фаза утворюється у вигляді сферичних частинок, що є досить характерним для кальцій чи стронцій фосфатів даного типу [11–14]. Очевидно, що домішкова фаза складається з частинок кубічної форми. Результати енергодисперсійного аналізу для такої частинки вказують на присутність натрію,

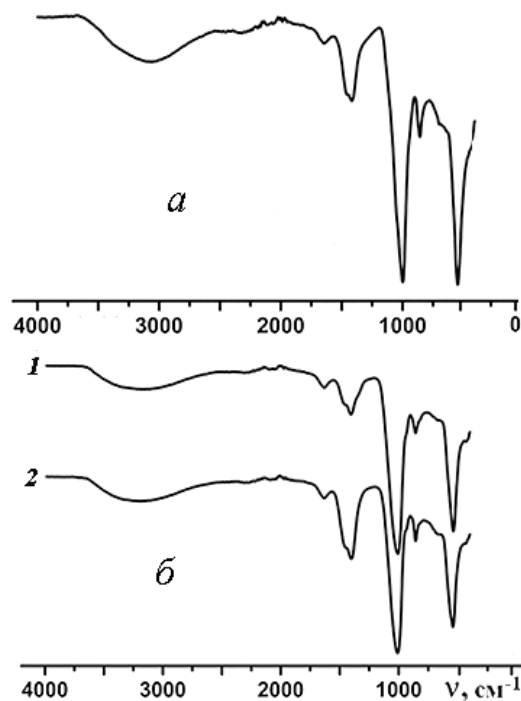


Рис. 3. ІЧ-спектри кальцій фосфатів, синтезованих у водних розчинах систем $\text{Sr}^{2+}\text{-Na}^+\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ (а) та $\text{Ca}^{2+}\text{-Sr}^{2+}\text{-M}^{\text{I}}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ (M^{I} – Na (1), К (2)) (б) при мольному співвідношенні $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1.0$.

стронцію та фосфору у співвідношенні Na:Sr: P = 0.9:1.05:1.0, що передбачає наступний склад домішки: $\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{1.05}\text{PO}_4$ (рис. 2, а). Відсутність відомостей по синтезу такого типу фосфату в базі даних неорганічних сполук та літературі свідчать про одержання нового фосфату. Для більш глибокого розуміння процесу формування даної фази в умовах співосадження з водних розчинів з подальшим відпалом отриманого осаду в подальшому будуть проведені додаткові дослідження.

Встановлено, що при нагріванні до 700 °C фосфату, синтезованого у системі $\text{Sr}^{2+}\text{--K}^+\text{--PO}_4^{3-}\text{--CO}_3^{2-}$ при $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1.0$ одержано монофазний $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (ромбодрична сингонія, пр.гр. R-3m: $a = 5.391$, $c = 19.785$ Å) у вигляді витягнутих частинок розмірами до 100 нм, а дані енергодисперсійної спектроскопії засвідчили відсутність інших іонів у його складі (рис. 2, б).

Отже, одержані результати показали, що додавання карбонату до натрійвмісного розчину сприяє формуванню складнозаміщеного натрій та карбонатвмісного стронцій фосфату апатитового типу, а також нового ортофосфату $\text{Na}_{0.9}\text{Sr}_{1.05}\text{PO}_4$, а у випадку калію — лише ортофосфату стронцію. Слід відмітити, що в умовах співосадження з водних розчинів системи $\text{Sr}^{2+}\text{--M}^{\text{I}}\text{--PO}_4^{3-}\text{--CO}_3^{2-}\text{--NO}_3^-$ незалежно від природи лужного металу ступінь осадження катіонів стронцію є вищим у присутності карбонат-іонів та становить близько 65 %.

Дослідження взаємодії у системі $\text{Ca}^{2+}\text{--Sr}^{2+}\text{--M}^{\text{I}}\text{--PO}_4^{3-}\text{--CO}_3^{2-}\text{--NO}_3^-$ ($M^{\text{I}} = \text{Na, K}$) (мольні співвідношення: $(\text{Ca}^{2+} + \text{Sr}^{2+})/\text{P}$ 1.67; $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 1.0; $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 0 та 1.0) виявило можливості підвищення ступеня осадження Sr^{2+} до 90 % при утворенні фосфатів у присутності катіонів кальцію. Для зразків, синтезованих в Na- та K-вмісних системах та відпалених при 700 °C, за даними порошкової рентгенографії та енергодисперсійної спектроскопії встановлено формування $\beta\text{-Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_3$ (при $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0$) та $(\text{Ca}/\text{Sr})_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{--y}(\text{CO}_3)_y\text{O}$ (при $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1.0$). Розраховані параметри комірок для $\beta\text{-Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_3$ (вітлокітовий тип, ромбодрична сингонія, пр.гр. R-3c) знаходяться в межах значень: $a = 10.56\text{--}10.57$, $c = 38.15\text{--}38.19$ Å та практично не залежать від

природи катіону лужного металу, що був присутній у вихідному розчині.

Для фосфатів $(\text{Ca}/\text{Sr})_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{--y}(\text{CO}_3)_y\text{O}$ розраховані параметри комірок склали: $a = 9.568$ (8), $c = 7.025$ (7) Å (для $M^{\text{I}} = \text{Na}$) та $a = 9.598$ (3), $c = 7.103$ (1) Å (для $M^{\text{I}} = \text{K}$). За даними енергодисперсійної спектроскопії та СНН-аналізу встановлено дещо вищі значення мольних співвідношень $\text{K}/(\text{Ca} + \text{Sr}) = 0.04$ та $\text{C}/\text{P} = 0.33$ для K-вмісного зразку у порівнянні з відповідними для Na-вмісного: $\text{Na}/(\text{Ca} + \text{Sr}) = 0.01$ та $\text{C}/\text{P} = 0.08$. При цьому значення мольного співвідношення Ca/Sr для обох фосфатів є практично однаковим та становлять 0.61 (для $M^{\text{I}} = \text{Na}$) та 0.64 Å (для $M^{\text{I}} = \text{K}$). Ці результати свідчать, що присутність катіонів калію у вихідному розчині сприяє реалізації заміщення фосфат-аніону карбонатом, і це додатково підтверджують дані ІЧ-спектроскопії (рис. 3, б). Відносна інтенсивність коливальних мод карбонатної групи в частотних областях 1400–1500 та 800–900 cm^{-1} є вищою у випадку калієвмісного фосфату (рис. 3, б, крива 2).

ВИСНОВКИ. Таким чином, оптимізовані умови осадження стронцій фосфатів (apatитового та вітлокітового типів) та встановлені можливості підвищення ступеня його зв'язування у розчинах, що містять катіони кальцію, можуть бути покладені в основу розробки методик по іммобілізації катіонів радіоактивного стронцію в стійкій фосфатній матриці.

СИНТЕЗ СТРОНЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

О.В.Ливицкая*, Н.Ю.Струтинская, Н.С.Слободяник

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: oksanalivitska@gmail.com

Исследовано формирование фосфатов в водных растворах системы $M^{\text{I}}\text{--M}^{\text{II}}\text{--PO}_4^{3-}\text{--CO}_3^{2-}\text{--NO}_3^-$ ($M^{\text{I}} = \text{Na, K}$, $M^{\text{II}} = \text{Sr, Ca/Sr}$) при мольных соотношениях: M^{I}/P 1.67; $\text{Ca}/\text{Sr} = 1.0$; $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 0 и 1.0. Установлено, что добавление катионов кальция в исходные растворы при формировании фосфатов стронция в условиях соосаждения способствует увеличению степени связывания стронция в

форме фосфатів витлокитового і апатитового типів. По даним ІК-спектроскопії і енергодисперсійної спектроскопії встановлено, що катіони калія сприяють заміщенню фосфат-аніона карбонат-іоном в структурі апатитового типу. Синтезовані складнозаміщені фосфати вивчені методами порошкової рентгенографії, ІК-спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії і енергодисперсійної спектроскопії.

Ключові слова: апатит, стронцій фосфат, соосаження з водного розчину, СЕМ, ІК-спектроскопія.

SYNTHESIS OF STRONTIUM-CONTAINING PHOSPHATES USING PRECIPITATION METHOD AND THEIR INVESTIGATION

O.V.Livitska*, N.Yu.Strutynska, M.S.Slobodyanik

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
* e-mail: oksanalivitska@gmail.com

The formation of phosphates in the aqueous solution of system $M^{\text{II}}-M^{\text{I}}-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}-\text{NO}_3^-$ ($M^{\text{I}} - \text{Na, K}$, $M^{\text{II}} - \text{Sr, Ca/Sr}$) has been investigated at the constant molar ratios M^{II}/P 1.67; Ca/Sr 1.0 and the variable ratio $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 0 and 1.0. It was shown that the nature of initial components and molar ratios $\text{O}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ in solutions play a key role for formation of different type phosphates.

On the first stage, the interaction in the system $\text{Sr}^{2+}-M^{\text{I}}-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}-\text{NO}_3^-$ ($M^{\text{I}} - \text{Na, K}$) (Sr/P 1.67; $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 0 and 1.0) was studied at pH 12 and formation of strontium phosphates was observed. The results of scanning electron microscopy showed that the obtained samples contained approximately spherical particles with sizes in the range 20–40 nm. At the same time, the calculation of lattice parameters and elemental analysis confirmed the absence of M^{I} in its composition at the molar value $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 0$. In the case of ratio $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1$ in initial solution, the influence of the nature of alkaline metal on products phase composition was detected.

For system $M^{\text{II}}-M^{\text{I}}-\text{PO}_4^{3-}-\text{CO}_3^{2-}-\text{NO}_3^-$ ($M^{\text{II}} - \text{Ca/Sr}$), it was found that the addition of calcium cations into initial solution at precipitation of strontium phosphates cause increasing of bonding degree of strontium in the forms of whitlockite- and apatite-related phosphates. Based on elemental analysis data, the potassium cations cause the substitution of phosphate-anion by carbonate-ion in the apatite-related structure, in particular, the realization of B-type substitution of PO_4^{3-} -group by CO_3^{2-} -group in the crystal framework was shown.

The obtained phosphates have been investigated

using X-ray powder diffraction method, Fouriertransform infraredspectroscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy and CHN-analysis.

Keywords: apatite, strontium phosphate, precipitation from an aqueous solution, SEM, FTIR-spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Haider A., Haider S., Han S.S., Kang I.K. Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review // RSC Adv. -2017. -7. -P. 442–7458.
2. Bose S., Tarafder S. Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: A review // Acta Biomater. -2012. -8. -P. 1401–1421.
3. Miao D., Cavusoglu G., Lichtenberg H. et al. Water-Gas Shift reaction over platinum/strontium apatite catalysts // Appl. Catalysis B: Environm. -2017. -202. -P. 587–596.
4. Gruselle M., Tonsuaadu K. Tunable calcium-apatites as solid catalysts for classical organic reactions // Curr. Org. Chem. -2017. -21. -P. 688–697.
5. Rosticher C., Viana B., Maldiney Th. et al. Persistent luminescence of Eu, Mn, Dy doped calcium phosphates for in-vivo optical imaging // J. Luminescence. -2016. -170. -P. 460–466.
6. Oliva J., De Pablo J., Cortina J.L. et al. The use of Apatite IITM to remove divalent metal ions zinc (II), lead (II), manganese (II) and iron (II) from water in passive treatment systems: Column experiments // J. Hazard. Mater. -2010. -184. -P. 364–374.
7. Oliva J., De Pablo J., Cortina J.L. et al. Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite IITM: Column experiments // J. Hazard. Mater. -2011. -194. -P. 312–323.
8. Rigali M.J., Brady P.V., Moore R.C. Radionuclide removal by apatite // Amer. Mineral. -2016. -101. -P. 2611–2619.
9. Campayo L., Audubert F., Lartigue J.E., Bernache-Assollant D. Cesium immobilization into an apatitic structure // J. Mater. Sci. -2004. -39. -P. 4861–4868.
10. Roskopfova O., Galambos M., Rajec P. Study of adsorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite // J. Radioanal. Nucl. Chem. -2011. -287. -P. 715–722.
11. Malysenko A.I., Strutynska N.Yu., Zatovsky I.V. et al. Synthesis of $\text{Na}_4\text{CO}_3^{2-}$ -containing calcium phosphate nanoparticles and their thermal transformations // Functional Materials. -2014. -21, № 3. -P. 333–337.
12. Strutynska N., Zatovsky I., Slobodyanik N. et al. Preparation, Characterization, and Thermal Transfor-

- mation of Poorly Crystalline Sodium- and Carbonate-Substituted Calcium Phosphate // *Europ. J. Inorg. Chem.* -2015. -P. 622–629.
13. Strutynska N., Slobodyanik N., Malysenko A. *et al.* Characterization and EPR Investigation of γ -Induced Defects of Nanoparticles of (M^I, CO_3) -Containing Apatites (M^I – Na, K) // *Solid State Phen.* -2015. -**230**. -P. 133–139.
14. Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С., Ковба Я.Ю. Синтез та дослідження фосфатоборатів кальцію з апатитовим типом структури // *Укр. хим. журн.* -2014. -**80**, № 1. -С. 11–14.
1. Haider A., Haider S., Han S.S., Kang I.K. Recent advances in the synthesis, functionalization and biomedical applications of hydroxyapatite: a review. *RSC Adv.* 2017. **7**: 442.
2. Bose S., Tarafder S. Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: A review. *Acta Biomater.* 2012. **8**: 1401.
3. Miao D., Cavusoglu G., Lichtenberg H., Yu J., Xu H., Grunwaldt J.D., Goldbach A. Water-Gas Shift reaction over platinum/strontium apatite catalysts. *Appl. Catalysis B: Environm.* 2017. **202**: 587.
4. Gruselle M., Tonsuaadu K. Tunable calcium-apatites as solid catalysts for classical organic reactions. *Curr. Org. Chem.* 2017. **21**: 688.
5. Rosticher C., Viana B., Maldiney Th., Richard C., Chaneac C. Persistent luminescence of Eu, Mn, Dy doped calcium phosphates for in-vivo optical imaging. *J. Luminescence.* 2016. **170**: 460.
6. Oliva J., De Pablo J., Cortina J.L., Cama J., Ayora C. The use of Apatite IITM to remove divalent metal ions zinc (II), lead (II), manganese (II) and iron (II) from water in passive treatment systems: Column experiments. *J. Hazard. Mater.* 2010. **184**: 364.
7. Oliva J., De Pablo J., Cortina J.L., Cama J., Ayora C. Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite IITM: Column experiments. *J. Hazard. Mater.* 2011. **194**: 312.
8. Rigali M.J., Brady P.V., Moore R.C. Radionuclide removal by apatite. *Amer. Mineral.* 2016. **101**: 2611.
9. Campayo L., Audubert F., Lartigue J.E., Bernache-Assollant D. Cesium immobilization into an apatitic structure. *J. Mater Sci.* 2004. **39**: 4861.
10. Rosskopfova O., Galambos M., Rajec P. Study of adsorption processes of strontium on the synthetic hydroxyapatite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011. **287**: 715.
11. Malysenko A.I., Strutynska N.Yu., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Eppe M., Prymak O. Synthesis of Na^+, CO_3^{2-} -containing calcium phosphate nanoparticles and their thermal transformations. *Functional Materials.* 2014. **21** (3): 333.
12. Strutynska N., Zatovsky I., Slobodyanik N., Malysenko A., Prylutsky Y., Prymak O., Vorona I., Ishchenko S., Baran N., Byeda A., Mischanchuk A. Preparation, Characterization, and Thermal Transformation of Poorly Crystalline Sodium- and Carbonate-Substituted Calcium Phosphate. *Europ. J. Inorg. Chem.* 2015. 622.
13. Strutynska N., Slobodyanik N., Malysenko A., Zatovsky I., Vorona I., Prylutsky Y., Prymak O., Baran N., Ishchenko S., Nosenko V. Synthesis, Characterization and EPR Investigation of γ -Induced Defects of Nanoparticles of (M^I, CO_3) -Containing Apatites (M^I – Na, K). *Solid State Phen.* 2015. **230**: 133.
14. Strutynska N.Yu., Zatovsky I.V., Slobodyanik N.S., Kovba Ya.Yu. Synthesis and investigation of phosphatoborates calcium with apatite-type structure. *Ukr. Chem. J.* 2014. **80**(1): 11. [in Ukrainian].

Надійшла 02.04.2018

УДК 54-386:547.234:546.562

Т.В.Кокшарова^{1*}, В.О.Голуб², Т.В.Мандзий¹

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АРИЛКАРБОКСИЛАТОВ МЕДИ (II) С БЕНЗГИДРАЗИДОМ

¹ Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

² Институт магнетизма НАН Украины и МОН Украины,
бульвар Академика Вернадского, 36-б, Киев, 03142, Украина

* e-mail: tanya.koksharova@gmail.com

Синтезированы комплексы фталата, салицилата и 5-сульфосалицилата меди (II) с бензгидразидом. Полученные соединения охарактеризованы методами химического анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, ЭПР и термogrавиметрии.

К л ю ч е в ы е с л о в а: медь, бензгидразид, фталат, салицилат, 5-сульфосалицилат, комплексы, карбоксилаты.

ВВЕДЕНИЕ. Некоторые замещенные гидразиды кислот применяют для лечения депрессивных состояний. Считают, что в механизме действия принимают участие ионы Cu^{2+} [1]. При взаимодействии с бензгидразидом (L) солей меди (II) возможно образование комплексов Cu^{2+} , Cu^+ , а также соединений, которые одновременно содержат медь в неодинаковых степенях окисления. Состав и строение продуктов взаимодействия зависят от природы аниона соли меди, соотношения исходных реагентов и температуры [2]. Однако все исследования взаимодействия солей меди (II) с бензгидразидом ограничивались лишь изучением неорганических анионов, из карбоксилатов описан только ацетат [3]. Поскольку указанные процессы могут представлять интерес с точки зрения биологической активности, целесообразно изучить взаимодействие с бензгидразидом солей меди на основе органических кислот — карбоксилатов.

Цель настоящей работы — выделение и исследование состава и строения продуктов взаимодействия карбоксилатов меди (II) с бензгидразидом. В качестве карбоксилатов были взяты валерат, фталат, салицилат и 5-сульфосалицилат.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В работе использовали хлорид меди (II), валериановую, о-фталевую (H_2Ft), салици-

ловую (H_2Sal) и 5-сульфосалициловую (H_3SSal) кислоты и бензгидразид марки ч.д.а. Валерат, фталат и салицилат меди (II) получали нейтрализацией соответствующей карбоновой кислоты гидроксидом натрия с последующей обменной реакцией карбоксилата натрия с хлоридом меди (II).

Синтезы комплексов фталата либо салицилата меди (II) с бензгидразидом осуществляли по следующей методике: 1.36 г бензгидразида (0.01 моль) растворяли в 40 мл воды, небольшими порциями при постоянном перемешивании прибавляли 0.005 моль сухого фталата либо салицилата меди (II) до полного растворения. Раствор оставляли для самопроизвольного удаления растворителя. Через некоторое время выпадал осадок, который отделяли с помощью фильтра Шотта, промывали несколько раз водой и сушили в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы.

Для синтеза комплекса 5-сульфосалицилата меди (II) 1.71 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 моль) растворяли в 5 мл воды, прибавляли 0.8 г NaOH (0.02 моль). Выпавший осадок отделяли, тщательно промывали водой и порциями прибавляли к раствору 2.18 г (0.01 моль) 5-сульфосалициловой кислоты в 5 мл воды. К полученному раствору порциями при перемешивании при-

бавляли 2.72 г бензгидразида (0.02 моль) в 30 мл воды. После выпадения осадка его отделяли с помощью фильтра Шотта, промывали несколько раз водой и сушили в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы.

Содержание металлов в комплексах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Shimadzu 6800AA, содержание азота — по методу Дюма [4]. ИК-спектры снимали на приборе Perkin-Elmer Spectrum BX II FT-IR System, образцы готовили в виде таблеток с KBr. Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer), стандарт — MgO ($\text{MgO} = 100\%$). Термограммы снимали на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey на воздухе, скорость нагрева составляла 10 град/мин. Спектры ЭПР записаны на спектрометре Bruker ELEXYS E500 на частоте 9.86 ГГц (X-диапазон) при комнатной температуре.

Получить по обоим приведенным методам комплекс валерата меди (II) с бензгидразидом не удалось. Образующийся вначале комплекс подвергается окислительно-восстановительному взаимодействию за счет окислительных свойств меди (II) и восстановительных свойств гидразиновой группы, что приводит к образованию неоднородного продукта красно-бурого цвета, характерного для одновалентной меди. Очевидно, происходит реакция, подобная используемой для идентификации изоникотингидразида в фармацевтической практике [5]. Следовательно, можно предположить, что арилкарбоксилат-анионы повышают устойчивость гидразидной группы бензгидразида к окислению медью (II).

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что для салицилата меди (II) с бензгидразидом выделяется комплекс состава 1:1, для фталата и 5-сульфосалицилата — 1:2.

Анализ ИК-спектров бензгидразида и продуктов его взаимодействия с арилкарбоксилатами меди (II) (табл. 2), проведенный с учетом литературных данных [6–13], показывает, что полоса валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ (амид I) в спектрах всех трех комплексов сдвигается в сторону меньших частот на 12–27 cm^{-1} , это соответствует участию кислорода в коор-

Т а б л и ц а 1

Результаты химического анализа и цвет продуктов взаимодействия арилкарбоксилатов меди (II) с бензгидразидом

Соединение	М, %		N, %		Цвет
	най- дено	вычи- слено	най- дено	вычи- слено	
$[\text{CuL}_2]\text{Ft}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.7	11.9	10.1	10.4	Голубой
$[\text{CuL}(\text{HSal})_2]$	13.6	13.5	6.3	5.9	Зеленый
$[\text{CuL}_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$	8.5	8.3	7.7	7.3	Зеленый

динации. Величина понижения частоты ($\text{C}=\text{O}$) для комплекса фталата меди (II) с бензгидразидом близка к наблюдавшейся в спектре его комплекса с малонатом кобальта (II), а для комплексов салицилата и 5-сульфосалицилата — в спектре комплекса с хлоридом никеля (II), структуры которых были ранее установлены нами методом РСА [14, 15]. Частота полос деформационных колебаний $\delta(\text{NH}_2)$ также понижается. Полосы валентных колебаний связей $\text{C}-\text{C}$ ароматического кольца бензгидразида в результате комплексообразования изменяются незначительно. Характер сдвигов полос поглощения бензгидразида, происходящих вследствие комплексообразования, аналогичен наблюдающемуся для описанных в литературе комплексов и соответствует его бидентатной координации через атомы кислорода и гидразинового азота с образованием пятичленного хелатного цикла.

Для диагностики координационной модели карбоксилатогрупп часто используется величина $\Delta\nu (\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$, то есть расстояние между ν_{as} и ν_{s} [16]. Нам представляется более удобной для трактовки ИК-спектров карбоксилатных комплексов не величина $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$, а $\Delta\Delta\nu (\text{COO}^-)$ — разница величин $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ смешанолигандного комплекса и исходного карбоксилата. Согласно данным РСА моногидрата фталата меди (II) [17], в структуре фталат-иона имеются две неодинаково связанные с медью карбоксильные группы: одна является мостиковой, связывающей два атома меди, а вторая фактически занимает одно координационное место, но связана с двумя атомами металла через один атом кислорода, связанный с мос-

Т а б л и ц а 2

Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах бензгидразида и его комплексов с карбоксилатами меди (II)

Отнесение	L	$[\text{CuL}_2]\text{Ft}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CuL}(\text{HSal})_2]$	$[\text{CuL}_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$
$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)$	3300, 3200, 3049, 3021, 2875	3423, 3063	3449, 3375, 3294, 3204, 3130, 3063	3446, 3314, 3161, 3059, 2879
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1662	1650	1639	1635
$\delta(\text{NH}_2)$	1616	1608	1614	1606
(C–C) аром. кольца	1578пл, 1567, 1488, 1447	1582, 1553*, 1485, 1450	1553, 1506, 1479, 1464	1561*, 1475, 1446, 1432
$\omega(\text{NH}_2)$	1350, 1299	1368, 1232	1385*, 1349, 1305	1349
$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N-N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$	1185, 1155, 1121	1208, 1140	1185, 1152, 1140	1156, 1123
$\nu_{\text{пульс.кольца}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$	1071, 920, 885, 803	1043, 1025, 906, 898, 863	1079, 1043, 1027, 1003	1078, 1049*, 1029*
$\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$	752	755	751	783
$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$	685, 675, 617	703, 652	702, 692, 668, 626	707, 693, 655
$\delta(\text{CCN}) + \delta(\text{NCO})$	517	574	565	536
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$		1553*	1595	1561*
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$		1409	1385*	1349
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$		144	210	212
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ исх. соль		1530	1606	
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ исх. соль		1410, 1350	1473	
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$ исх. соль		120, 180	133	
$\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$		24, –36	77	
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$				1233, 1203
$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$				1049*, 1029* оч.с

* В полосу вносят вклад колебания и бензгидразида, и анионов.

тиковой молекулой воды. Очевидно, этим обусловлено присутствие в ИК-спектре $\text{CuPht}\cdot\text{H}_2\text{O}$ одной полосы $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ при 1530 см^{-1} и сразу двух полос $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$: при 1410 и 1350 см^{-1} . Следовательно, для исходного фталата меди (II) $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ имеет два значения: 120 и 180 см^{-1} . Таким образом, и величина $\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$ приобретает два значения: одно положительное и одно отрицательное. Эти оба значения $\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$ для комплекса фталата меди (II) с бензгидразидом невелики. Следовательно, симметрия фталат-иона в комплексе мало отличается от таковой в исходном фталате. Очевидно, это соответствует его вытеснению во внешнюю сферу.

В ИК-спектре свободной салициловой кислоты проявляются полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1657 см^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ в ароматическом цикле при 1445 см^{-1} , $\delta(\text{OH})$ при 1296 см^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O})$

при 1249 см^{-1} и $\delta(\text{CH})$ (внеплоскостные деформационные) при 760 см^{-1} [18, 19]. Отдельная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$, соответствующая колебаниям анионов, в ИК-спектре салицилатного комплекса бензгидразида отсутствует, что сопровождается появлением полос антисимметричных и симметричных колебаний группы COO^- . Величина $\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$ выше, чем для фталатного комплекса, что позволяет предполагать внутрисферный монодентатный характер салицилат-аниона.

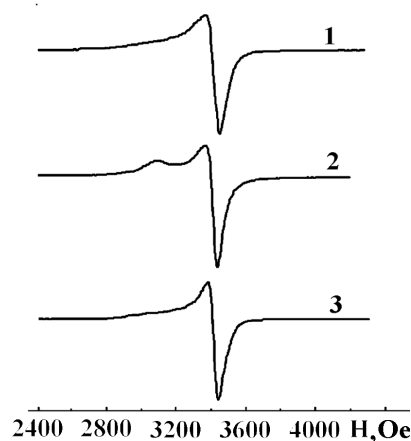
В ИК-спектре свободной 5-сульфосалициловой кислоты полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ проявляется при 1678 см^{-1} . В спектре полученного сульфосалицилатного комплекса она изменяется очень мало (1674 см^{-1}). Это согласуется с отсутствием депротонирования группы COOH . Полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ ароматического цикла 5-сульфоса-

лицилата проявляются практически в той же области, что и аналогичные полосы бензольного кольца бензгидразида и также не претерпевают значительных изменений при комплекссообразовании. Наибольшие изменения касаются полос поглощения группы SO_3H . Полосы $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ в спектре свободной 5-сульфосалициловой кислоты проявляются при 1234, 1203, 1165, $1134_{\text{пл}} \text{ см}^{-1}$, в спектре комплексов их число уменьшается до двух. Снижается с трех до двух и число полос $\nu_s(\text{SO}_2)$ (1084, 1065, 1026 см^{-1}) в спектре свободной кислоты. Уменьшение числа полос поглощения, связанных с колебаниями сульфогруппы, скорее всего, обусловлено повышением ее симметрии, очевидно, из-за депротонирования группы SO_3H . То есть ИК-спектры согласуются с той формой, в которой 5-сульфосалицилат-анион присутствует в составе полученных комплексов, а именно в виде монодепротонированного по сульфогруппе внешнесферного противоиона.

Таким образом, при соотношении $\text{Cu}:\text{L}$ 1:1 салицилат-ион является внутрисферным, а при 1:2 фталат- и 5-сульфосалицилат находятся во внешних сферах комплексов.

Положение полос в спектрах диффузного отражения синтезированных веществ ($[\text{CuL}_2]\text{Ft}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 15150, 5990 см^{-1} , $[\text{CuL}(\text{HSal})_2]$ — 14570, 5990, 4830 см^{-1} , $[\text{CuL}_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$ — 15450, 6020, 4810 см^{-1}) соответствует их псевдотетраэдрическому строению [20].

Спектры ЭПР (рисунок) для всех исследуемых соединений характерны для магнитных ионов Cu^{2+} с одноосной анизотропией в поликристаллических образцах. g -Факторы вдоль оси анизотропии $g_{\parallel}$ и перпендикулярно ей $g_{\perp}$ представлены в табл. 3. Следует отметить наличие сверхтонкого расщепления в спектре соединения $[\text{CuL}_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$. Поскольку два основных изотопа меди Cu^{63} и Cu^{65} имеют ядра со спином 3/2, а магнитные моменты этих ядер очень близки, зеемановская линия расщепляется на четыре линии. Сверхтонкое взаимодействие у меди вдоль оси анизотропии обычно гораздо сильнее, чем перпендикулярно ей. В результате мы имеем сильное расщепление линии $g_{\parallel}$ и незначительное (неразличимое) линии $g_{\perp}$. Необходимо отметить, что форма линии в



Спектры ЭПР соединений: 1 — $[\text{CuL}_2]\text{Ft}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 — $[\text{CuL}(\text{HSal})_2]$; 3 — $[\text{CuL}_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$.

Т а б л и ц а 3

Параметры спектров ЭПР продуктов взаимодействия арилкарбоксилатов меди(II) с бензгидразидом

Соединение	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	g	A
$[\text{CuL}_2]\text{Ft}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.28	2.06	2.13	—
$[\text{CuL}(\text{HSal})_2]$	2.37	2.07	2.17	—
$[\text{CuL}_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$	2.29	2.06	2.14	80

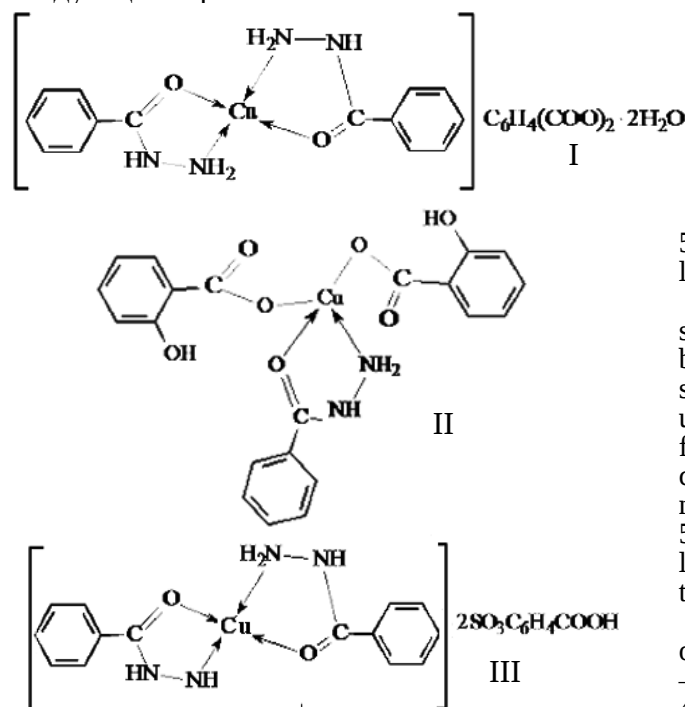
соединении $[\text{CuL}(\text{HSal})_2]$ также указывает на наличие сверхтонкого расщепления, но его величину и положение линий определить не представляется возможным.

Согласно данным табл. 3, $g_{\parallel}$ для комплексов $[\text{CuL}_2]\text{Ft}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuL}_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$ меньше, чем в случае $[\text{CuL}(\text{HSal})_2]$. Это можно объяснить различными хелатными узлами. В соединениях $[\text{CuL}_2]\text{Ft}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuL}_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$ — CuN_2O_2 , а в $[\text{CuL}(\text{HSal})_2]$ — CuNO_3 . Очевидно, замена азота на более электроотрицательный кислород в хелатном узле приводит к росту величины $g_{\parallel}$.

По данным термогравиметрии, все синтезированные соединения разлагаются без плавления, температуры разложения равны 120 для $[\text{CuL}_2]\text{Ft}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 100 для $[\text{CuL}(\text{HSal})_2]$ и 200 °C для $[\text{CuL}_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$. Отдельного эффекта отщепления воды для комплекса $[\text{CuL}_2]\text{Ft}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не наблюдается, что, скорее всего, можно объяснить наличием довольно прочных водородных связей. Ранее нами [14] методом PCA было до-

казано, что в комплексе $[\text{NiL}_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ водородные связи объединяют молекулы воды, внешнесферные анионы и атомы азота внутрисферных молекул бензгидразида.

ВЫВОДЫ. Синтезированы новые координационные соединения меди (II) с бензгидразидом и анионами арилкарбоновых кислот (фталат, салицилат и 5-сульфосалицилат). Изучены их спектральные и термические свойства. Арилкарбоксилатные анионы стабилизируют двухвалентное состояние меди в комплексах с бензгидразидом, а комплексам следует приписать следующее строение:



КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ АРИЛКАРБОКСИЛАТІВ МІДІ (II) З БЕНЗГІДРАЗІДОМ

Т.В.Кокшарова^{1*}, В.О.Голуб², Т.В.Мандзій¹

¹ Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

² Інститут магнетизму НАН України та МОН України, бульвар Академіка Вернадського, 36-б, Київ, 03142, Україна

* e-mail: tanya.koksharova@gmail.com

Синтезовано комплекси фталату, салицилату та 5-сульфосалицилату міді (II) з бензгидразидом. Виділені сполуки охарактеризовано методами хі-

мічного аналізу, ІЧ-спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття, ЕПР і термогравіметрії.

К л ю ч о в і с л о в а: мідь, бензгидразид, фталат, салицилат, 5-сульфосалицилат, комплекси.

COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER (II) ARYL CARBOXYLATES WITH BENZHYDRAZIDE

T.V.Koksharova^{1*}, V.O.Golub², T.V.Mandzii¹

¹ I.I.Mechnikov Odessa National University, 2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine

² Institute of Magnetism NASU MESU, boul. Acad. Vernadsky, 36-b, Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: tanya.koksharova@gmail.com

$[\text{CuL}_2]\text{Ft} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) and $[\text{CuL}(\text{HSal})_2]$ (II), were isolated by the interaction of aqueous solutions of benzhydrazide (L) with crystalline copper (II) phthalate and salicylate, respectively; $[\text{CuL}_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$ (III) was isolated by the interaction of aqueous solutions of benzhydrazide and copper (II) 5-sulfosalicylate (H_2Ft -o-phthalic acid, H_2Sal -salicylic acid, H_3SSal -5-sulfosalicylic acid).

Based on the analysis of the character of the shifts of the absorption bands in the IR spectrum of benzhydrazide due to complex formation, a conclusion was made about its bidentate coordination through oxygen and hydrazine nitrogen atoms to form a five-membered chelate cycle. Salicylate ion in the complex of Cu: L 1:1 composition is intrasphere monodentate, and at a ratio of Cu:L 1:2 phthalate and 5-sulfosalicylate are in the outer spheres of the complexes, with 5-sulfosalicylate acting as a monodeprotonated sulfonated ion.

The position of the bands in the diffuse reflection spectra of synthesized substances ($[\text{CuL}_2]\text{Ft} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 15150, 5990 cm^{-1} , $[\text{CuL}(\text{HSal})_2]$ — 14570, 5990, 4830 cm^{-1} , $[\text{CuL}_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$ — 15450, 6020, 4810 cm^{-1}) corresponds to their pseudotetrahedral structure.

EPR spectra at room temperature for all investigated compounds are characteristic for magnetic ions Cu^{2+} with uniaxial anisotropy in polycrystalline samples. In the spectrum of the compound $[\text{CuL}_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$, hyperfine splitting is observed: a strong splitting of the $g_{\parallel}$ line and an insignificant (indistinguishable) line $g_{\perp}$. The line shape in the compound $[\text{CuL}(\text{HSal})_2]$ also indicates the presence of hyperfine splitting, but the magnitude of this splitting and the position of the lines can not be determined.

According to thermogravimetric data, all the synthesized compounds decompose without melting, the decomposition temperatures are equal to 120 °C for $[\text{CuL}_2]\text{Ft} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 100 °C for $[\text{CuL}(\text{HSal})_2]$ and 200 °C for $[\text{CuL}_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$. A separate water split-

ting effect for $[\text{CuL}_2]\text{Ft}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex is not observed, that can be explained by the presence of rather strong hydrogen bonds.

К е у w o r d s: copper, benzhydrazide, phthalate, salicylate, 5-sulfosalicylate, complexes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Iskander M.F., Zayan S.E., Khalifa M.A., El-Sayed L. Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals–VI // *J. Inorg. Nucl. Chem.* -1974. -**36**, № 3. -P. 551–556.
2. Nuburg S.C., Baker R.J., Szymanski J.T. Crystal and molecular structure of bis(N-benzoylhydrazine) copper (II) pentachlorotricuprate (I), a new complex containing copper in mixed oxidation states // *Inorg. Chem.* -1971. -**10**, № 1. -P. 138–146.
3. Odunola O.A., Adeoye I.O., Woods J.A.O. Synthesis and structural features of copper (II) complexes of benzoic acid and methyl substituted benzoic acid hydrazides and X-ray structure of $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2]_2(\text{NO}_3)_2$ // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry.* -2002. -**32**, № 4. -P. 801–817.
4. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
5. Руководство к лабораторным занятиям по фармацевтической химии / Под ред. А.П.Арзамасцева. -М.: Медицина, 1995.
6. Гогоришвили П.В., Харитонов Ю.Я., Каркарашвили М.В., Мачхошвили Р.И. Комплексные соединения металлов с бензоилгидразином // *Журн. неорган. химии.* -1969. -**14**, № 10. -С. 2891–2893.
7. Гогоришвили П.В., Каркарашвили М.В., Каландаришвили Д.З. Бензоилгидразиновые комплексные соединения галогенидов переходных металлов // Там же. -1969. -**14**, № 6. -С. 1516–1521.
8. Миминошвили Е.Б. Гидразидокомплексы металлов // *Журн. структур. химии.* -2009. -**50**, № 7. -С. 174–181.
9. Титов Е.В., Греков А.П., Рыбаченко В.И., Шевченко В.В. Изучение связи между некоторыми параметрами ИК-спектров и характеристиками реакционной способности гидразидов карбоновых кислот // *Теорет. и эксперимент. химия.* -1968. -**4**, № 6. -С. 742–750.
10. Dodoff N., Grancharov K., Gugova R., Spassovska N. Platinum (II) complexes of benzoic- and 3-methoxybenzoic acid hydrazides. Synthesis, characterization, and cytotoxic effect // *J. Inorg. Biochem.* -1994. -**54**, № 3. -P. 221–223.
11. El-Hendawy A.M. Complexes of ruthenium(II) and (III) derived from O,N-donor ligands, and their efficiency as catalytic oxidants for alcohols // *Polyhedron.* -1991. -**10**, № 18. -P. 2137–2143.

12. Emmanuel S.A., Thomas S.A., Idris S.O., Iyun J.F. Syntheses and spectral studies of copper (II) sulphate complex with furancarbamide, benzoic acid hydrazide and its acetone hydrazone derivative // *Der Pharma Chemica.* -2012. -**4**, № 1. -P. 370–376.
13. Arjunan V., Rani T., Mythili C.V., Mohan S. Synthesis, FTIR, FT-Raman, UV-visible, ab initio and DFT studies on benzohydrazide // *Spectrochim. Acta. Pt A.* -2011. -**79**, № 3. -P. 486–496.
14. Анцышкіна А.С., Кокшарова Т.В., Садигов Г.Г. и др. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура гидрата малонатобензгидразиддиаквакобальта (II) // *Журн. неорган. химии.* -2016. -**61**, № 4. -С. 455–462.
15. Анцышкіна А.С., Кокшарова Т.В., Сергиенко В.С. и др. Синтез, ИК-спектроскопическое исследование и кристаллическая структура трис(бензгидразид)никель (II) дихлорид дигидрата $[\text{Ni}(\text{L})_3]\cdot \text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Там же. -2016. -**61**, № 1. -С. 36–40.
16. Ma S.L., Zhang L.Z. Synthesis and Characterization of Three Novel Ferromagnetic Copper (II) Binuclear Complexes Bridged by Phthalato // *Polish J. Chem.* -2002. -**76**, № 11. -P. 1537–1543.
17. Prout C.K., Carruthers J.R., Rossotti J.C. Structure and Stability of Carboxylate Complexes. IX. Crystal and Molecular Structure of Copper (II) Phthalate Monohydrate // *J. Chem. Soc. A.* -1971. -P. 3350–3354.
18. Kuppusamy K., Govindarajan S. Synthesis, spectral and thermal studies of some 3d-metal hydroxybenzoate hydrazinate complexes // *Thermochim. Acta.* -1996. -**274**. -P. 125–138.
19. Lajunen L.H.J., Kokkonen P. Solid state decomposition studies of some metal (II) salicylate complexes // *Thermochim. Acta.* -1985. -**85**. -P. 55–58.
20. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.

REFERENCES

1. Iskander M.F., Zayan S.E., Khalifa M.A., El-Sayed L. Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals–VI. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. **36**: 551.
2. Nuburg S.C., Baker R.J., Szymanski J.T. Crystal and molecular structure of bis(N-benzoylhydrazine)copper (II) pentachlorotricuprate (I), a new complex containing copper in mixed oxidation states. *Inorg. Chem.* 1971. **10**: 138.
3. Odunola O.A., Adeoye I.O., Woods J.A.O. Synthesis and structural features of copper (II) complexes of benzoic acid and methyl substituted benzoic acid hydrazides and X-ray structure of $\text{Cu}[\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2]_2(\text{NO}_3)_2$. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry.* 2002. **32**: 801.
4. Klimova V.A. *The Main Micromethods of Analysis*

- of *Organic Compounds*. (Moscow: Khimiya, 1975). [in Russian].
5. *A guide to laboratory studies in pharmaceutical chemistry*. Ed. A.P. Arzamastsev. (Moscow: Meditsina, 1995). [in Russian].
 6. Gogorishvili P.V., Kharitonov Yu.Ya., Karkarashvili M.V., Machkhoshvili R.I. Complex compounds of metals with benzoylhydrazine. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1969. **14**: 2891. [in Russian].
 7. Gogorishvili P.V., Karkarashvili M.V., Kalandarishvili D.Z. Benzoylhydrazine complex compounds of transition metal halides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1969. **14**: 1516. [in Russian].
 8. Miminoshvili Ye.B. Hydrazide Complexes of Metals. *Russian Journal of Structural Chemistry*. 2009. **50**: 168.
 9. Titov Ye.V., Grekov A.P., Rybachenko V.I., Shevchenko V.V. A study of the relationship between certain parameters of IR spectra and the reactivity characteristics of carboxylic acids hydrazides. *Theoretical and experimental chemistry*. 1968. **4**: 742. [in Russian].
 10. Dodoff N., Grancharov K., Gugova R., Spassovska N. Platinum (II) complexes of benzoic- and 3-methoxybenzoic acid hydrazides. Synthesis, characterization, and cytotoxic effect. *J. Inorg. Biochem*. 1994. **54**: 221.
 11. El-Hendawy A.M. Complexes of ruthenium (II) and (III) derived from O,N-donor ligands, and their efficiency as catalytic oxidants for alcohols. *Polyhedron*. 1991. **10**: 2137.
 12. Emmanuel S.A., Thomas S.A., Idris S.O., Iyun J.F. Syntheses and spectral studies of copper (II) sulphate complex with furancarbamide, benzoic acid hydrazide and its acetone hydrazone derivative. *Der Pharma Chemica*. 2012. **4**: 370.
 13. Arjunan V., Rani T., Mythili C.V., Mohan S. Synthesis, FTIR, FT-Raman, UV-visible, ab initio and DFT studies on benzohydrazide. *Spectrochim. Acta. Part A*. 2011. **79**: 486.
 14. Antsyshkina A.S., Koksharova T.V., Sadikov G.G., Sergienko V.S., Mandzii T.V. Malonatobenzhydrazidediaquacobalt (II) hydrate: Synthesis, crystal and molecular structures. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. **61**: 434.
 15. Antsyshkina A.S., Koksharova T.V., Sergienko V.S., Mandzii T.V., Sadikov G.G. Synthesis, IR-Spectroscopic Study and Crystal Structure of Tris-(benzohydrazide)nickel (II) Dichloride Dihydrate $[\text{Ni}(\text{L})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. **61**: 33.
 16. Ma S.L., Zhang L.Z. Synthesis and Characterization of Three Novel Ferromagnetic Copper (II) Binuclear Complexes Bridged by Phthalato. *Polish J. Chem*. 2002. **76**: 1537.
 17. Prout C.K., Carruthers J.R., Rossotti J.C. Structure and Stability of Carboxylate Complexes. IX. Crystal and Molecular Structure of Copper (II) Phthalate Monohydrate. *J. Chem. Soc. A*. 1971. 3350.
 18. Kuppusamy K., Govindarajan S. Synthesis, spectral and thermal studies of some 3d-metal hydroxybenzoate hydrazinate complexes. *Thermochim. Acta*. 1996. **274**: 125.
 19. Lajunen L.H.J., Kokkonen P. Solid state decomposition studies of some metal (II) salicylato complexes. *Thermochim. Acta*. 1985. **85**: 55.
 20. Lever A. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Vol. 2. (Moscow: Mir, 1987). [in Russian].

Поступила 16.05.2018

УДК 661.183: 661.128

А.С.Федоришин*, С.С.Ставицкая

ПОИСК НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА БИОТОПЛИВА ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*

* e-mail: ispe@ispe.kiev.ua

Представлены результаты исследований способов нахождения наиболее активных углеродных кислотных катализаторов процессов превращения триглицеридов жирных кислот в углеводороды топливного назначения (синтеза биодизеля) — введение гетероатомов O, S, P на углеродную поверхность, нанесение тонкого углеродного слоя с каталитически активными добавками на неорганическую (инертную) основу, использование модельных реакций в качестве тестового метода нахождения эффективных путей получения биотоплив.

К л ю ч е в ы е с л о в а: углеродные катализаторы, синтез биодизеля, модификация поверхности, каталитические свойства, протолитические реакции.

ВВЕДЕНИЕ. Общеизвестно, что биомасса как относительно быстрый аккумулятор солнечной энергии может рассматриваться в качестве одной из альтернатив традиционным ископаемым энергоносителям — нефти, природному газу, углю. Энергию биомассы можно использовать непосредственно или опосредованно, перерабатывая ее в более качественные энергоносители — топливный биогаз и синтез-газ [1], топливные жидкости, транспортные топлива [2] и ценные продукты для химической промышленности. Производство моторных топлив рассматривается как одно из важных направлений развития биоэнергетики.

Биодизель является возобновляемым моторным топливом, которое может быть произведено из растительных и животных жиров либо жировых отходов, прошедших технологический цикл в пищевой промышленности, и по своему химическому составу представляет собой смесь моноалкиловых эфиров высокомолекулярных жирных кислот (триглицеридов), в которых число атомов углерода может варьироваться в пределах 6—24. В настоящее время этот продукт производится путем переэтерификации (ПЭ) жиров и масел метиловым или этиловым спиртами в присутствии гомоген-

ных основных или кислотных катализаторов.

К топливным эфирам жирных кислот (биодизелю) предъявляются достаточно жесткие требования (нейтральное значение pH, низкое содержание щелочных металлов, мыл), что обусловило интерес к разработке гетерогенных катализаторов процессов ПЭ триглицеридов жирных кислот растительного происхождения.

Биодизель имеет много экологических и технических преимуществ по сравнению с обычным дизельным топливом и его с полным правом можно отнести к разделу так называемого зеленого топлива. Это безопасное, не токсическое и поддающееся биоразложению топливо, которое практически не содержит серы, обладает намного меньшей вязкостью даже при низких температурах, чем у исходных масел, что позволяет использовать его даже в странах с умеренным климатом, имеет повышенную смазывающую способность и, следовательно, продлевает жизненный цикл двигателя. Кроме того, в процессе его работы выбрасывается на 70 % меньше несгоревших углеводородов, в том числе канцерогенных, выброс угарного газа уменьшается на 35 %, мутагенов — на 80 %, оксидов серы — на 100 %. Поэтому биодизель занимает лидирующее место среди различных типов био-

топлив по объемам мирового производства.

В настоящее время имеется прогрессивная тенденция, связанная с разработкой более простых и удобных технологий на основе твердых гетерогенных катализаторов (не растворимых в основных реагентах кислот и оснований) [3, 4], поскольку их использование в производстве, например, биодизеля исключает проблемы коррозии, отходов, позволяет организовать многократный, непрерывный, менее сложный процесс с получением конечного продукта, более высокого по качеству, чем при гомогенном способе производства. С учетом этого обстоятельства в последние годы развернуты активные исследования, направленные на создание и исследование свойств твердых пористых кислот и оснований, которые проявляют каталитическую активность (КА) в процессах ПЭ масел и жиров [3–11].

Данная работа посвящена разработке способов получения новых эффективных твердых кислот (в основном на основе углеродных материалов (УМ)), предназначенных для использования в процессах синтеза биодизеля, то есть в реакциях ПЭ рапсового масла метиловым и этиловым спиртами. При этом одной из особенностей изучаемых процессов было использование для ПЭ не только токсичного метанола, но и, прежде всего, доступного в Украине азеотропа этанола — технического этилового спирта, содержащего 4 % воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Методы получения катализаторов и изучение их свойств. Для нахождения способов получения наиболее активных углеродных катализаторов синтеза биотоплива были использованы различные исходные материалы — природные и синтетические [4, 6–10], методы модифицирования конечных УМ разным количеством кислорода [9], введение в поверхностный слой УМ сильноокислотных групп SO_3^-H^+ [4, 6, 8]. По специально разработанной методике были получены также фосфорсодержащие УМ с различным содержанием модифицирующей добавки — Р [4, 12, 13]. В работе использовали также метод нанесения тонкого углеродного слоя, содержащего каталитическую добавку, на инертную поверхность, например, на кольца Рашига [8].

Для получения твердых кислотных катализаторов были использованы синтетические смолы — фенолформальдегидные (ФФ) различного состава и грануляции и стиролдивинилбензольная (СКС), природная фруктовая абрикосовая косточка (КАУ), а также, впервые, скорлупа кокосового ореха (кокосовый активированный уголь 607 С (Auquacarb “Chemviron Carbon”). Исходные продукты подвергали карбонизации с изменением температурного и временного режима, предварительно обрабатывали различными химическими реагентами, меняли газовую среду, применяя инертную атмосферу, а также активирование в воздухе и водяным паром.

Впервые были разработаны высокопористые сильноокислотные катализаторы на основе гранулированных УМ. Синтезировано более 400 катализаторов этого типа, исследована их пористая структура (общий объем пор по бензолу, распределение пор по радиусам, объем микропор, общая удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ образцов по аргону) с использованием скоростного сорбционного анализатора Quantochrome Corp. NOVA 2200 E и химия поверхности (кислотность активной компоненты с применением химического метода титрования поверхностных групп по Бему [7] и метод потенциометрического титрования [6–10]), а также каталитическая активность КА в реакции ПЭ рапсового масла сухим метанолом и техническим этанолом, содержащим 4% воды. Реакцию осуществляли в специальных реакторах (“бомбах”) под давлением и при определенной температуре (обычно 150–160 °С) с продолжительностью процесса 5–6 ч. В некоторых опытах время испытаний составляло более 20 ч. Навеска катализатора была 1–1.5 г; соотношение катализатор : исходное масло выбирали 1:10. Степень конверсии рапсового масла в реакции ПЭ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе системы Wasters Breeze System с рефрактометрическим детектором, применяя в качестве подвижной фазы толуол. Для анализа 50 г образца масла растворяли в 2.5 мл толуола. Степень конверсии в процентах рассчитывали из соотношения площадей пиков рапсового масла и про-

дукта ПЭ с использованием программного обеспечения Empower Software.

Структурно-сорбционные, кислотные и каталитические свойства углеродных катализаторов реакции ПЭ рапсового масла. При определении кислотных свойств синтезированных материалов результаты химического титрования (определение СОЕ, мМоль/г) подтверждались и данными потенциометрического метода (рис. 1, 2). Из хода кривых для исходных карбо-

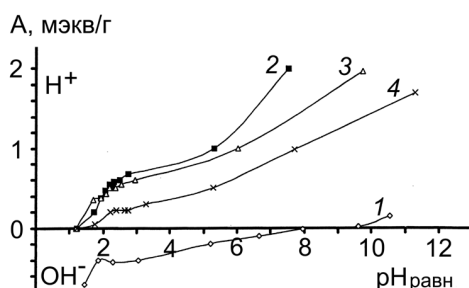


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования на фоне 0.1 н. NaCl: 1 — исходный СКС; 2 — СКС, карбонизованный в аргоне + 15 % H_3PO_4 ; 3 — СКС, активированный при 300 °С + 15 % H_3PO_4 ; 4 — СКС, активированный при 500 °С + 15 % H_3PO_4 . Здесь и на рис. 2 температура катализа — 160 °С.

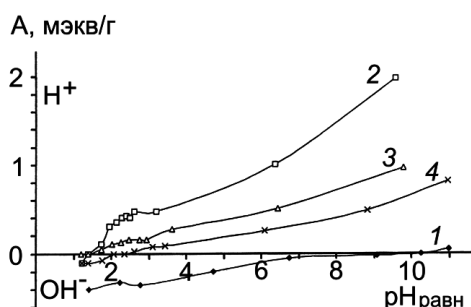


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования на фоне 0.1 н. NaCl: 1 — уголь 607 С из кокосового ореха, карбонизат; 2 — 607 С + 15 % H_3PO_4 ; 3 — 607 С активированный при 300 °С + 15 % H_3PO_4 ; 4 — 607 С, активированный при 500 °С + 15 % H_3PO_4 .

низатов и фосфорилированных (15 % H_3PO_4) после карбонизации при 300 и 500 °С в токе водяного пара стиролдивинилбензольного сополимера SP (рис. 1) и УМ из кокосового ореха (607 С) (рис. 2) установлено, что кислотность поверхности, как и в случае сульфированных образцов из тех же исходных продуктов, резко повышается: уже при $pH \sim 1.5-2$ идет процесс ка-

тионного обмена (Na^+), что свидетельствует о появлении поверхностных кислотных групп со значениями $P_a \sim 1.5-2$. Из данных табл. 1 следует, что в зависимости от исходного сырья и условий получения, способов модифицирования конечный углеродный катализатор имел величину удельной поверхности $S_{уд}$ по аргону от 4 до 900 m^2/g ; по данным сорбционных измерений (величине сорбции N_2 при 77 К) все полученные образцы были микро- и мезопористыми с радиусами пор $r \sim 12-72 \text{ \AA}$.

О превращениях, протекающих в системах с рапсовым маслом до и после катализа, судили также по результатам ЯМР. Следует отметить, что по опытным данным с увеличением температуры карбонизации (от 500 до 800 °С), например, смолы СКС в атмосфере аргона удельная поверхность полученных образцов уменьшалась. Происходило это скорее всего из-за перестройки (уплотнения) углеродной матрицы при температурной обработке.

Практически все карбонизаты хорошо сульфировались концентрированной серной кислотой. Общая обменная емкость определялась природой исходного материала, температурой предварительной карбонизации и ее некоторыми условиями. Менее упорядоченные системы (с более аморфным углеродом) сульфировались лучше, образцы получались с повышенной кислотностью.

Важно отметить, что КА фактически коррелировала с сорбционной емкостью по отношению к протонам при $pH \sim 2$. Так, на рис. 1 видно, что эта емкость (так же, как и КА) являлась наибольшей при СОЕ 0.4–0.6 мМоль/г для образцов (кривые 2 и 3), а на рис. 2 это имеет место в случае образца 2.

Для улучшения показателей пористости (увеличения $S_{уд}$), а, следовательно, и КА, многие образцы подвергались дополнительному активированию в токе водяного пара. С целью улучшения КА синтезированных катализаторов изменяли и время проведения опытов от (в основном) 6–8 ч до 20 и, в особых случаях, до 46 ч (табл. 1).

Каталитические свойства УМ характеризовали степень превращения исходного рапсового масла в процентах (табл. 1) и многократ-

Т а б л и ц а 1

Данные испытаний углеродных катализаторов в реакции ПЭ рапсового масла спиртами

Исходное сырье	Катализатор	COE, мм/г	Номер цикла	Степень пре- вращения, %	$S_{уд}$, м ² /г	$r_{пор}$, Å
Сульфированная абрикосовая косточка	KS -5	KS -5	1	95.7	104	17
	KS 11	4.4	1	100.0	201	—
	KS -12	4.0	1	100.0	76	—
	KS -13	3.0	1	100.0	—	—
Фосфорилированная абрикосовая косточка	KP-1	—	1	88.8	—	—
	KP-1	—	5	87.1	—	—
	KP-1	—	8	85.7	—	—
Фосфорилированная кокосовая косточка	607 C-P	2.1	1	82.5	900	—
		1.6	4	73.9	—	—
Кольца Рашига K ₀ P	K ₀ P -исходн.	—	1	88.6	—	—
		—	4	87.6	—	—
		—	6	76.5	—	—
K ₀ P актив.+ P	300 °C	—	—	100	—	—
K ₀ P актив.+ P	500 °C	—	1	96.4	—	—
ФФ-1 крупная фракция	ФФ-1	1.0	1	76.7	704	91
ФФ-1 крупная фракция сульфированная	карбонизат					
	ФФ-1-S	2.2	1	83.8	271	22
ФФ-2 мелкая фракция	карбонизат					
	ФФ-2	0.4	1	75.3	800	18
ФФ-2 мелкая фракция сульфированная	карбонизат					
	ФФ-2-S1	3.2	1	85.9	657	56
ФФ-1 фосфорилированная	ФФ-1-P	—	1	95.2	—	—
		—	3	89.6	—	—
		—	5	87.8	—	—
		—	1	94.4	—	—
ФФ-2 фосфорилированная	ФФ-2 P	—	3	89.8	—	—
		—	6	76.7	—	—
		—	1	78.1	94	68
СКС	СКС	—	1	78.1	94	68
СКС активированная	карбонизат					
	350 °C	—	1	96.0	—	—
	600 °C	—	1	99.6	—	—
СКС сульфированная	700 °C	—	1	93.8	—	—
	SS-1	4.6	1	91.6	267	—
	SS-3	2.4	1	92.2	11	14.5
	SS-4	4.6	1	88.5	8	17
	SS-10	2.8	1	100	280	—
	SS-13	2.4	1	95.6	741	—
СКС-P активированная	SP-350	—	1	94.1	—	—
	SP-350	—	4	90.1	—	—
СКС-P активированная	SP-500	—	1	86.7	—	—
	SP-500	—	4	80.9	—	—

П р и м е ч а н и е. Без катализатора — 9 % превращения.

ностью каталитического действия в реакции ПЭ, для чего для наиболее активных контактов процесс синтеза биодизеля проводили несколько

раз (см. номер цикла) на одной и той же навеске катализатора, меняя на новые исходные продукты. На рис.3 представлены данные о том,

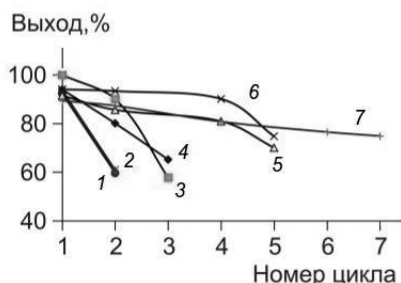


Рис. 3. Зависимость выхода конечного продукта (в %) от цикла к циклу в опытах на модифицированных кольцах Рашига: 1–4 — серой и 5–7 — фосфором.

как действует многократность использования углеродных катализаторов на основе колец Рашига, модифицированных серой и фосфором, на их КА и было отмечено ее некоторое снижение от цикла к циклу (см. также табл. 1). Сравнительное изучение S- и P-содержащих образцов при их многократном применении показало, что наиболее устойчивыми оказались фосфорсодержащие образцы. В реакциях ПЭ сухого и обводненного метанола, а также технического этилового спирта (4–6 % воды) наблюдается эффективное участие обоих спиртов; при этом достигаются весьма высокие степени превращения (92–100 %).

Одна из важных характеристик получаемого биодизеля — его вязкость. Исследования показали, что вязкость продукта, полученного в первом цикле, оказалась в 4–5 раз меньше вязкости исходного масла. Например, для образцов SS-4, SS-13 эта величина составляла 14.5 и 12.1 мПа·с при 20 °С, исходное рапсовое масло имело вязкость 60.9 мПа·с [8].

Из всех полученных образцов, на наш взгляд, наиболее перспективными были УМ, полученные на основе смолы СКС и колец Рашига, а также из скорлупы кокосового ореха. Угли из абрикосовой косточки обладали худшими структурно-сорбционными характеристиками (низкие величины удельной поверхности и объема сорбционных пор), а их КА в изученной реакции была столь же высокой, что и у углей на основе смолы СКС: степень превращения на них достигала 100 % (табл. 1, образцы SS-10, KS-12, KS-13 и др.) и сохранялась в пределах 80–90 % при двух- и трехкратном ис-

пользовании одного и того же катализатора на одной порции масла (табл. 1).

Использование модельных реакций синтеза и гидролиза сложных эфиров для нахождения эффективных катализаторов синтеза биодизеля. Многочисленные исследования каталитических свойств окисленных ОУ УМ в жидкофазных и паровых протолитических реакциях показали, что их каталитическому действию благоприятствует увеличение общего количества протоногенных групп [12, 14]. Однако однозначной связи между СОЕ и способностью углеродных контактов ускорять, например, реакции этерификации (Э) и ПЭ жиров, лежащие в основе синтеза биодизельного топлива, не было [4, 7]. Действительно, образцы, имеющие одинаковую обменную емкость, проявляют разную КА. Высокой активностью обладает образец с существенно меньшей емкостью.

Ранее [6, 7, 14] нами отмечалось, что для ОУ, приготовленных из одного и того же материала и окисленных до разной степени в идентичных условиях, наблюдается пропорциональная зависимость КА в реакции Э карбоновых кислот от общего количества кислотных центров. Вероятно, в работе [14] были исследованы угли одной основы, но полученные в разное время, в разных условиях окисления. Учитывая практическую важность названных процессов, необходимо было определить влияние общего содержания протоногенных групп на ОУ одного происхождения, окисленных одним и тем же окислителем на примере модельных реакций Э (в данном случае Э уксусной кислоты бутанолом и, для сравнения гидролиза (Г) этилацетата), в одинаковых температурных и временных условиях. Проведенные исследования должны были помочь установить, от чего зависит КА кислотных катализаторов в протолитических реакциях, что позволило бы целенаправленно подходить к выбору углеродных катализаторов для ускорения практически важных процессов, чтобы используя несложные модельные реакции Э и Г, можно было быстро выбирать в данной серии кислотных катализаторов наиболее эффективные, что в дальнейшем позволило применять, например, в реакции того же

типа — в синтезе биодизеля. Тем самым предлагалось достаточно хорошо изученные протолитические реакции, лежащие в основе производства биодизельного топлива (например, Э жирных кислот), использовать в качестве теста на наиболее эффективные катализаторы в этом промышленно важном процессе.

Окисление углей — не единственный способ введения в их поверхностный слой привитых кислотных группировок. Протонная функционализация поверхности может быть достигнута путем сульфирования активных углей АУ и иных УМ концентрированной серной кислотой (сульфоуголь) [6, 14] или методом их фосфорилирования при термообработке фосфорной кислотой [4, 12, 13, 15] (табл. 1).

В работе [14] представлены данные о влиянии степени окисления УМ на подвижность протона в поверхностных функциональных группах ПФГ ОУ, то есть на их кислотность. Квантово-химические расчеты убедительно продемонстрировали увеличение подвижности протона (кислотности) ПФГ по мере их накопления в кластерах. Было доказано, что карбоксильные группы, связанные с поверхностью ОУ, обладают на 2–3 порядка большей кислотностью, чем те же группировки на карбоксильных смолах.

КА угольных катализаторов в реакциях Э и Г оценивали, как в работе [7]. Ее определяли в процентах прореагировавшей (Э) либо выделившейся (Г) уксусной кислоты, либо характеризовали производительностью W катализатора — количеством кислоты, определенной в единицу времени на единицу веса катализатора (табл. 2 и 3).

На примере модельных реакций синтеза бутилацетата и гидролиза этилацетата было показано (рис. 3 и табл. 2, 3), что с ростом общего количества ПФГ (величины СОЕ) КА ОУ, как правило, увеличивается.

Интересно отметить, что на впервые выбранных для катализа углях 607 С (табл. 2) процесс гидролиза этилацетата протекает более интенсивно, чем синтез сложного эфира (Э), причем модифицированные (фосфорсодержащие и сульфированные) образцы намного лучше ускоряли исследуемые реакции, чем окисленные

Т а б л и ц а 2

Этерификация уксусной кислоты бутанолом и гидролиз этилацетата на исходном угле из кокосового ореха, окисленного азотной кислотой до различной обменной емкости

Уголь 607 С	СОЕ, мМоль/г	Этерификация		Гидролиз	
		%	W	%	W
Исходный	0.6	4.6	0.27	1.0	0.05
Окисленный	1.7	13.8	0.83	25.9	1.29
„	1.8	10.6	0.62	27.0	1.35
„	2.6	18.8	10.83	72.9	3.64

П р и м е ч а н и е. W — производительность катализатора, мМоль/л·г_{к-ра}·ч.

Т а б л и ц а 3

Гидролиз этилацетата, этерификация уксусной кислоты бутанолом и переэтерификация рапсового масла на серосодержащих углях SS с разным количеством кислотных групп

Уголь	СОЕ, мМоль/г	Г, %	Э, %	ПЭ, %
SS-2	0.8	7.7	5.1	65.2
SS-8	1.2	37.5	30.2	80.1
SS-6	1.8	64.9	44.9	88.5
SS-3	2.4	66.6	46.0	92.2
SS-7	2.8	74.2	51.1	94.0

той же природы. Действительно, скорость синтеза бутилацетата на окисленном угле 607 С составляла ~11 %, тогда как Р-содержащие угли из кокоса были в 4–5 раза активнее немодифицированных углей той же породы — на них наблюдались уже 45–49 %-ные превращения реагирующих веществ в конечный продукт. Объяснить это можно выраженной кислотностью [12] привитых в ПФГ фосфатных группировок.

Проведенные сравнительные исследования каталитических свойств выбранных углей сильнокислотных твердых катализаторов в кислотно-основных модельных и имеющих промышленно важное значение реакциях (табл. 3) показали, что наиболее активные углеродные катализаторы в реакциях Э и Г могут эффективно ускорять и реакцию синтеза биодизеля. Уда-

лось достигнуть весьма высоких степеней превращения (до 94 %) на серусодержащих УМ на основе сополимера СКС (SS) (рис. 3). Просматривается явная параллельная зависимость между КА выбранных образцов с разной степенью окисления (от 0.8 до 2.8 мМоль/г) в реакциях Г и Э и ПЭ рапсового масла: уголь с высокой активностью, например, в случае Г до 74.2 % оказался самым активным и в промышленно важном процессе синтеза биодизеля (94.1 %).

Таким образом, в случае ПЭ рапсового масла спиртами было установлено особое свойство сильноокислотных сульфированных УМ, а именно их способность катализировать процессы переноса протона. Исследуемые нами модельные реакции кислотного типа (Э и Г) реально могут быть тестовыми на наиболее активный углеродный катализатор при ПЭ растительных жиров — в синтезе биодизеля.

ВЫВОДЫ. Получены новые гранулированные сильноокислотные гетерогенные углеродные катализаторы синтеза биодизельного топлива, приготовленные на основе синтетических сополимеров и смол (фенолформальдегидные ФФ различного состава и грануляции и стиролдивинилбензольная СКС), а также природных фруктовых косточек и скорлупы кокосового ореха. Определены основные структурно-сорбционные характеристики синтезированных катализаторов; с использованием химического и потенциометрического методов, охарактеризованы их кислотные свойства, наличие и распределение ПФГ по кислотности. Оптимизированы условия получения УМ с высоким содержанием ПФГ, что обеспечивало высокие выходы продуктов ПЭ (биодизеля) при температурах 150–160 °С, модифицированных разными способами, с максимальной КА в реакции ПЭ рапсового масла не только сухим метанолом и этанолом, но и этими же спиртами, содержащими 4–6 % воды. Показано, что с помощью разработанных углеродных катализаторов можно получать конечный продукт с пониженной вязкостью при 95–100 %-м превращении и многократном использовании одного и того же катализатора.

Изучена КА синтезированных углей в модельных реакциях этерификации уксусной кислоты бутанолом, гидролиза уксусноэтилового

эфира и синтеза биодизеля. Установлено, что эффективнее всего протекает процесс Г эфира на всех углеродных катализаторах по сравнению с реакцией Э. Модифицированные серой и фосфором угли были более активны, чем окисленные в Н-форме модификации. Наиболее каталитически активными оказались углеродные контакты, протонную функционализацию которых проводили путем сульфирования синтетического угля из полимерного сырья (типа SS). Сопоставление их КА в исследуемых модельных реакциях и в синтезе биодизеля, в основе которого лежат процессы ПЭ растительных жиров, а также Э свободных жирных кислот спиртами, показало, что лучшие угли в модельных протолитических реакциях являются одновременно и наиболее эффективными в производстве биодизельного топлива.

Установлено, что поиск наиболее активного катализатора в модельных кислотно-основных реакциях имеет важное практическое значение, поскольку может служить тестом на лучший оптимальный УМ в качестве катализатора синтеза биодизеля. Наличие на угольных катализаторах ПФГ разной кислотности способно в известной мере расширить диапазон реакций, где они могут быть использованы, и не только в процессах получения биодизельного топлива.

ПОШУК НОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ СИНТЕЗУ БІОПАЛИВА З ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ СИРОВИНИ

О.С.Федоришин*, С.С.Ставицкая

Институт сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна,

** e-mail: ispe@ispe.kiev.ua*

Представлено результати досліджень способів знаходження найбільш активних вуглецевих кислотних каталізаторів процесів перетворення тригліцеридів жирних кислот у вуглеводні паливного призначення (синтезу біодизеля) — введення гетероатомів О, S, Р на вуглецеву поверхню, нанесення тонкого вуглецевого шару з каталітично активними добавками на неорганічну (інертну) основу, використання модельних реакцій в якості тестового методу знаходження ефективних шляхів отримання біопалив.

К л ю ч о в і с л о в а: вуглецеві каталізатори, синтез біодизелю, модифікація поверхні, каталітичні властивості.

SEARCH FOR NEW CARBON CATALYSTS OF BIOFUEL SYNTHESIS FROM RENEWABLE RAW MATERIALS

A.S.Fedorishin*, S.S.Stavitskaya

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology,
National Academy of Sciences of Ukraine,
13 General Naumov Str., Kiev, 03164, Ukraine
* e-mail: ispe@ispe.kiev.ua*

Biodiesel is a renewable motor fuel that can be produced from vegetable and animal fats or fatty waste that has passed the technological cycle in the food industry and is chemically a mixture of triglycerides. Usually, this product is produced by transesterification of fats and oils with methyl or ethyl alcohols in the presence of both homogeneous basic or acid catalysts, and recently more advantageous in use heterogeneous: the use of the latter in the production of biodiesel excludes problems of corrosion, waste, allows you to organize multiple, continuous, less complex process with the production of the final product, a quality much higher than with a homogeneous method of production.

This work is devoted to the development of methods for the production of new effective solid acids (mainly based on carbon materials) intended for use in biodiesel synthesis processes. New granular strongly acidic heterogeneous carbon catalysts for the synthesis of biodiesel fuel, prepared on the basis of synthetic copolymers and resins, as well as natural fruit bones and coconut shells, have been obtained.

The main structural-sorption characteristics of synthesized catalysts are determined; using chemical and potentiometric methods, their acid properties, presence and distribution of surface functional groups by acidity are characterized. The conditions for the production of carbon materials with a high content of surface functional groups were optimized, which ensured high yields of transesterification products (biodiesel) at temperatures of 150–160 °C, modified by different methods, introduction of heteroatoms O, S, P onto the carbon surface, deposition of a thin carbon layer with catalytically active additives on an inorganic (inert) basis, the use of model reactions as a test method for finding effective ways of obtaining biofuel with a maximum catalytic activity in the transesterification reaction of rapeseed oil. Modified by sulfur and phosphorus coals were more active than oxidized in the H-form modifications.

It is shown that with the developed carbon catalysts it is possible to obtain a final product with a

reduced viscosity at a 95–100 % conversion and multiple use of the same catalyst. It has been found that the search for the most active catalyst in model acid-base reactions has an advantageous practical value, can serve as a test for the best optimal carbon material as a catalyst for biodiesel synthesis. The presence on the carbon catalysts of surface functional groups of different acidity is able to extend the range of reactions to a certain extent, where they can be used, and not only in the processes of obtaining biodiesel fuel.

К е у w o r d s: carbon catalysts, synthesis of biofuel, modification of carbon surface, catalytically properties, reactions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elliot D.C. Processing of biomass into high-quality energy sources – fuel biogas and synthesis gas // *Energy Fuels*. -2007. -**21**. -P. 1792–1797.
2. Sharma Y.C., Singh B., Upadhyay S.N. Production of motor swamps as one of the important directions in the development of bioenergy // *Fuel*. -2008. -**87**. -P. 2355–2361.
3. Яковлев В.А., Хромова С.А., Бухтияров В.И. Гетерогенные катализаторы процессов превращения триглицеридов жирных кислот и их производных в углеводороды топливного назначения // *Успехи химии*. -2011. -**80**. -С. 955–987.
4. Ставицкая С.С., Федоришин А.С., Стрелко В.В. Химическая переработка жиров на кислотных углеродных катализаторах. -Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2015. [in Russian].
5. Варфоломеев С.Д., Ефременко Е.Н., Крылова Л.П. Биотехнологические достижения при получении различных типов биотоплив // *Успехи химии*. -2010. -**79**. -С. 544–556.
6. Федоришин А.С., Стрелко В.В. Ставицкая С.С. и др. Твердые кислотные катализаторы синтеза биодизельного топлива на основе пиролизованых природных и синтетических полимерных материалов // *Журн. прикл. химии*. -2010. -**83**, № 2. -С. 282–287.
7. Селективная сорбция и катализ на активных углях / Под ред. В.В.Стрелко. -Киев: Наук. думка, 2008.
8. Стрелко В.В., Федоришин А.С., Ставицкая С.С., Денисович В.А. Синтез и исследование свойств кислотных катализаторов на основе активных углей в реакции переэтерификации растительных жиров // *Катализ и нефтехимия*. -2012. -№ 21. -С. 137–142.
9. Федоришин А.С., Ставицкая С.С., Гоба В.Е. Жидкофазный гидролиз этилацетата на углях различного происхождения с разной степенью окисления // *Укр. хим. журн*. -2014. -**80**, № 11–12. -С. 87–91.

10. Ставицкая С.С., Федоришин А.С., Стрелко В.В. Переэтерификация и этерификация триглицеридов для улучшения их свойств на углеродных катализаторах // Там же. -2016. -**82**, № 2. -С. 84–90.
11. Zong V-H., Duan Z.-O., Lou W.-Y. Creation and investigation of the properties of solid porous acids and bases as catalysts for the processes of modification of oils and fats // *Green Chem.* -2007. -№ 7. -Р. 434–440.
12. Strelko V.V., Stavitskaya S.S., Gorlov Yu. I. Proton catalysis with activated carbon and partially pyrolyzed carbonaceous materials // *Chinese J. Catal.* -2014. -**35**. -Р. 815–823.
13. Ставицкая С.С., Поддубная О.И., Цыба Н.Н., Пузий А.М. Каталитические свойства фосфорсодержащих углей в реакции гидролиза этилацетата // Теорет. и эксперимент. химия. -2014. -**50**, № 3. -С. 185–190.
14. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
15. Пузий А.М., Ставицкая С.С., Викарчук В.М. и др. Структурно-сорбционные свойства активных углей из кокосового ореха, модифицированных гетероатомами фосфора // Теорет. и эксперимент. химия. -2012. -**48**, № 12. -С. 252–256.
- Biotechnological approach to obtaining different types of biofuel. *Success of Chemistry*. 2010. **79**: 544. [in Russian].
6. Fedorishin A.S., Strelko V.V., Stavitskaya S.S., Yakovlev V.I., Tsyba N.N., Mil'grandt V.G. Solid acid catalysts for synthesis of biodiesel fuel from pyrolyzed natural and synthetic polymeric materials. *J. Appl. Chem.* 2010. **83** (2): 281. [in Russian].
7. Strelko V.V. (edited by). Selective Sorption and Catalysis on Active Carbon and Inorganic Ion Exchangers (Kiev: Naukova dumka, 2008). [in Russian].
8. Strelko V.V., Fedorishin A.S., Stavitskaya S.S., Denisovich V.A. Synthesis and study of the properties of acid catalysts on the basis of active carbons in the reaction of transesterification of vegetable fats. *Catalysis and oil-chemistry*. 2012. (21): 137.
9. Fedorishin A.S., Stavitskaya S.S., Goba V.E. Liquid-phase hydrolysis of ethyl acetate on carbons of different origin with different degrees of oxidation. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Ukrainian Chemistry Journal)*. 2014. **80** (11–12): 87.
10. Stavitskaya S.S., Fedorishin A.S., Strelko V.V. Esterification and transesterification of triglycerides to improve their properties on carbon catalysts. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Ukrainian Chemistry Journal)*. 2016. **82** (2): 84.
11. Zong V-H., Duan Z.-O., Lou W.-Y. Creation and investigation of the properties of solid porous acids and bases as catalysts for the processes of modification of oils and fats. *Green Chem.* 2007. (7): 434.
12. Strelko V.V., Stavitskaya S.S., Gorlov Yu. I. Proton catalysis with activated carbon and partially pyrolyzed carbonaceous materials. *Chinese J. of Catalysis*. 2014. **35**: 815.
13. Stavitskaya S.S., Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Tsyba N.N. Catalytic properties of phosphorus-containing carbons in hydrolysis of ethyl acetate. *Theor. Experim. Chem.* 2014. **50** (3): 185.
14. Tarkovskaya I.A. Oxidized carbon. (Kiev: Naukova dumka, 1981). [in Russian].
15. Puziy A.M., Stavitskaya S.S., Vikarchuk V.M., Poddubnaya O.I., Tsyba N.N. Structural-sorption properties of active carbons from coconut, modified by phosphorus heteroatoms. *Theor. Experim. Chem.* 2012. **48** (12): 252.

REFERENCES

Поступила 16.01.2018

УДК 541.123.3

О.А.Корнієнко*, О.Р.Андрієвська, А.В.Самелюк

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ ТА ЕРБІЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1500 °С**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна

* e-mail: kornienkooksana@ukr.net

За допомогою методів рентгенівського фазового аналізу і петрографії досліджено фазові рівноваги та структурні перетворення в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$ при 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі гексагональної (А) модифікації La_2O_3 , кубічної (С) модифікації Er_2O_3 та упорядкованої фази LaErO_3 (R), що кристалізується в структурі типу перовскиту з ромбічним викривленням. Визначено границі фазових полів та параметри елементарних комірок утворених фаз.

Ключові слова: оксиди лантану та ербію, фазові рівноваги, тверді розчини, функціональна і конструкційна кераміка.

ВСТУП. Необхідність у нових матеріалах збільшується внаслідок розвитку існуючих та появи нових галузей техніки. Оксиди рідкісноземельних елементів (РЗЕ) є перспективними для створення матеріалів широкого спектру використання: у радіоелектроніці, оптоелектроніці, приладобудуванні, атомній та лазерній техніці, машинобудуванні, хімічній промисловості, металургії, медицині тощо [1–6]. Фазові рівноваги в багатокомпонентних системах є фізико-хімічною основою створення нових матеріалів.

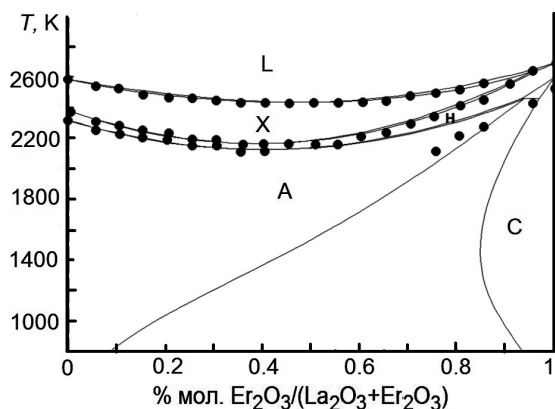


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Er}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3$ за даними розрахунку з експериментальними точками [11].

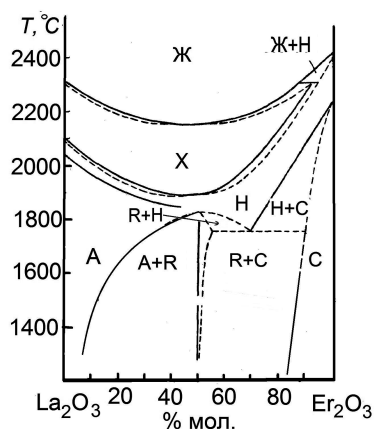


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$ [9].

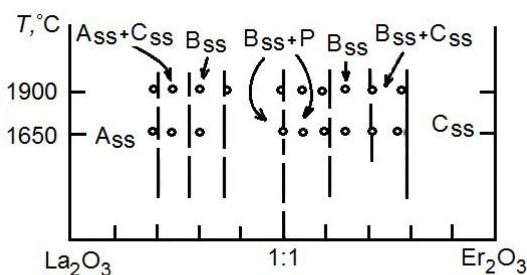


Рис. 3. Елемент діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$ в субсолідусній області (тверді розчини на основі гексагональної модифікації La_2O_3 (A_{ss}), моноклінної модифікації La_2O_3 (B_{ss}), кубічної модифікації Er_2O_3 (C_{ss}), R — фаза типу перовскиту LaErO_3) [12].

** Роботу виконано за підтримки ДФФД України, спільний проект Україна—Білорусія (№ Ф73/52-2017).

© О.А.Корнієнко, О.Р.Андрієвська, А.В.Самелюк, 2018

Фазові співвідношення та структура фаз, що утворюються в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$, вивчено в роботах [7–13]. Слід відмітити, що дослідження в даній системі проводились як експериментальним шляхом, так і за допомогою термодинамічних розрахунків. Графічна інтерпретація отриманих даних наведена на рис. 1–3. На рис. 4 представлено фазовий склад системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$.

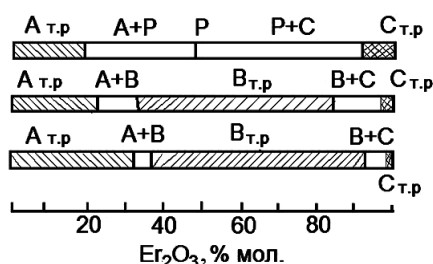


Рис. 4. Фазовий склад в залежності від швидкості охолодження розплаву в подвійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$ [9].

За допомогою рентгенівського методу визначено, що в системі утворюється впорядкована фаза типу перовскиту LaErO_3 (R) з вузькою областю гомогенності. Параметри кристалічної ґратки впорядкованої фази стехіометричного складу LaErO_3 становлять: $a = 0.5864$, $b = 0.6082$, $c = 0.8466$ нм. Сполука стійка до температури 1800°C , вище якої переходить у твердий розчин на основі гексагональної (H) модифікації La_2O_3 [8]. У системі існують тверді розчини на основі кубічної (C) модифікації Er_2O_3 , а також низькотемпературної гексагональної (A), високотемпературних: гексагональної (H) та кубічної (X) модифікацій Ln_2O_3 .

Фазовий перехід $A \leftrightarrow H$ встановлено за допомогою термічного аналізу в області складів з високим вмістом La_2O_3 (наявність екзотермічного ефекту на кривих охолодження), однак границі фазових полів на діаграмі стану подвійної системи не визначено. Ліквідус системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$ характеризується наявністю мінімуму поблизу складу, що містить 40 % мол. Er_2O_3 та перитектичним перетворенням [9].

На відміну від раніше наведених даних про будову подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$, в субсолідусній області існування сполуки не виявлено [11]. Слід відмітити, що діаграма

стану даної системи в роботі [11] побудована на основі термодинамічних розрахунків, з яких видно, що в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$ утворюються лише тверді розчини на основі гексагональної A -модифікації La_2O_3 та кубічної C -модифікації Er_2O_3 , які розділені між собою гетерогенною областю $A+C$. З пониженням температури зазначена двофазна область значно розширюється.

Отже, з літературних даних випливає, що існуючі відомості про фазові рівноваги в подвійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$ мають суперечливий характер та не узгоджуються між собою. Таким чином, дослідження фазових рівноваг у цій системі при субсолідусних температурах є доцільним та досить важливим.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. В якості вихідних речовин використовували La_2O_3 марки ЛаО-1, Er_2O_3 марки ЕрО-2 з вмістом основного компоненту 99.99 % та азотну кислоту ч.д.а. Оксиди перед зважуванням просували в муфелі при 200°C (2 год). Шихти готували з концентраційним кроком 1–5 % мол. із розчинів нітратів з наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 1200°C протягом 2 год. Порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Термообробку зразків для дослідження фазових співвідношень при 1500°C проводили у дві стадії: в печі з нагрівачами Н23U5Т (фехраль) при 1100°C протягом 744 год і у печі з нагрівачами з дисиліциду молибдену (MoSi_2) при 1500°C упродовж 225 год на повітрі. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури зі швидкістю $3.5^\circ\text{C}/\text{хв}$. Випал зразків був неперервний. Через певні проміжки часу перевіряли повноту синтезу, після чого зразки перетирали, пресували та здійснювали подальшу термічну обробку. По закінченні випалу протягом 225 год (1500°C) зміни фазового складу зразків не спостерігали. Охолодження проводили разом з піччю. Фазовий склад зразків досліджено методами рентгенівського, мікроструктурного аналізу та петрографії.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків виконували на установці ДРОН-3 методом поро-

шку при кімнатній температурі ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Шаг сканування складав 0.05 ± 0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 90° . Параметри елементарних комірок розраховували за методом найменших квадратів з використанням програми LATTEC з похибкою не нижче 0.0002 нм для кубічної фази. Для встановлення фазового складу застосовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999).

Фазовий склад зразків уточнювали методом поляризаційної мікроскопії у випадку незначного вмісту другої фази, що не виявляється РФА. Петрографічні дослідження проводили у прохідному поляризаційному світлі на випалених зразках. Кристалооптичні характеристики фаз визначали на поляризаційному мікроскопі МІН-8. Показники заломлення вимірювали у високозаломлюючих імерсійних середовищах (розчин трьохбромистого миш'яку у йодистому метилені та сплави сірки з селеном) з похибкою ± 0.02 .

Об'єм елементарної комірки ($V_{\text{ек}}$, нм³) знаходили за даними розрахунку параметрів комірки, отриманих рентгенівським методом. Кубічна симетрія: $V_{\text{ек}} = a^3$; гексагональна симетрія: $V_{\text{ек}} = \sqrt{3}/2 \cdot a^2 \cdot b^{-1}$; ромбічна симетрія: $V_{\text{ек}} = a \cdot b \cdot c$.

Мікроструктури вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії на нетравлених шліфах зразків, які попередньо піддавали ультразвуковому очищенню в ацетоні та напилювали шар золота на установці Superprobe-733 (JEOL, Japan, Palo Alto, CA) у зворотній відбитих електронах (BSE).

Дослідження твердофазної взаємодії La_2O_3 (гексагональна модифікація, *A*) та Er_2O_3 (кубічна *C* модифікація оксидів рідкісноземельних елементів, структура типу Ti_2O_3) при температурі 1500 °С показали, що в системі La_2O_3 — Er_2O_3 утворюються три типи твердих розчинів: на основі гексагональної модифікації *A*- La_2O_3 , кубічної модифікації *C*- Er_2O_3 та упорядкованої фази LaErO_3 (*R*), що кристалізується в структурі типу перовскиту з ромбічним викривленням, які розділені двофазними полями (*A*+*R*) і (*R*+*C*) відповідно (рис. 5).

Вихідний хімічний та фазовий склад зразків, випалених при 1500 °С, параметри елементарних

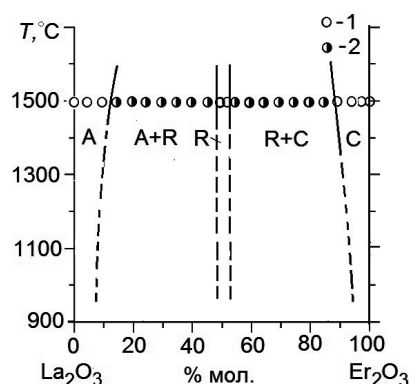


Рис. 5. Фазові рівноваги в системі La_2O_3 — Er_2O_3 при температурі 1500 °С: 1 — однофазні; 2 — двофазні зразки.

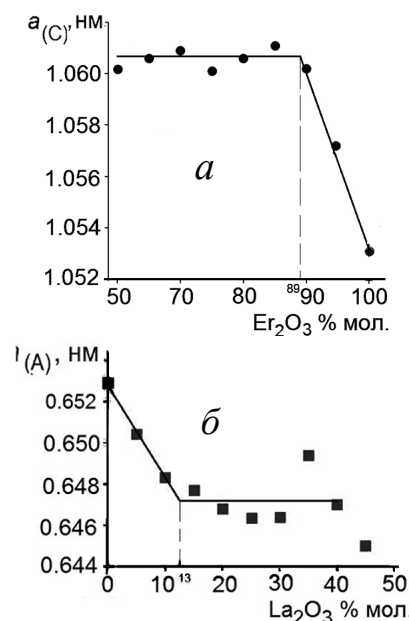


Рис. 6. Концентраційні залежності параметрів елементарної комірки твердих розчинів на основі *C*- Er_2O_3 (а) і *A*- La_2O_3 (б) в системі La_2O_3 — Er_2O_3 після випалу зразків при 1500 °С.

тарних комірок фаз, що знаходяться в рівновазі при вказаній температурі за даними РФА, петрографії та мікроструктурного аналізу, а також об'єми елементарних комірок на основі твердих розчинів кубічної модифікації *C*- Er_2O_3 , гексагональної модифікації *A*-(LaOH)₃ та *R*-фази в системі La_2O_3 — Er_2O_3 після випалу зразків (дані РФА) приведено в таблиці. За отриманими результатами визначено, що об'єм елементарної комірки твердих розчинів на основі

Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ та об'єми елементарних комірок на основі твердих розчинів кубічної модифікації $\text{C-Er}_2\text{O}_3$, гексагональної модифікації A-(LaOH)_3 та R -фази в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ (відпал при 1500°C , 225 год, на повітрі)

Хімічний склад, % мол.		Фазовий склад	Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0.0002$)						Об'єми відносно хімічного складу		
			<A>*		<C>	R					
La ₂ O ₃	Er ₂ O ₃		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	V _A	V _C	V _R
100	0	<A>*	0.6529	0.3857	—				1.4149	—	—
95	5	<A>*	0.6504	0.3828	—	—	—	—	1.4023	—	—
90	10	<A>*	0.6483	0.3849	—	—	—	—	1.4008	—	—
85	15	A*+R сл.	0.6477	0.3815	—	—	—	—	1.3863	—	—
80	20	A*+R↑	0.6468	0.3787	—	0.6056	0.5852	0.8428	1.3720	—	0.2987
75	25	A*↓+R↑	0.6466	0.3819	—	0.6065	0.5861	0.8458	1.3741	—	0.3006
70	30	A*↓+R↑	0.6464	0.3794	—	0.6086	0.5855	0.8447	1.3729	—	0.3010
65	35	A*↓+R↑	0.6494	0.3821	—	0.6087	0.5853	0.8483	1.3954	—	0.3022
60	40	A*↓↓+R↑↑	0.6470	0.3806	—	0.6058	0.5846	0.8447	1.3796	—	0.2991
55	45	A*↓↓+R↑↑	0.6450	0.3829	—	0.6068	0.5862	0.8442	1.3796	—	0.3022
50	50	R	—	—	—	0.6056	0.5843	0.8442	—	—	0.2988
49	51	R	—	—	—	0.6060	0.5856	0.8416	—	—	0.2986
48	52	R+<C> сл.	—	—	—	0.6048	0.5854	0.8437	—	—	0.2987
47	53	R+<C>↑	—	—	—	0.6064	0.5851	0.8435	—	—	0.2992
46	54	R+<C>↑	—	—	—	0.6056	0.5843	0.8442	—	—	0.2988
45	55	R+<C>↑	—	—	1.0589	0.6048	0.5849	0.8440	—	1.1212	0.2985
40	60	R+<C>↑	—	—	1.0602	0.6048	0.5860	0.8435		1.1214	0.2989
35	65	R↓+<C>	—	—	1.0606	0.6081	0.5852	0.8426		1.1249	0.2998
30	70	R↓+<C>	—	—	1.0609	0.6121	0.5839	0.8411		1.1255	0.3006
25	75	R↓+<C>	—	—	1.0601	0.6052	0.5848	0.8426		1.1214	0.2981
20	80	R↓+<C>	—	—	1.0606	0.6125	0.5794	0.8433		1.1249	0.2994
15	85	R↓↓+<C>	—	—	1.0610	0.6125	0.5858	0.8393		1.1944	0.3012
10	90	R↓↓+<C>	—	—	1.0602	—	—	—		1.1917	—
5	95	<C>	—	—	1.0572	—	—	—		1.1815	—
0	1--	<C>	—	—	1.0531	—	—	—		1.1679	—

П р и м і т к и. При заданих умовах відпалу гексагональна модифікація на основі $\text{A-La}_2\text{O}_3$ у вказаних складах гідратує, замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації гідроксиду на основі A-La(OH)_3 ; фази: <A> — тверді розчини на основі гексагональної модифікації La_2O_3 , <C> — на основі кубічної модифікації Er_2O_3 , R — впорядкована фаза LaErO_3 типу перовскиту; осн. — фаза, що складає основу, сл. — сліди фази, $\uparrow, \downarrow$ — вміст фази збільшується та зменшується.

$\text{C-Er}_2\text{O}_3$ зменшується. Залежності параметрів елементарних комірок від концентрації твердих розчинів на основі $\text{C-Er}_2\text{O}_3$ та $\text{A-La}_2\text{O}_3$ представлені на рис. 6.

Границі областей гомогенності твердих розчинів на основі $\text{A-La}_2\text{O}_3$, $\text{C-Er}_2\text{O}_3$ та R-фази (LaErO_3) визначені складами, що містять 10–15, 85–90 і 45–50, 50–51 % мол. Er_2O_3 при температурі 1500°C .

З отриманих даних випливає, що розчинність La_2O_3 в кубічній модифікації $\text{C-Er}_2\text{O}_3$ складає приблизно 11 % мол. при 1500°C (225 год). Параметри елементарної комірки збільшуються від $a = 1.0531$ нм для чистого Er_2O_3 до $a = 1.0602$ нм для граничного складу твердого розчину (1500°C).

Розчинність Er_2O_3 у гексагональній модифікації $\text{A-La}_2\text{O}_3$ складає ~13 % мол. при 1500°C .

°С. За результатами РФА, в зразках, що містять від 100 до 55 % мол. La_2O_3 , замість гексагональної фази $A\text{-La}_2\text{O}_3$ спостерігали утворення гексагональної модифікації гідрооксиду лантану $A\text{-La}(\text{OH})_3$, оскільки оксид лантану на повітрі гідратує. Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0.6529$, $c = 0.3857$ нм для чистого $\text{La}(\text{OH})_3$ до $a = 0.6477$, $c = 0.3815$ нм для двофазного зразка ($A+R$), що містить 85 % мол. La_2O_3 — 15 % мол. Er_2O_3 .

Параметри елементарної комірки R -фази змінюються від $a = 0.6056$, $b = 0.5843$, $c = 0.8442$ нм для однофазного зразка, що містить 50 % мол. La_2O_3 , до $a = 0.6060$, $b = 0.5856$, $c = 0.8416$ нм для двофазного зразка ($R+C$), що містить 48 % мол. La_2O_3 та до $a = 0.6068$, $b = 0.5862$, $c = 0.8442$ нм для двофазного зразка (A^*+R) з 55 % мол. La_2O_3 . У роботі [8] встановлено, що стехіометричний склад фази типу перовскиту має наступні параметри елементарної комірки: $a = 0.5864$, $b = 0.6082$, $c = 0.8466$ нм, тоді як значення, отримані в цьому дослідженні, характеризуються незначними відхиленнями, що, можливо, свідчить про утворення додаткових вакансій у кристалічній ґратці LaErO_3 при заданих умовах. З використанням даних рентгенофазового та мікροструктурного аналізів встановлено, що упорядкована фаза LaErO_3 (R) при температурі 1500 °С існує в інтервалі концентрацій 45–51 % мол. Er_2O_3 .

Мікροструктури зразків, які характеризують фазові області твердих розчинів у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$ при 1500 °С, представлені на рис. 7. Мікροструктуру упорядкованої фази LaErO_3 стехіометричного складу показано на рис. 7, *a*. Мікροструктури, що відповідають на діаграмі стану двофазній області ($C+R$), показані на рис. 7, *б–д*. У зразках, що містять від 49 до 10 % мол. La_2O_3 , чітко проявляються дві структурні складові: сіра анізотропна пориста фаза — R і світла ізотропна фаза C . Мікροструктура зразка з 15 % мол. La_2O_3 —85 % мол. Er_2O_3 (рис. 7, *з*) характеризується наявністю тріщин, які проходять вздовж темної фази, при досягненні границі двох фаз відбувається гальмування тріщин, яке обумовлено тим, що світла фаза є більш міцною. Мікροструктура зразка, що містить 40 % мол. La_2O_3 —60 % мол. Er_2O_3 ,

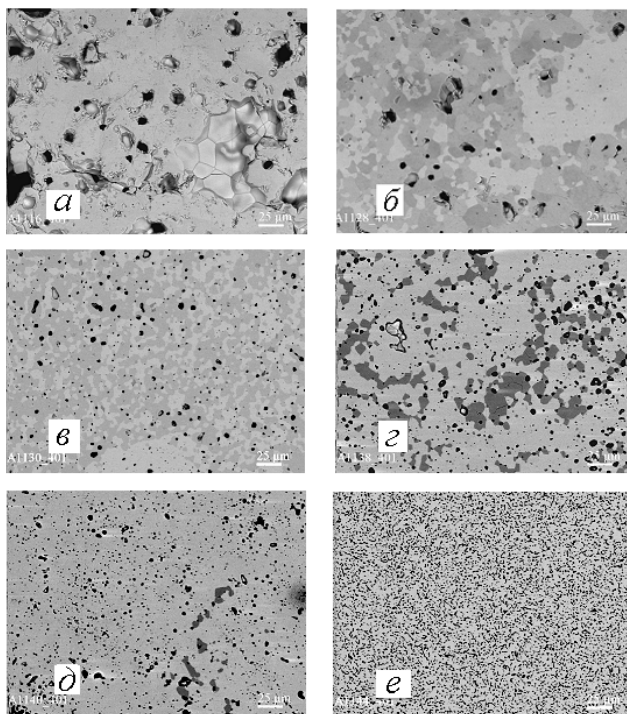


Рис. 8. Мікροструктури зразків системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$, випалених при 1500 °С, BSE: *a* — 50 % мол. La_2O_3 —50 % мол. Er_2O_3 ($\langle R \rangle$); *б* — 49 % мол. La_2O_3 —52 % мол. Er_2O_3 ($\langle R \rangle + \langle C\text{-Er}_2\text{O}_3 \rangle$); *в* — 48 % мол. La_2O_3 —52 % мол. Er_2O_3 ($\langle R \rangle + \langle C\text{-Er}_2\text{O}_3 \rangle$); *г* — 47 % мол. La_2O_3 —53 % мол. Er_2O_3 ($\langle R \rangle + \langle C\text{-Er}_2\text{O}_3 \rangle$); *д* — 45 % мол. La_2O_3 —55 % мол. Er_2O_3 ($\langle R \rangle + \langle C\text{-Er}_2\text{O}_3 \rangle$); *е* — 0 % мол. La_2O_3 —100 % мол. Er_2O_3 ($\langle C\text{-Er}_2\text{O}_3 \rangle$). Темна фаза — анізотропна R -фаза, світла — ізотропна фаза $C\text{-Er}_2\text{O}_3$, чорне — пори.

характеризується плеохроїзмом, тобто властивістю анізотропних кристалів змінювати своє забарвлення залежно від напрямку світлових коливань, що проходять через них. Дане явище пов'язане з тим, що в анізотропних кристалах ступінь поглинання різних довжин хвиль видимого світла залежить не тільки від хімічного складу кристалу (як у ізотропних), але й від орієнтації променя світла відносно оптичних осей кристалу.

Таким чином, на рис. 7, *б* спостерігається утворення ізотропних кристалів світлої фази, що належить $C\text{-Er}_2\text{O}_3$, та анізотропної сірої фази, яка характеризується різними відтінками, за рахунок ефекту, описаного вище, та належить до LaErO_3 . При збільшенні концентрації Er_2O_3 до 65 % мол. утворення даного ефекту не спо-

стерігається (рис. 7, в). Слід відмітити, що за допомогою рентгенофазового аналізу в зразку, із містом 10 % мол. La_2O_3 —90 % мол. Er_2O_3 , не вдалося виявити наявності впорядкованої фази типу перовскиту, в той час як на мікроструктурі цього зразка чітко видно присутність даної фази в незначній кількості (рис. 7, д). Мікроструктура зразка із 100 % мол. Er_2O_3 характеризується однорідною дрібнозернистою структурою та поруватістю (рис. 7, е).

Мікроструктурні дослідження дозволили спостерігати за процесом впорядкування R -фази. Встановлено, що отримання зразків шляхом змішування розчинів нітратів РЗЕ викликає їх неоднотимчасну кристалізацію. Наступне прожарювання нітратів лантану та ербію також проходить неоднотимчасно внаслідок їх різної термічної стабільності. Розкладення суміші нітратів приводить до утворення мікронеоднорідності суміші оксидів РЗЕ з параметром просторової неоднорідності, рівному розміру кристалу нітрату РЗЕ, який виріс при випарюванні розчину. Для гомогенізації шихт вибрано двостадійний режим термообробки: прожарювання при 1100 °С (744 год), що дозволяє позбутися залишків нітратів, та випал при 1500 °С (225 год), у результаті якого відбувається дифузійно-контрольоване вирівнювання складу відповідно до діаграми стану системи. Таким чином, проходить взаємна дифузія іонів La^{3+} та Er^{3+} , що не ускладнена зарядовою компенсацією. Оскільки розміри іонів розрізняються в 1.3 рази, це обумовлює особливості гомогенізації хімічного складу фази. Зокрема, процес впорядкування ромбічної фази LaErO_3 відбувається внаслідок дифузії іонів La^{3+} у твердий розчин на основі $\text{C-Er}_2\text{O}_3$ та наступним перебудуванням ґратки.

Різниця об'ємів елементарних комірок орторомбічної фази R (0.2988 нм³) та твердого розчину на основі кубічної модифікації $\text{C-Er}_2\text{O}_3$ (1.1679 нм³) досить значна для того, щоб великі іони La^{3+} (0.114 нм) заміщали малі іони Er^{3+} (0.088 нм) у ґратці твердого розчину на основі $\text{C-Er}_2\text{O}_3$. Заміщення іонів Er^{3+} іонами La^{3+} супроводжується фазовим переходом ($\text{C} \rightarrow \text{R}$) зі зменшенням об'єму та утворенням пор. Впорядкування фази LaErO_3 є дифузійно-контрольованим процесом, який проходить по-

ступово. На початку спікання зразки набувають високої відносної щільності, а згодом у щільній кераміці впорядковується R -фаза. В результаті формується велика кількість пор, які локалізуються на границях зерен світлої фази, що належить неупорядкованому твердому розчину на основі $\text{C-Er}_2\text{O}_3$, та темно-сірих зерен впорядкованої фази LaErO_3 . Світла фаза ($\text{C-Er}_2\text{O}_3$) майже не містить пор, в той час як сіра фаза (R) характеризується великою кількістю пор. Усадка в процесі впорядкування, напевно, супроводжується розтягуючими напруженнями, що концентруються на міжфазних границях. Даних напружень може бути досить для зародження пор та стимулювання їх росту. Кераміка на основі LaErO_3 має низьку міцність, тому пори легко відкриваються в процесі підготовки шліфів внаслідок поступового руйнування краю пори. Отже, в області гомогенності R -фази високотемпературна гомогенізація хімічного складу в зразку приводить до поступового розпаду світлої фази ($\text{C-Er}_2\text{O}_3$) та росту пористості темної сірої фази (R).

ВИСНОВКИ. Досліджено фазові рівноваги в подвійній системі La_2O_3 — Er_2O_3 при температурі 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій (0—100 % мол. Er_2O_3). Будова діаграми стану вказаної системи ускладнена за рахунок утворення впорядкованої фази типу перовскиту, яка має незначну область гомогенності, однак займає найбільшу площу діаграми стану з урахуванням наявності даної фази в гетерогенних областях ($R+\text{C}$) та ($R+\text{A}$) відповідно. Отримані результати узгоджуються з даними роботи [9].

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНА И ЭРБИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1500 °С

О.А.Корниенко*, [О.Р.Андриевская], А.В.Самелюк

Институт проблем материаловедения
им. И.Н.Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина
* e-mail: kornienkooksana@ukr.net

С помощью методов рентгеновского фазового анализа и петрографии исследованы фазовые равновесия и структурные превращения в системе La_2O_3 — Er_2O_3 при 1500 °С во всем интервале концентраций. Установлено, что в системе обра-

зуются твердые растворы на основе гексагональной (A) модификации La_2O_3 и кубической (C) модификации Er_2O_3 , а также упорядоченной фазы LaErO_3 (R), которая кристаллизуется в структуре перовскита с ромбическим искривлением. Определены границы фазовых полей и значения параметров элементарных ячеек образующихся фаз.

Ключевые слова: оксиды лантана и эрбия, фазовые равновесия, твердые растворы, функциональная и конструкционная керамика.

INTERACTION OF LANTANUM AND ERBIUM OXIDES AT TEMPERATURE 1500 °C

O.A.Korniienko, E.R.Andrievskaya, A.V.Sameljuk

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine, 3 Krzhizhanovsky Str., Kiev, 03680, Ukraine
* e-mail: kornienkooksana@ukr.net

Phase equilibria and structural transformations in the binary La_2O_3 – Er_2O_3 system at 1500 °C were studied by X-ray diffraction, petrography and microstructural phase and electron microprobe X-ray analyses in the overall concentration range. It was established that in the system there exist fields of solid solutions based on hexagonal (A) modification of La_2O_3 and cubic (C) modification of Er_2O_3 and intermediate phase with perovskite-type structure of LaErO_3 (R) with rhombic distortions. Powders of La_2O_3 , Er_2O_3 (99.99 %) were used as raw materials. The samples were prepared from nitrate solutions with their subsequent evaporation and decomposition at 1200 °C for 2 h. To study phase relationships at 1500 °C the as-prepared samples were thermally treated in two stages: at 1100 °C (for 744 h in air) and then at 1500 °C (for 225 h in air) in the furnaces with heating elements based on Fecral (H23U5T) and Superkanthal (MoSi_2), respectively.

The study of solid state reaction of La_2O_3 and Er_2O_3 at temperature 1500 °C showed that three types of solid solutions based on hexagonal modification of A- La_2O_3 , cubic modification of C- Er_2O_3 and intermediate phase with perovskite-type structure of LaErO_3 (R) with rhombic distortions in the La_2O_3 – Er_2O_3 system are formed. These solid solutions were separated with the two-phase fields: (A+R) and (C+R).

The refined solubility of Er_2O_3 in A-modification of La_2O_3 is about 13 % mol at 1500 °C (225 h). The lattice parameter of the unit cell varies from $a = 0.6529$ nm, $c = 0.3857$ nm in pure $\text{La}(\text{OH})_3$ to $a = 0.6477$ nm, $c = 0.3815$ nm in the sample containing 85 % mol La_2O_3 –15 % mol Er_2O_3 . It has been found that the boundaries of the R-phase homogeneity field

in the concentration range of 45–51 % mol Er_2O_3 . The lattice parameters of the unit cell R phase varies from $a = 0.6056$, $b = 0.5843$, $c = 0.8442$ nm in single-phase sample, containing 50 % mol La_2O_3 –50 % mol Er_2O_3 to $a = 0.6060$, $b = 0.5856$, $c = 0.8416$ nm in two-phase sample (R+C), containing 48 % mol La_2O_3 –52 % mol Er_2O_3 , and to $a = 0.6068$, $b = 0.5862$, $c = 0.8442$ nm in two-phase sample (A+R), containing 55 % mol La_2O_3 –45 % mol Er_2O_3 .

Keywords: lanthanum and erbium oxides, phase equilibria, solid solutions, functional and structural ceramics.

ЛІТЕРАТУРА

1. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W. Transparent ceramics: Processing, materials and applications // Progress in Solid State Chem. -2013. -**41**. -P. 20–54.
2. Jas S., Bayya S., Villalobos G. Transparent ceramics for high-energy laser systems // Optical Mater. -2011. -**33**. -P. 511–518.
3. Marek B., Librant Z., Wajler A. et al. Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature // Ceram. Internat. -2012. -**38**. -P. 4517–4524.
4. Chen By Shi., Yiquan W. New opportunities for transparent ceramics // Amer. Ceram. Soc. Bull. -2013. -№ 2. -P. 32–37.
5. Akiyama J., Sato Y., Taira T. Laser ceramics with rare-earth-doped anisotropic materials // Optics Lett. -2010. -**35**, № 21. -P. 3598–3600.
6. Taira T. Domain-controlled laser ceramics toward Giant Micro-photonics // Optical Mater. Express. 2011. -1, № 5. -P. 1040–1050.
7. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systemes formes par le sesquioxys de lanthane et les sesquioxys de lanthanides. I. Diagrammes de phases ($1400^\circ\text{C} < T < T_{\text{Liquide}}$) // J. Solid State Chem. -1976. -**17**, № 1–2. -P. 171–182.
8. Coutures J., Sibieude F., Foex M. Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxys de lanthane avec les sesquioxys de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante // J. Solid State Chem. -1976. -**17**, №. 4. -P. 377–384.
9. Торонов С.А. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. -Л.: Наука, 1987.
10. Traverse J.P. Etude du Polymorphisme des sesquioxys de terres rares: These. Grenoble, 1971.
11. Yumin Zhang. Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxides // Supervisor: Prof. In-ho Jung. -McGill University, Montreal, QC, Canada, 2016.
12. Schneider S.I., Roth R.S. Phase Equilibria in Systems Involving the Rare-Earth Oxides. Part II. Solid

State Reactions in Trivalent Rare-Earth Oxide Systems // J. Res. National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry. -1960. **64A**, № 4, July–August. -P. 317–322.

13. Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides // Progress Mater. Sci. -2007. -**52**. -P. 597–647.

REFERENCES

1. Wang S. F., Zhang J., Luo D. W. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Progress in Solid State Chem.* 2013. **41**: 20.
2. Jas S., Bayya S., Villalobos G. Transparent ceramics for high-energy laser systems. *Optical Mater.* 2011. **33**: 511.
3. Marek B., Librant Z., Wajler A., Wesołowski W., Wkglarz H. Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature. *Ceram. Internat.* 2012. **38**: 4517.
4. Chen By Shi., Yiquan W. New opportunities for transparent ceramics. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 2013. **2**: 32.
5. Akiyama J., Sato Y., Taira T. Laser ceramics with rare-earth-doped anisotropic materials. *Optics Lett.* 2010. **35** (21): 3598.
6. Taira T. Domain-controlled laser ceramics toward Giant Micro-photonics. *Optical Mater. Express.* 2011. **1** (5): 1040.
7. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxides de lanthanides. I. Diagrammes de phases ($1400^{\circ}\text{C} < T < T_{\text{Liquide}}$). *J. Solid State Chem.* 1976. **17** (1–2): 182.
8. Coutures J., Sibieude F., Foex M. Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxides de lanthane avec les sesquioxides de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante *J. Solid State Chem.* 1976. **17** (4): 384.
9. Toropov S.A. *Diagrams of refractory oxide systems.* (Leningrad: Nauka, 1987). [in Russian].
10. Traverse J.P. *Etude du Polymorphisme des sesquioxides de terres rares.* These. Grenoble, 1971.
11. Yumin Zhang. *Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxides.* (Supervisor Prof. In-ho Jung McGill University, Montreal, QC, Canada, 2016).
12. Schneider S.I., Roth R.S. Phase Equilibria in Systems Involving the Rare-Earth Oxides. Part II. Solid State Reactions in Trivalent Rare-Earth Oxide Systems. *J. Res. National Bureau of Standards-A. Physics and Chem.* 1960. **64** (4): 322.
13. Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress Mater. Sci.* 2007. **52**: 647.

Надійшла 18.04.2018

УДК 541.64

Н.В.Куцевол, О.М.Надтока*, Ю.І.Гарагуц, В.А.Чумаченко, Н.П.Мельник
ТЕРМОЧУТЛИВІ НАНОСИСТЕМИ Ag/КОПОЛІМЕР ДЕКСТРАН-ПОЛІ-N-ІЗОПРОПІЛАКРИЛАМІД

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна*

* e-mail: oksanadanadtoka@ukr.net

Досліджено поведінку наносистем Ag/розгалужений полі-N-ізопропілакриламід (ПНІПАМ) в області конформаційного переходу. Для вивчення наносистем синтезовано нову серію зіркоподібних прищеплених кополімерів декстран-полі-N-ізопропілакриламід (Д-ПНІПАМ) з молекулярною масою декстранового ядра 70 000 та кількістю щеплень ПНІПАМ, що становить 15 (Д70-ПНІПАМ15). Методом динамічного світлорозсіювання встановлено, що в області конформаційного переходу термочутливої полімерної матриці, яку було використано для синтезу наносистеми Ag/Д70-ПНІПАМ, наночастинки срібла не змінюють свого розміру.

К л ю ч о в і с л о в а: термочутливі полімери, наночастинки срібла, конформаційний перехід.

ВСТУП. У сучасній полімерній хімії "розумні полімери" охоплюють широкий спектр сполук, які мають унікальний потенціал для різних областей застосування. Характерними особливостями цих полімерів є їх здатність реагувати на дуже незначні зміни в навколишньому середовищі, що пояснюється швидкими оборотними мікроскопічними змінами в їхній структурі [1]. Властивості "розумних" полімерів проявляються завдяки керованим властивостям, таким як поверхневі характеристики, розчинність, формування складної молекулярної архітектури, переходу золь-гель тощо. Як екологічний тригер за цими переходами може бути варіювання температури [2–7], рН [2, 8, 9], збільшення іонної сили, наявність певних метаболічних хімічних речовин, додавання протилежно зарядженого полімеру і полікатионно-поліаніонні комплексні утворення, зміни в електричних [8] і магнітних полях [9], вплив світла [10, 11] або радіаційних сил. Вивчення передумов та особливостей конформаційних перетворень у полімерних структурах дозволяє розробити способи керування ними.

Полі-N-ізопропілакриламід є одним із найбільш перспективних "розумних" термочутливих гідрогелів. Універсальність ПНІПАМ та по-

хідних на його основі, зокрема наносистем з наночастинками металів, дозволяє використовувати його в різних галузях як макроскопічні гелі, мікрогелі, мембрани, датчики, біосенсори, тонкі плівки, в галузі тканинної інженерії і доставки лікарських засобів.

Відомо, що полімери ефективно зв'язують катіони срібла, формуючи "мікрореактор", в якому відбувається їх відновлення та стабілізація кластерів і наночастинок металу, що поспідовно формуються. При цьому суттєву роль відіграє не тільки молекулярна маса полімеру, а і його молекулярна структура.

З попередніх досліджень відомо, що можливість одержання золю металу з вузьким розподілом частинок за розмірами і стійкістю до агрегації [12] залежить від молекулярної маси та концентрації полімеру. Агрегативно стійкі золі металів утворюються лише при використанні достатньо довгих макромолекул, контурна довжина яких утримуватиме чи більше перевищує обхват по діаметру найбільших наночастинок. Концентрація полімеру повинна бути достатньою, щоб запобігти агрегації наночастинок. Оптимальна стабілізація спостерігається при використанні полімерів, основні ланцюги яких гідрофобні, а полярні групи знаходяться в бо-

кових фрагментах ланцюгів. Так, у розгалужених полімерних матрицях отримують агрегативно стійкіші наносистеми, ніж у лінійних, а домінування ван-дер-ваальсових (гідрофобних), кулонівських чи диполь-поверхневих нековалентних взаємодій у стабілізації комплексу визначається гідрофільно-гідрофобним балансом його ланцюгів і наявністю або відсутністю заряду на поверхні наночастинок металу.

Для кожної пари полімер–метал природа або характер кооперативних нековалентних взаємодій, що стабілізують комплекс, може змінюватися в залежності від температурного інтервалу досліджень і складу дисперсійного середовища (іонної сили, полярності). Зі зростанням температури малі частинки агрегують, більші залишаються стійкими в ширшому температурному інтервалі.

З метою дослідження поведінки наносистем Ag/розгалужений ПНІПАМ в області конформаційного переходу було синтезовано нову серію зіркоподібних прищеплених кополімерів декстран-полі-N-ізопропілакриламід (Д-ПНІПАМ) з молекулярною масою декстранового ядра 70 000 та кількістю ПНІПАМ-щеплень, що становить 15 (Д70-ПНІПАМ15).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. 0.0105 г полімеру Д70-ПНІПАМ15 поміщали в колбу на 50 мл і доливали 15 мл двічі дистильованої води. Суміш залишали на добу до повного розчинення полімеру, а потім доливали воду до мітки і витримували ще добу, щоб макромолекули повністю дифундували у весь об'єм розчинника.

Для синтезу наночастинок використовували водні розчини кополімеру Д70-ПНІПАМ15. До 0.5 мл розчину полімеру доливали 0.01 М розчину AgNO_3 у співвідношенні іонів срібла до ізопропілакриламідної ланки 1:5 і перемішували на магнітній мішалці при температурах 25, 40 °С 20 хв з метою повного проходження дифузії та взаємодії іонів срібла із макромолекулами полімеру. До отриманого розчину по краплях додавали 0.1 М NaBH_4 і перемішували ще 20 хв за тих же умов, при цьому утворювалися інтенсивно забарвлені червоно-коричневі колоїдні розчини, які були розведені для наступних досліджень.

Вплив молекулярної архітектури полімеру та температури на стабільність золів і явище ППР у системах Ag/Д70ПНІПАМ15 вивчали методом УФ/видимої спектроскопії в діапазоні довжин хвиль 200–800 нм із застосуванням кварцевих кювет товщиною 1 см. Для цього золі, одержані в результаті відновлення іонів срібла, розбавляли дистильованою водою в необхідній кількості для запису нормованих спектрів поглинання для систем Ag/Д70ПНІПАМ15. Статистичну обробку спектрів, зокрема знаходження значень товщин у напів-максимумі і оптичної густини максимуму, проводили в пакеті програм OriginLab 9.0 та MicrosoftExcel 2007.

Для встановлення особливостей розмірних розподілів наночастинок срібла в даних системах синтезовані золі досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії. Статистичну обробку даних для побудови гістограм розподілу за розмірами здійснювали в пакеті програм MicroManager 1.4 та MicrosoftExcel 2007.

Динамічне розсіювання світла (ДРС) використовували для вивчення впливу структури полімерів на область конформаційного переходу. Динамічне світлорозсіювання досліджено на Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments Ltd., UK), на якому встановлено He-Ne лазер (4 Мв) із довжиною хвилі 632.8 нм, при куті розсіювання 60°. Експериментальні дані, отримані методом ДРС, дозволяють визначити розподіл за гідродинамічними розмірами всіх компонентів розчину, що здатні розсіювати світло, зокрема полімерів і колоїдних частинок. Для аналізу особливостей розмірних розподілів наносистем, які, крім макромолекул, містили наночастинки металів, використовували алгоритм CONTIN, реалізований у вигляді програмного коду MatLab. Неодноразово було продемонстровано [13], що цей алгоритм надає можливість отримати розподіли за розмірами багатоконпонентних полідисперсних систем, до яких відносяться і досліджувані наносистеми.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтезували розгалужені кополімери методом радикальної кополімеризації із застосуванням окисно-відновної системи Ce(IV)/HNO_3 [14]. Полі-

N-ізопропілакриламід прищеплювали на сертифікований декстран виробництва Fluka з характеристиками $M_w = 7 \cdot 10^4$ г/моль (Д70). Церій (IV) амоній нітрат був ініціатором прищепленої кополімеризації. Варіюючи співвідношення основа : ініціатор, можна регулювати число щеплених ланцюгів [15]. Кількість щеплень n на одну молекулу декстрану становила 15.

Для визначення молекулярних параметрів зразків використовували гель-проникну хроматографію (ГПХ) [16]. Молекулярні параметри синтезованого полімеру Д70-ПНІПАМ15 наступні: $M_w = 1.03 \cdot 10^6$ г/моль, $M_n = 0.674 \cdot 10^6$ г/моль, $M_w/M_n = 1.52$, вміст декстранової компоненти в кополімері становив 6.8 %.

З огляду на вміст полісахаридної компоненти в кополімері, а також на здатність декстрану зберігати конформацію компактного клубка в процесі синтезу [16], можна стверджувати, що кополімери Д-ПНІПАМ відповідають теоретичній моделі зіркоподібних полімерів із декстрановим ядром і довгими ПНІПАМ-прищепленими ланцюгами.

Після проходження процесу відновлення іонів срібла у полімерних розгалужених матрицях Д70-ПНІПАМ15 утворювалися золі срібла, забарвлені у буро-червоні кольори різної інтенсивності в залежності від умов синтезу. Утворення частинок срібла в розчинах полімеру підтверджується результатами УФ/видимої спектроскопії, а саме виникненням інтенсивних смуг плазмонного резонансу з максимумами в області 385–405 нм, що відповідає розміру наночастинок срібла 10–12 нм [17, 18].

На рис. 1 наведено криві поглинання золів срібла при співвідношенні концентрації іонів срібла до кількості мономерних ланок у полімерній матриці 1:5 при 25 °С, 40 °С та при зміні температури синтезу від 25 до 40 °С. У всіх випадках утворювалися стійкі системи. Показано спектри поглинання наносистем, отриманих при різних умовах: у першому випадку наночастинки срібла синтезували при 25 °С. У другому — взаємодія іонів срібла з полімерною матрицею відбувалася при 25 °С, а відновлення борогідридом — при 40 °С, тобто після конформаційного переходу макромолекули. В третьому випадку взаємодія іо-

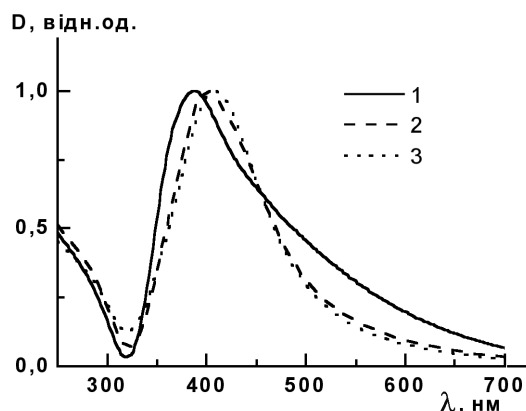


Рис. 1. Спектри поглинання наночастинок срібла в матриці Д70-ПНІПАМ15 в залежності від температури синтезу золя: 1 – 25; 2 – 25/40; 3 – 40 °С.

нів срібла та їх відновлення проходило після конформаційного переходу полімерної матриці, а саме при 40 °С. Смути плазмонного резонансу наночастинок срібла, синтезованого до, під час і після конформаційного переходу полімерної матриці, практично не змінюються.

Розміри частинок було оцінено за допомогою метода трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). На рис. 2 представлено ТЕМ-зображення золю Ag/Д70-ПНІПАМ15, синтезованого при 25 °С, що вказує на розмір наночастинок срібла 8–10 нм, це узгоджується з даними УФ/видимої спектроскопії.

Наносистему Ag/Д70-ПНІПАМ15 досліджували методом динамічного розсіювання світла з метою вивчення процесів, які відбуваються при конформаційному переході полімерної матриці. Вимірювання гідродинамічних розмірів об'єктів, які розсіюють світло в золі, в області температур 25–36 °С проводили з кроком 0.1 °С.

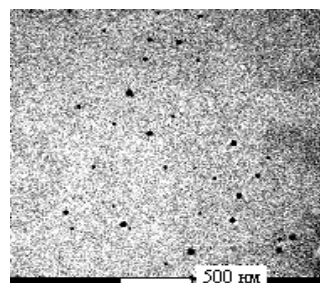


Рис. 2. Фотографія ТЕМ для системи Ag/Д70-ПНІПАМ15 при 25 °С.

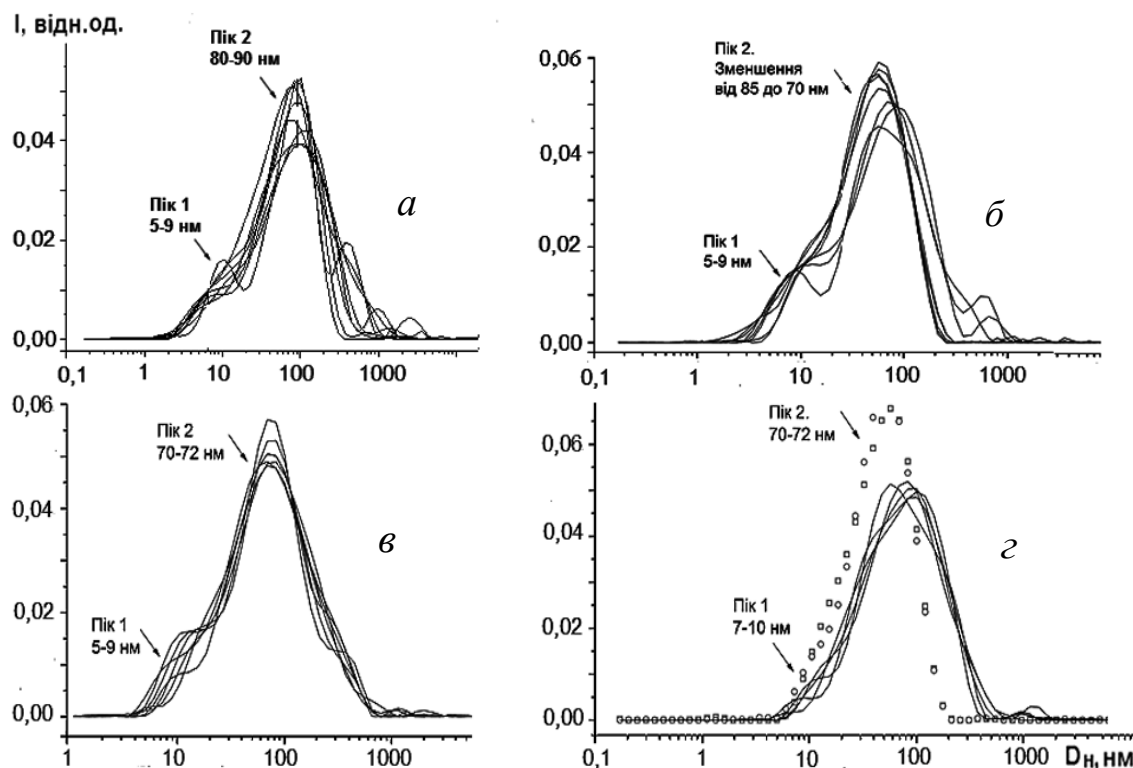


Рис. 3. Розподіл за гідродинамічними діаметрами (D_H) у золі Ag/D70-PNIPAM15 у температурному діапазоні 25–36 °C: *a* — 25–32, *б* — 32–33.7, *в* — 33.7–34.2, *г* — 34.3–36 °C.

На рис. 3, 4 представлено результати дослідження розчинів наносистем Ag/D70-PNIPAM15 в декількох температурних інтервалах.

Аналіз даних ДРС показав, що в наносистемі у вибраному діапазоні температур знаходяться два нанооб'єкти, які розсіюють світло. Очевидно, це вільні наночастинки срібла розміром 59 нм (нанооб'єкт 1) та макромолекули розгалуженого кополімеру з інкорпорованими в них наночастинками срібла (нанооб'єкт 2). У всьому інтервалі температур індивідуальні AgNPs не змінюють розміру, а зміни реєструються у розмірних характеристиках нанооб'єктів 2, що зумовлено поведінкою PNIPAM-вмісної полімерної матриці в області нижньої критичної температури (НКТР). При 25–32.4 °C відбувається поступове "піджимання" макромолекули (чи агрегатів макромолекул), що є результатом зміни конформації PNIPAM-ланцюгів зіркоподібної макромолекули D70-PNIPAM поблизу нижньої критичної точки (точки конформаційного переходу) (рис. 3, б). D70-PNIPAM

змінює гідрофобно-гідрофільний баланс і стає частково гідрофобною. Саме це і приводить до незначної агрегації макромолекул D70-PNIPAM у водному золі при 33.6–33.8 °C (рис. 3, в). В області температур 33.8–36 °C (рис. 3, г) спостерігається незначна компактизація нанооб'єктів 2. Оскільки нанооб'єкти 2 містять інкорпоровані наночастинки срібла, то, очевидно, вони перешкоджають ефективному утворенню агрегатів та їх компактизації.

Порівняльне дослідження поведінки полімеру D70-PNIPAM15 у водному розчині та золю Ag/D70-PNIPAM15 в області температур 25–36 °C, тобто в області НКТР полімеру-матриці показало, що НКТР для D70-PNIPAM15, як і для наносистеми Ag/D70-PNIPAM15, становить 33.4 °C (рис. 4). Проте розподіл за розмірами гідродинамічних діаметрів для Ag/D70-PNIPAM15, отриманий за алгоритмом CONTIN, показує зменшення D_H від 90 до 40 нм ($\Delta D_H = 50$ нм) в інтервалі температур 32.6–33.4 °C, що значно відрізняється

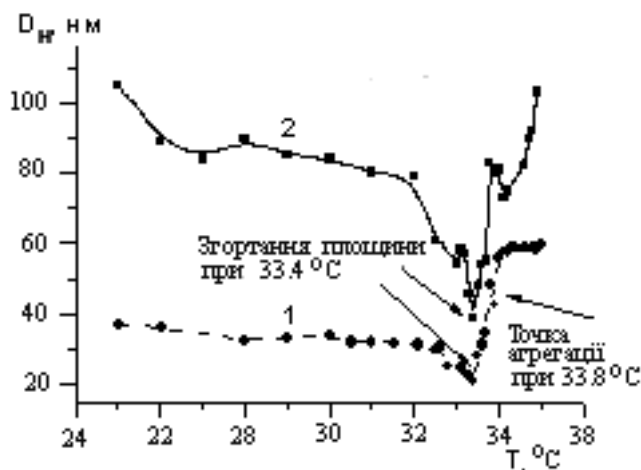


Рис. 4. Залежність гідродинамічного діаметра (D_H) від температури для індивідуального Д70-ПНІПАМ15 (1) та золю Ag/Д70-ПНІПАМ15 (2).

від результатів для системи Д70-ПНІПАМ15. З рис. 4 видно значну різницю у розмірах гідродинамічних діаметрів для Д70-ПНІПАМ15 ($\Delta D_H = 15$ нм) та Ag/Д70-ПНІПАМ15 ($\Delta D_H = 50$ нм) при однаковій температурі конформаційного переходу.

ВИСНОВКИ. Наночастинки срібла сферичної форми та розміром 8–10 нм синтезовано в розгалуженій полімерній матриці зіркоподібного кополімеру Д70-ПНІПАМ15.

Методом динамічного світлорозсіювання встановлено, що в області конформаційного переходу термочутливої полімерної матриці, яку було використано для синтезу наносистеми Ag/Д70-ПНІПАМ, наночастинки срібла не змінюють свого розміру. Це явище є важливим фактом, оскільки такі наносистеми можуть бути потенційними матеріалами для біомедичного застосування.

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ Ag/СОПОЛИМЕР ДЕКСТРАН-ПОЛИ-*N*-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИД

Н.В.Куцевол, О.Н.Надтока*, Ю.И.Гарагуц, В.А.Чумаченко, Н.П.Мельник

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: oksananadtoka@ukr.net

Исследовано поведение наносистем Ag/разветвленный поли-*N*-изопропилакриламид (ПНИ-

ПАМ) в области конформационного перехода. Для изучения наносистем синтезирована новая серия звездообразных привитых сополимеров декстран-поли-*N*-изопропилакриламид (Д-ПНИПАМ) с молекулярной массой декстранового ядра 70 000 и количеством прививок ПНИПАМ, составляющих 15 (Д70-ПНИПАМ15). При помощи метода динамического светорассеяния установлено, что в области конформационного перехода термочувствительной полимерной матрицы, использованной для синтеза наносистемы Ag/Д70-ПНИПАМ, наночастицы серебра не меняют своего размера.

К л ю ч е в ы е с л о в а: термочувствительные полимеры, наночастицы серебра, конформационный переход.

THERMOSENSITIVE NANOSYSTEMS OF Ag/DEXTRAN-POLY-*N*-ISOPROPYL ACRYLAMIDE COPOLYMER

N.V.Kutsevol, O.M.Nadtoka*, Yu.I.Harahuts, V.A.Chumachenko, N.P.Melnik

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
* e-mail: oksananadtoka@ukr.net

The Ag/Branched poly-*N*-isopropylacrylamide (PNIPAM) nanosystems based on star-shaped grafted copolymers have been studied in the conformational transition region. To obtain nanosystems, a new series of dextran-poly-*N*-isopropyl acrylamide (D-PNIPAM) with a molecular weight of the dextran core of 70,000 and the number of PPIAM grafting of 15 (D70-PNIPAM15) was synthesized. The oxidation-reduction system of cerium (IV) ammonium nitrate was used as the initiator of graft copolymerization. The polysaccharide content in the copolymer and the dextran ability to retain the conformation of the compact coil at the synthesis lead to the copolymers D-PNIPAM, which correspond to the theoretical model of star-shaped polymers with dextran nucleus and long PNIPAM-grafted chains. After the reduction of silver ions in the polymer branched matrixes D70-PNIPAM15, silver sols was formed. The influence of the molecular architecture of the polymer and the temperature stability of sols as well as the phenomenon of surface plasmonic resonance in systems Ag/D70-PNIPAM15 have been studied by UV/visible spectroscopy in the wavelength range of 200–800 nm. Analysis of the data of the dynamic light scattering has showed that in the nanosystem in the selected temperature range, there are two nanobjects that scatter light. Obviously, these are free nanoparticles of 5–9 nm (nano-object 1) and a macromolecule of branched copolymer with incorporated gold nanoparticles into polymer (nano-object 2). A

significant difference was observed in the sizes of hydrodynamic diameters for D70-PNIPAM15 ($\Delta D_H = 15$ nm) and Ag/D70-PNIPAM15 ($\Delta D_H = 50$ nm) at the same temperature of the conformational transition. The method of dynamic light scattering has found that in the region of conformational transition of this thermo-sensitive copolymer, silver nanoparticles do not change their size. This phenomenon is important because these nanosystems may be potential materials for biomedical applications.

Key words: thermosensitive polymers, silver nanoparticles, conformational transition.

ЛІТЕРАТУРА

1. Stuart M.A.C., Huck W.T.S., Genzer J. et al. Emerging applications of Stimuli responsive materials // *Nat. Mater.* -2010. -**9**, № 2. -P. 101–113.
2. Qiu Y., Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery // *Adv. Drug Delivery Rev.* -2001. -**53**, № 3. -P. 321–339.
3. Ozturk V., Okay O. Temperature sensitive poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels synthesis and swelling behavior // *Polymer.* -2002. -**43**. -P. 5017–5026.
4. Yildiz B., Isik B., Kis M. Synthesis and characterization of thermoresponsive isopropylacrylamide-acrylamide hydrogels // *Eur. Polym. J.* -2002. -**38**, № 7. -P. 1343–1347.
5. Hoffman A.S., Afrassiabi A., Dong L.C. Thermally reversible hydrogels: II Delivery and selective removal of substances from aqueous solutions // *J. Control. Release.* -1986. -**4**. -P. 213–222.
6. Panda A., Manohar S.B., Sabharwal S. et al. Synthesis and swelling characteristics of poly (N-isopropylacrylamide) temperature sensitive hydrogels crosslinked by electron beam irradiation // *Radiat. Phys. Chem.* -2000. -**58**, № 1. -P. 101–110.
7. Kaneko Y., Sakai K., Kikuchi A. et al. Temperature-responsive shrinking kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) // *J. Membr. Sci.* -1995. -**101**. -P. 13–22.
8. Tanak T., Fillmore D., Sun T. et al. Phase Transitions in Ionic Gels // *Phys. Rev. Let.* -1980. -**45**. -P. 1636–1639.
9. Szabo D., Szeghy G., Zrinyi M. Shape Transition of Magnetic Field Sensitive Polymer Gels // *Macromolecule.* -1998. -**31**, № 19. -P. 6541–6548.
10. Irie M. Stimuli-responsive poly(N-isopropylacrylamide). Photo- and chemical-induced phase transitions // *Adv. Polym. Sci.* -1993. -**110**. -P. 49–65.
11. Suzuki A., Tanaka T. Phase transition in polymer gels induced by visible light // *Nature.* -1990. -**346**. -P. 345–347.
12. Литманович О.Е. Закономерности взаимодействия макромолекул с наночастицами металлов и псевдоматричный синтез золь полимер-металлических нанокомпозитов // *Высокомолекуляр. соединения* -2008. -**50**, № 7. -С. 1370–1396.
13. Scotti A., Liu W., Hyatt J. S. et al. The CONTIN algorithm and its application to determine the size distribution of microgel suspensions // *J. Chem. Phys.* -2015. -**142**. -P. 234905–234913.
14. Чумаченко В.А., Куцевол Н.В., Гарагуц Ю.І. та ін. Вплив молекулярної структури кополімерів Декстран-полі-N-ізопропілакриламід на особливості конформаційного переходу // *Полімер. журн.* -2017. -**39**, № 2. -С. 122–128.
15. Kutsevol N., Guenet J.-M., Melnik N. et al. Solution Properties of Dextran-polyacrylamide Graft Copolymers // *Polymer.* -2006. -**47**. -P. 2061–2067.
16. Chumachenko V., Kutsevol N., Harahuts Yu. et al. Star-like dextran-graft-pnlpam copolymers. Effect of internal molecular structure on the phase transition // *J. Molecular Liquids.* -2017. -**235**. -P. 77–82.
17. Chen H., Shao L., Woo K. Ch. et al. Shape-Dependent Refractive Index Sensitivities of Gold Nanocrystals with the Same Plasmon Resonance Wavelength // *J. Phys. Chem.* -2009. -**113**. -P. 17691–17697.
18. Mock J.J., Barbic M., Smith D.R. et al. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles // *J. Chem. Phys.* -2002. -**116**, № 15. -P. 6754–6759.

REFERENCES

1. Stuart M.A.C., Huck W.T.S., Genzer J., Muller M., Ober C., Stamm M., Sukhorukov G.B., Szleifer I., Tsukruk V.V., Urban M., Winnik F., Zauscher S., Luzinov I., Minko S. Emerging applications of Stimuli responsive materials. *Nat. Mater.* 2010. **9** (2): 101.
2. Qiu Y., Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Adv. Drug Delivery Rev.* 2001. **53** (3): 321.
3. Ozturk V., Okay O. Temperature sensitive poly-(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels synthesis and swelling behavior. *Polymer.* 2002. **43**: 5017.
4. Yildiz B., Isik B., Kis M. Synthesis and characterization of thermoresponsive isopropylacrylamide-acrylamide hydrogels. *Eur. Polym. J.* 2002. **38** (7): 1343.
5. Hoffman A.S., Afrassiabi A., Dong L.C. Thermally reversible hydrogels: II Delivery and selective removal of substances from aqueous solutions. *J. Control. Release.* 1986. **4**: 213.
6. Panda A., Manohar S.B., Sabharwal S., Bharadwaj Y.K., Majali A.B. Synthesis and swelling characteristics of poly (N-isopropylacrylamide) temperature sensitive hydrogels crosslinked by electron beam irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* 2000. **58** (1): 101.

7. Kaneko Y., Sakai K., Kikuchi A., Yoshida R., Sakurai Y., Okano T. Temperature-responsive shrinking kinetics of poly(N-isopropylacrylamide). *J. Membr. Sci.* 1995. **101**: 13.
8. Tanak T., Fillmore D., Sun T., Nishio I., Swislow G., Shah A. Phase Transitions in Ionic Gels. *Phys. Rev. Lett.* 1980. **45**: 1636.
9. Szabo D., Szeghy G., Zrinyi M. Shape Transition of Magnetic Field Sensitive Polymer Gels. *Macromolecule*. 1998. **31** (19): 6541.
10. Irie M. Stimuli-responsive poly(N-isopropylacrylamide). Photo- and chemical-induced phase transitions. *Adv. Polym. Sci.* 1993. **110**: 49.
11. Suzuki A., Tanaka T. Phase transition in polymer gels induced by visible light. *Nature*. 1990. **346**: 345.
12. Litmanovich O.E. Regularities of interactions of macromolecules with metal nanoparticles and pseudo-matrix synthesis of sols of polymer-metal nanocomposites. *Polymer Science*. 2008. **50** (7). 1370.
13. Scotti A., Liu W., Hyatt J. S., Herman E. S., Choi H. S., Kim J. W., Lyon L. A., Gasser U., Fernandez-Nieves A. The CONTIN algorithm and its application to determine the size distribution of microgel suspensions. *The Journal of Chemical Physics*. 2015. **142**: 234905.
14. Chumachenko V.A., Kutsevol N.V., Harahuts Yu.I., Ryzhko V.O., Melnyk N.P. Effect of the molecular structure of copolymers Dextran-poly-N-isopropyl acrylamide on the peculiarities of the conformational transition. *Polymer Journal*. 2017. **39** (2): 122.
15. Kutsevol N., Guenet J.-M., Melnik N., Sarazin D., C. Rochas. Solution Properties of Dextran-polyacrylamide Graft Copolymers. *Polymer*. 2006. **47**: 2061.
16. Chumachenko V., Kutsevol N., Harahuts Yu., Rawiso M., Marinin A., Bulavin L. Star-like dextran-graft-pnipam copolymers. Effect of internal molecular structure on the phase transition. *Journal of Molecular Liquids*. 2017. **235**: 77.
17. Chen H., Shao L., Woo K. Ch., Ming T., Lin H.-Q., Wang J. Shape-Dependent Refractive Index Sensitivities of Gold Nanocrystals with the Same Plasmon Resonance Wavelength. *J. Phys. Chem.* 2009. **113**: 17691.
18. Mock J.J., Barbic M., Smith D.R., Schultz D.A., Schultz S. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *Journal of Chemical Physics*. 2002. **116** (15): 6754.

Надійшла 15.12.2017

УДК 541.64

Е.В.Мокринская*, Н.Г.Чуприна, Л.С.Тонкопиева

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ РЕГИСТРИРУЮЩИЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ АРИЛТИИРАНОВ

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: mokrinskaya@ukr.net

Созданы голографические регистрирующие среды на основе олигомеров 9-антраценилтиоглицидилового, карбазолилтиоглицидилового и β -нафтилтиоглицидилового эфиров. Исследованы информационные свойства пленок синтезированных олигомеров в режиме фототермопластической записи голограмм.

К л ю ч е в ы е с л о в а: голографические регистрирующие среды, олигомеры, катионная полимеризация, голографическая чувствительность.

ВВЕДЕНИЕ. Фототермопластический (ФТП) способ записи оптической информации используется для архивации информации, защиты ценных бумаг и художественной голографии [1, 2]. Также он представляется наиболее адекватным для голографической интерферометрии и неразрушающего контроля благодаря высокой разрешающей способности и быстрого сухого проявления голограмм без изменения положения голографической регистрирующей среды (ГРС) [3]. ГРС готовят в виде тонкой олигомерной пленки, нанесенной на электропроводящий подслой [4, 5]. Наилучшие свойства для записи оптической информации имеют гетероцепные низкомолекулярные гомоолигомеры с многоядерными конденсированными ароматическими заместителями. Наиболее широко известны ГРС на основе пленок олигоглицидилкарбазола (ОГК) [6].

В настоящей работе проведено сравнительное исследование фотопроводимости пленок карбазолил-, флуоренил-, нафтил- и антраценилсодержащих олигомеров и соолигомеров, содержащих в основной цепи атомы серы. Наличие сульфидных связей улучшает адгезионные и диэлектрические свойства, повышает устойчивость к окислителям, кислотам и щелочным средам, действию света и высокоэнергетического излучения.

Хромофорной группой в боковой цепи та-

ких олигомеров является закрытая система сопряжения ароматического или гетероциклического радикала, которая поглощает падающее электромагнитное излучение и под действием электрического поля в большей или меньшей степени преобразует ее в свободные носители заряда. Эти олигомеры хорошо растворяются во многих органических растворителях, образуют прозрачные пленки, имеют хорошую адгезию к металлизированным основаниям.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Нами получены нафтилтиоглицидиловый эфир, 9-антраценилтиоглицидиловый (9-АТГЭ) и карбазолилтиоглицидиловый (ТГК) эфиры:

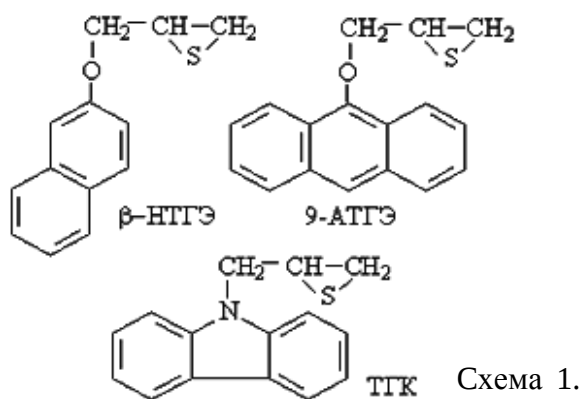


Схема 1.

Арилтиоглицидиловые олигомеры (АрТГЭ) синтезировали из соответствующих арилглицидиловых эфиров действием на них тиомочеви-

ны в спиртовом растворе. В таких условиях выход АрТГЭ достигает 90–95 %.

Схема процесса получения АрТГЭ представлена на примере β -нафтилтиоглицидилового эфира (β -НГЭ):

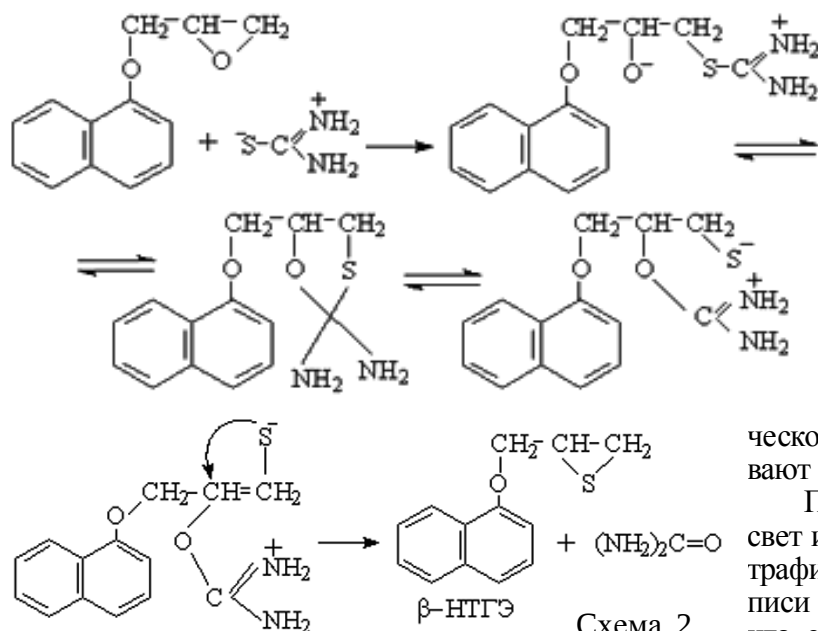


Схема 2.

Полимеризацию мономеров проводили по катионному механизму. В качестве инициатора катионной полимеризации использовали эфират трехфтористого бора (ЭТБ). Реакция проходила в толуольном растворе, температура полимеризации 80 °С, время — 4 ч.

Полимеризация происходит с раскрытием тиранового кольца и образованием гетероцепных олигомеров общей формулы:

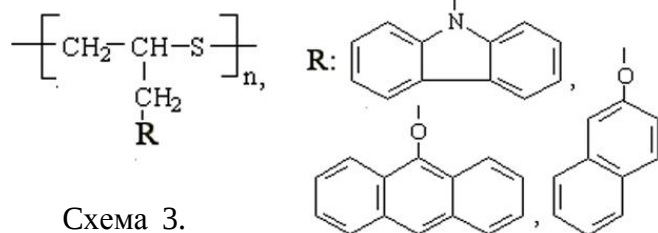


Схема 3.

Также получен статистический соолигомер ТГК с β -НГЭ (схема 4).

Олигомеры выделяли осаждением в гексан. Перекристаллизовывали из этанола. Полученные олигомеры (ОТГК, О- β -НГЭ и соо-ТГК-

НГЭ) представляют собой белые, а О-9-АТГЭ — желтый, порошки, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей.

Для записи голограмм голографическую регистрирующую среду готовят в виде тонкой пленки, нанесенной на электропроводящий подслон [2, 3, 7]. Перед экспонированием эту пленку заряжают в коронном разряде, а после экспонирования через электропроводящий подслон пропускают импульс электрического тока, что приводит к разогреву полимерной пленки и проявлению скрытого электростатического изображения в виде геометрического рельефа поверхности полимерной пленки. Для стирания геометрического рельефа полимерную пленку нагревают до более высоких температур.

Полученные олигомеры поглощают свет и имеют фоточувствительность в ультрафиолетовой области спектра. Для записи голограмм плоского волнового фронта с помощью гелий-неонового лазера ($\lambda = 633$ нм) их необходимо сенсibilизировать к видимому участку спектра. В данной работе мы использовали биполярный скварилиевый краситель SQ (1.0 % мас.) (схема 5).

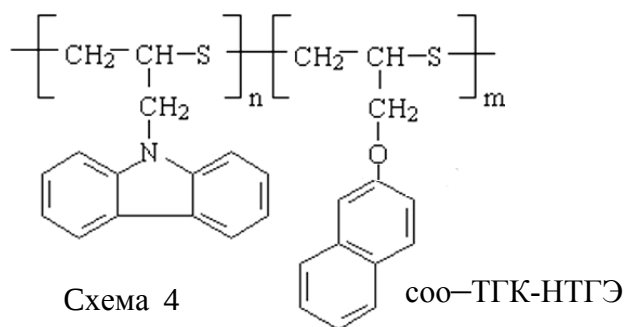


Схема 4

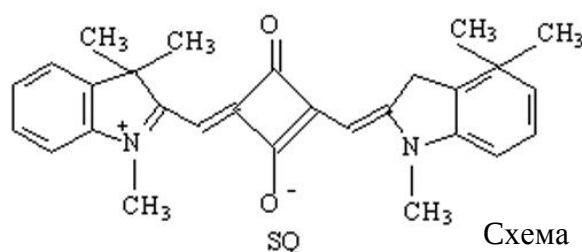


Схема 5

Для определения информационных характеристик ГРС пленки исследуемых олигомеров с добавкой 1 % мас. SQ наносили из толуольных растворов на стеклянные подложки размером 50х40 мм², покрытые прозрачным проводящим подслоем SnO₂ с сопротивлением 20 Ом/квадрат и с двумя серебряными контактами. Политые подложки сушили при нормальных условиях 1 ч и 4 ч — в термощкафу при температуре 80 °С. Рабочая поверхность ГРС 40х40 мм², толщина полимерной пленки $L = 1.0$ мкм. В этих образцах измеряли спектры оптической плотности (D) в области длин волн света $\lambda = 400$ –1200 нм. Управление работой ГРС при записи голограмм осуществляли с помощью специально разработанного электронного устройства [7].

Для приготовленных ГРС определяли максимально достижимые значения полосы пространственных частот передаточной характеристики ($\Delta\bar{\omega}$), оптимальную пространственную частоту ($\bar{\omega}_{opt}$) передаточной характеристики, голографическую чувствительность (S), отношение сигнал/шум в восстановленном голографическом изображении, отношение интенсивностей опорного луча к объектному при регистрации голограммы, цикличность и оперативность работы ГРС. Для этих исследований на ГРС записывали голограммы плоского волнового фронта при использовании полупроводникового лазера с длиной волны света 650 нм. Контролируемым параметром в этих измерениях была величина дифракционной эффективности (η) записываемой голограммы плоского волнового фронта, определяемая в -1 -м порядке дифракции. Для нахождения максимально достижимого значения η проявление голограммы производили от $T_{нач} = 293$ К до температуры выше температуры стирания голограммы и полного залечивания геометрического рельефа поверхности полимерной пленки.

В видимой области света поглощение пленок ГРС с 1 % мас. SQ определяется поглощением красителя с максимумом вблизи $\lambda = 650$ –660 нм (рис. 1). Во всех исследуемых ГРС мы получили запись голограмм плоского волнового фронта. Голографическая чувствительность повышается в ряду ГРС на основе О- β -НТГЭ,

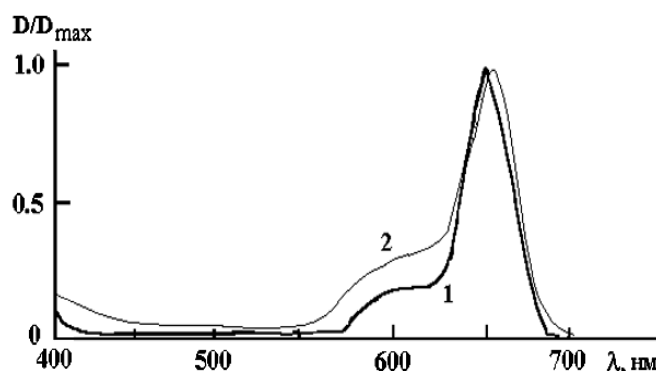


Рис. 1. Спектры поглощения пленок ОГК+1 % мас. SQ (1) и О-ТГК+1 % мас. SQ (2).

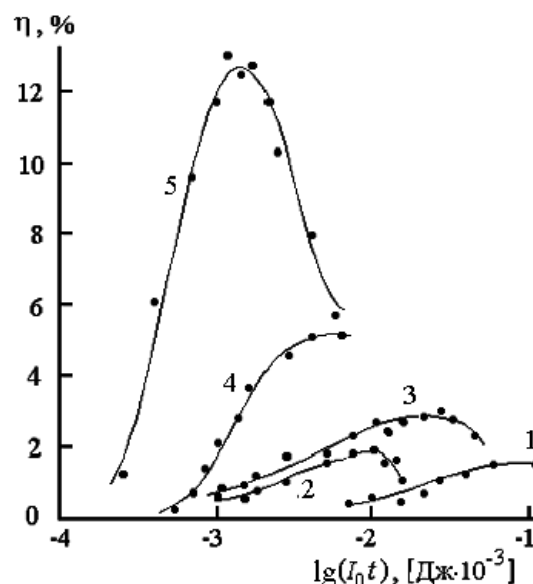


Рис. 2. Графики зависимости η от энергии экспозиции ($I_0 t$) (I_0 — интенсивность падающего света восстанавливающего луча, t — время записи голограммы) для ГРС на основе пленок О-НТГЭ (1), соо-ТГК-НТГЭ (2), О-9-АТГЭ (3), ОГК (4), О-ТГК (5). Голограммы записаны для оптимальной пространственной частоты $\bar{\omega}_{opt} = 500$ мм⁻¹ при соотношении интенсивности лучей света 1:1.

соо-ТГК-НТГЭ, О-9-АТГЭ, ОГК, О-ТГК (рис. 2). Увеличение голографической чувствительности для этого ряда ГРС коррелирует с уменьшением со временем импульса тока для проявления голограмм. Это свидетельствует об улучшении реологических свойств полимерной матрицы. Для ГРС на основе О-ТГК достигнуты макси-

мальные значения $\eta = 13 \%$, $S = 20 - 30 \text{ м}^2/\text{Дж}$, что позволяет рекомендовать их для практического использования в фототермопластическом способе записи голограмм.

ВЫВОДЫ. Для создания ГРС с большими значениями дифракционной эффективности на основе пленок олигомерных композитов, сенсибилизированных органическими красителями, лучшие информационные характеристики достигаются при использовании матриц с разными π -электронными системами. Переход от нафтилсодержащих к антраценовым и карбазольным олигомерам обеспечивает необходимые реологические свойства, высокое электрическое сопротивление в темноте, большую фотопроводимость ГРС.

ГОЛОГРАФІЧНІ РЕЄСТРУЮЧІ СЕРЕДОВИЩА НА ОСНОВІ АРИЛТИРАНІВ

О.В.Мокринська*, М.Г.Чуприна, Л.С.Тонкопієва

Київський національний університет
імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська,
64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: mokrinskaya@ukr.net

Створено голографічні реєструючі середовища на основі олігомерів 9-антраценілтїогліциділового, карбазолілтїогліциділового і β -нафтілтїогліциділового етерів. Досліджено інформаційні властивості плівок синтезованих олігомерів в режимі фототермопластичного запису голограм.

К л ю ч о в і с л о в а: голографічні реєструючі середовища, олігомери, катіонна полімеризація, голографічна чутливість.

HOLOGRAPHIC RECORDING MEDIA BASED ON ARYLTHIRAN

E.V.Mokrinskaya, M.G.Chuprina, L.S.Tonkopieva

Kiev Taras Shevchenko National University,
64/13 Volodymyrska Str., Kiev 01601, Ukraine

* e-mail: mokrinskaya@ukr.net

The synthesis of the sulfur-containing monomers — 9-anthracenylthioglycidyl, carbazolylthioglycidyl and β -naphthylthioglycidyl ethers are described. The cation polymerization of these monomers was carried out. The information properties of the synthesized oligomers films were investigated by the photothermoplastic recording of holograms. It was concluded that for the development of high diffraction effi-

ciency values HRMs based on organic dyeensibilized oligomeric composite films the best information characteristics were achieved for oligomeric matrices with different-electronic systems. The transition from naphthyl containing oligomers to anthracenyl and carbazolyl containing ones provides the required rheological properties, low dark electroconductivity and high photoconductivity of respective HRMs. Moreover, the presence of sulfide bonds improves their adhesive and dielectric properties, as well as their stability under aggressive media and light and high-energy irradiation action conditions.

К e y w o r d s: holographic recording media, oligomers, cation polymerization, photothermoplastic recording, holographic sensitivity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schaffert R.M. Electrophotography. -New York: Wiley, 1981.
2. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. -Киев: Наук. думка, 2005.
3. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. -Киев: Лыбидь, 1994.
4. Давиденко Н.А., Гетьманчук Ю.П., Ищенко А.А. и др. Голографические регистрирующие среды на основе нафтил-содержащих соолигомеров // Журн. прикл. спектроскопии. -2007. -74, № 1. -С. 132-135.
5. Пат. UA 15406 МПК⁷ G03H 1/18. Спосіб запису оптичних голограм / Давиденко М.О., Гетьманчук Ю.П., Заболотний М.А., Мокринська О.В., Павлов В.О., Студзинський С.Л., Чуприна М.Г. -Опубл. 2006.
6. Гетманчук Ю.П., Лазникова И.Д. Информационные свойства фототермопластических носителей и химическая структура олигомерных фотополупроводников // Журн. науч. и приклад. фотографии. -1993. -38, № 1. -С. 42-54.
7. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. -М.: Мир, 1973.

REFERENCES

1. Kuvshinsky N.G., Davidenko N.A., Comko V.M. Physics of Amorphous Molecular Semiconductors. (Kyiv: Lybid, 1994). [in Russian].
2. Davidenko I.I., Al-Qadimi. Magneto-optical contact copying and its application. (Kiev: Sofia A, 2002). [in Russian].
3. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kuvshinsky N.G.

- Photonics of molecular semiconductor composites based on organic dyes. (Kyiv: Naukova Dumka, 2005). [in Russian].
4. Davidenko N.A., Getmanchuk Y.P., Ishchenko A.A., Mokrinskaya E.V., Sholudchenko L.I., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Chupryna N.G., Kuranda N.N. Holographic recording media based on naphthyl-containing cooligomers. *J. Appl. Spectroscopy*. 2007. **74** (1): 132.
 5. Patent UA 15406 МПК⁷ G03H 1/18. Davidenko N.A., Getmanchuk Y.P., Zabolotniy N.A., Mokrinskaya E.V., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Chupryna N.G. Method of recording optical holograms. 2006.
 6. Getmanchuk Y.P., Laznikova I.D. Information properties of photothermoplastic carriers and the chemical structure of oligomer photosensitive conductors. *Journal of Scientific and Applied Photography*. 1993. **38** (1): 42.
 7. Collier R., Berkhardt K., Lin L. Optical holography. (Moscow: World, 1973). [in Russian].

Поступила 25.11.2017

УДК 544.424:544.18

А.М.Дикун*, А.Н.Редько, В.Н.Анищенко, В.И.Рыбаченко

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА АНТИРАДИКАЛЬНЫХ СВОЙСТВ
ОСНОВАНИЙ ШИФФА И ГИДРАЗОНОВ ГОССИПОЛАИнститут физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко
НАН Украины, Харьковское шоссе, 50, Киев, 02160, Украина* e-mail: amdykun@gmail.com

Синтезированы 9 иминопроизводных госсипола — 7 оснований Шиффа и 2 гидразона и установлено их строение. Изучено взаимодействие синтезированных соединений с 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) и катион-радикалом 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиазолин-6-сульфокислоты) (АБТС) в этаноле. Получены константы скорости реакции иминопроизводных госсипола с ДФПГ на медленной стадии. С помощью квантово-химических расчетов установлены наиболее реакционноспособные О-Н-группы изученных соединений в газовой фазе. Способность иминопроизводных госсипола взаимодействовать со свободными радикалами оценена с помощью стехиометрических коэффициентов реакции ЕС₅₀, VCEAC и ТЕАС. Показано, что все изученные соединения являются более эффективными антирадикальными агентами, чем большинство антиоксидантов природного происхождения.

К л ю ч е в ы е с л о в а: госсипол, иминопроизводные, антиоксидант, ДФПГ, АБТС.

ВВЕДЕНИЕ. Иминопроизводные госсипола — соединения на основе природного полифенола, госсипола, обладающие выраженной биологической активностью и оказывающие меньший токсический эффект на сердце, печень и липидные мембраны, чем госсипол [1–8]. В рамках продолжающихся исследований соединений госсипола [1–4] нами была исследована реакция ряда его иминопроизводных со свободными радикалами. Известно, что биологическая активность большинства растительных полифенолов обусловлена во многом способностью ингибировать свободно-радикальные процессы [1, 6]. Поэтому исследование антирадикальных свойств иминопроизводных госсипола является актуальной и важной задачей.

В данной работе изучены антирадикальные свойства иминопроизводных госсипола с 4-фторанилином (GDFA), 4-броманилином (GDBA), 4-анизидином (GMTA), 2,5-диметоксианилином (GDMTA), 3-амино-5-метилизоксазолом (GAMI), [2-(3,5-диметил-1H-1,2,4-триазол-1-ил)-1-метилэтил]амином (GDТА), 4-аминоантипирином (GSAP), фенилгидразином (GDPG)

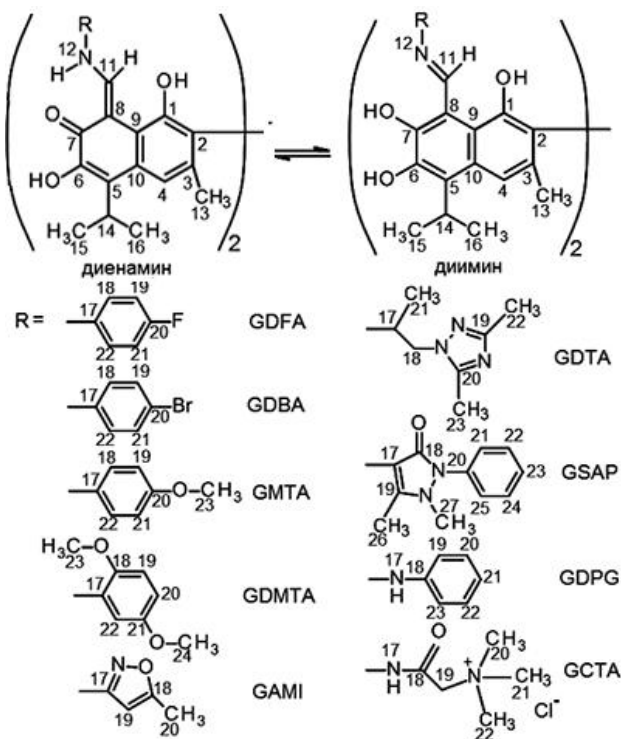


Рис. 1. Строение таутомеров и нумерация атомов иминопроизводных госсипола.

© А.М.Дикун, А.Н.Редько, В.Н.Анищенко, В.И.Рыбаченко, 2018

и (карбоксиметил)-триметиламмоний хлорид гидразином (ГСТА) (рис. 1) в реакции со свободным радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) и катион-радикалом 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиазолин-6-сульфокислоты) (АБТС) в этаноле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В работе использовали ДФПГ, АБТС, тролокс и аскорбиновую кислоту фирмы Aldrich. Госсипол выделяли из семян хлопка и очищали по методике Адамса [9]. ^1H и ^{13}C ЯМР спектры регистрировали в $\text{DMSO}-d_6$ и CDCl_3 на спектрометре Bruker Avance II 400 МГц при $T = 293\text{ K}$. В качестве внутреннего стандарта использовали остаточные сигналы протонов и ядер ^{13}C растворителя. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом ОФ ВЭЖХ с использованием системы Agilent 1100 с диодно-матричным детектором. При этом применялась колонка Zorbax Eclipse PLUS C-18 2.1x150 мм с диаметром частиц 3.5 мкм в сочетании с изократическим элюированием MeOH :

H_2O ($0.05\text{ M H}_3\text{PO}_4$) = 10:90 % со скоростью 0.5 мл/мин. Катион-радикал АБТС генерировали, как в работе [10]. Кинетические измерения проводили в кюветах с длиной оптического пути 1 см на спектрометре Shimadzu UV-1650. Регистрировали снижение интенсивностей полос поглощения при $\lambda = 518\text{ nm}$ в течение 1200 с (ДФПГ) и при $\lambda = 734\text{ nm}$ в течение 900 с (АБТС $^{+}$) (температура 298 K).

Синтез иминопроизводных госсипола. Все иминопроизводные госсипола синтезировали, как в [1, 11]: в колбу на 100 мл с обратным холодильником помещали 50 мл раствора рацемического госсипола ($5 \cdot 10^{-4}$ моль) в этаноле. Затем при непрерывном перемешивании к раствору госсипола добавляли 10 мл этанола с растворенным в нем соответствующим амином или гидразином ($1 \cdot 10^{-3}$ моль). Реакционную смесь кипятили 3 ч, после чего выпавший осадок отфильтровывали и промывали небольшими порциями диэтилового эфира. По-

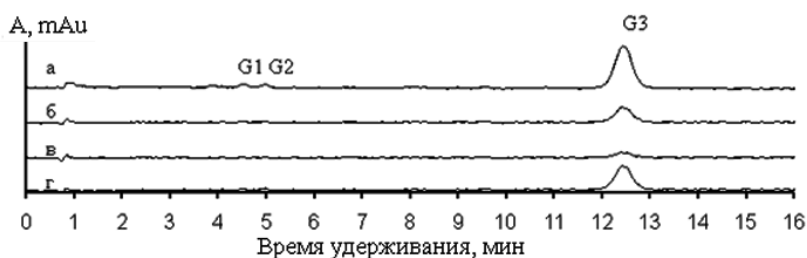


Рис. 2. Хроматограмма образца GDFA (а — хроматограмма, зарегистрированная при $\lambda = 254\text{ nm}$; б — при 300 нм; в — при 350 нм; г — при 440 нм; G1 и G2 — сигналы, соответствующие примесям; G3 — сигнал, соответствующий GDFA).

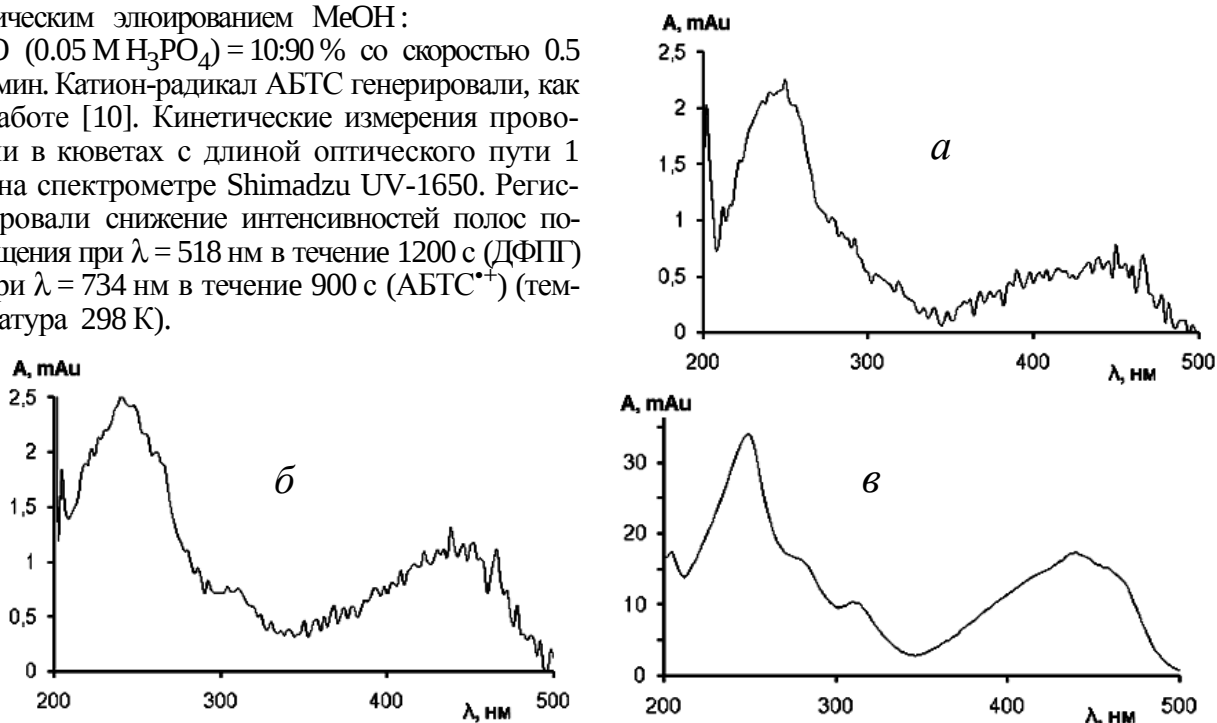


Рис. 3. УФ-Вид спектры сигналов хроматограммы образца GDFA: спектр примеси G1 (а), G2 (б), спектр GDFA (в).

лученные вещества перекристаллизовывали из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ или EtOH , или CH_3CN . Чистота соединений по результатам ОФ ВЭЖХ составляла >95 %. Типичная хроматограмма образца и УФ-Вид спектры сигналов приведены на рис. 2 и 3. Строение синтезированных иминопериодических подтверждали методом ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

^1H ЯМР GDFA (CDCl_3), $\delta(\text{H})$, м.д.: C(1) OH (2H, 5.79, c); C(6)OH (2H, 7.85, c); C(4)H (2H, 7.63, c); C(11)H (2H, 10.09, д, $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 10.3 \text{ Hz}$); N(12)H (2H, 15.01, д, $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 10.3 \text{ Hz}$); C(13)H (6H, 2.15, c); C(14)H (2H, 3.72, м); C(15)H и C(16)H (12H, 1.53 и 1.55, д, $^3J(\text{HC}, \text{CH}) = 6.5 \text{ Hz}$). ^{13}C ЯМР (ДМСО d_6), $\delta(\text{C})$, м.д.: C(1) (150.2); C(2) (127.8); C(3) (136.4); C(4) (121.2); C(5) (128.9); C(6) (146.2) C(7) (173.7); C(8) (105.7); C(9) (119.9); C(10) (132.5); C(11) (153.9); C(13, 15, 16) (20.3); C(14) (26.7).

^1H ЯМР GDBA ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO } d_6$), $\delta(\text{H})$, м.д.: C(1)OH (2H, 7.37, c); C(6)OH (2H, 8.08, c); C(4)H (2H, 7.77, c); C(11)H (2H, 10.25, д, $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 11.5 \text{ Hz}$); N(12)H (2H, 14.85, д, $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 11.5 \text{ Hz}$); C(13)H (6H, 2.02, c); C(14)H (2H, 3.66, м); C(15)H и C(16)H (12H, 1.43 и 1.45, д, $^3J(\text{HC}, \text{CH}) = 7.1 \text{ Hz}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), $\delta(\text{C})$, м.д.: C(1) (149.6); C(2) (116.6); C(3) (133.3); C(4) (119.0); C(5) (129.4); C(6) (147.0) C(7) (174.8); C(8) (105.5); C(9) (118.9); C(10) (130.1); C(11) (153.6); C(13, 15, 16) (20.3); C(14) (27.7).

^1H ЯМР GMTA (CDCl_3), д(H), м.д.: C(1) OH (2H, 5.77, c); C(6)OH (2H, 7.91, c); C(4)H (2H, 7.63, c); C(11)H (2H, 10.09, д, $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 10.5 \text{ Hz}$); N(12)H (2H, 15.09, д, $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 10.5 \text{ Hz}$); C(13)H (6H, 2.15, c); C(14)H (2H, 3.74, м); C(15)H и C(16)H (12H, 1.54 и 1.56, д, $^3J(\text{HC}, \text{CH}) = 6.4 \text{ Hz}$). ^{13}C ЯМР (ДМСО d_6), $\delta(\text{C})$, м.д.: C(1) (150.1); C(2) (121.0); C(3) (132.2); C(4) (115.5); C(5) (127.7); C(6) (146.2) C(7) (172.9); C(8) (105.3); C(9) (117.1); C(10) (128.4); C(11) (157.4); C(13, 15, 16) (20.3); C(14) (26.7).

^1H ЯМР GDMTA (CDCl_3), $\delta(\text{H})$, м.д.: C(1) OH (2H, 5.79, c); C(6)OH (2H, 7.95, c); C(4)H (2H, 7.63, c); C(11)H (2H, 10.13, д, $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 12.4 \text{ Hz}$); N(12)H (2H, 14.67, д, $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 12.4 \text{ Hz}$); C(13)H (6H, 2.15, c); C(14)H (2H, 3.73, м); C(15)H и C(16)H (12H, 1.55 и 1.57,

д, $^3J(\text{HC}, \text{CH}) = 6.9 \text{ Hz}$). ^{13}C ЯМР (ДМСО d_6), $\delta(\text{C})$, м.д.: C(1) (150.4); C(2) (120.9); C(3) (129.1); C(4) (115.1); C(5) (128.0); C(6) (146.5) C(7) (174.8); C(8) (106.2); C(9) (117.1); C(10) (128.7); C(11) (154.1); C(13, 15, 16) (20.2); C(14) (26.6).

^1H ЯМР GAMI (CDCl_3), д(H), м.д.: C(1) OH (2H, 5.79, c); C(6)OH (2H, 7.66, c); C(4)H (2H, 7.56, c); C(11)H (2H, 10.02, д, $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 11.3 \text{ Hz}$); N(12)H (2H, 14.27, д, $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 11.3 \text{ Hz}$); C(13)H (6H, 2.12, c); C(14)H (2H, 3.68, м); C(15)H и C(16)H (12H, 1.52 и 1.54, д, $^3J(\text{HC}, \text{CH}) = 6.9 \text{ Hz}$); C(19)H (2H, 5.99, c); C(20)H (6H, 2.39, c). ^{13}C ЯМР (ДМСО d_6), $\delta(\text{C})$, м.д.: C(1) (146.7); C(2) (115.5); C(3) (135.8); C(4) (112.6); C(5) (125.6); C(6) (139.2) C(7) (155.5); C(8) (108.4); C(9) (121.0); C(10) (123.8); C(11) (167.9); C(13, 15, 16) (21.0); C(14) (26.2).

^1H ЯМР GDTA (CDCl_3), $\delta(\text{H})$, м.д.: C(1) OH (2H, 5.21, c); C(6)OH (2H, 7.89, c); C(4)H (2H, 7.61, c); C(11)H (2H, 9.25, д, $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 12.1 \text{ Hz}$); N(12)H (2H, 13.41, м); C(13)H (6H, 2.13, c); C(14)H (2H, 3.70, м); C(15)H и C(16)H (12H, 1.52 и 1.54, д, $^3J(\text{HC}, \text{CH}) = 6.8 \text{ Hz}$); C(17)H (2H, 4.17, м); C(18)H (4H, 4.05, д, $^3J(\text{HC}, \text{CH}) = 6.2 \text{ Hz}$); C(21)H (6H, 1.12, д, $^3J(\text{HC}, \text{CH}) = 6.1 \text{ Hz}$); C(22)H и C(23)H (12H, 2.29 и 2.23 c). ^{13}C ЯМР (ДМСО d_6), $\delta(\text{C})$, м.д.: C(1) (153.0); C(2) (120.0); C(3) (131.4); C(4) (115.6); C(5) (126.9); C(6) (146.1) C(7) (172.1); C(8) (103.3); C(9) (116.6); C(10) (127.0); C(11) (158.7); C(13, 15, 16) (20.3); C(14) (26.6).

^1H ЯМР GSAP ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO } d_6$), $\delta(\text{H})$, м.д.: C(1)OH (2H, 7.97, c); C(6)OH (2H, 8.17, c); C(4)H (2H, 7.59, c); C(11)H (2H, 10.88, д, $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 9.8 \text{ Hz}$); N(12)H (2H, 16.18, д, $^3J(\text{HC}, \text{NH}) = 9.8 \text{ Hz}$); C(13)H (6H, 1.96, c); C(14)H (2H, 3.71, м); C(15)H и C(16)H (12H, 1.43 и 1.45, д, $^3J(\text{HC}, \text{CH}) = 6.5 \text{ Hz}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), $\delta(\text{C})$, м.д.: C(1) (149.9); C(2) (116.1); C(3) (132.4); C(4) (118.1); C(5) (128.6); C(6) (146.5) C(7) (171.1); C(8) (105.3); C(9) (114.7); C(10) (129.1); C(11) (157.6); C(13, 15, 16) (20.3); C(14) (27.6).

^1H ЯМР GDPG (CDCl_3), $\delta(\text{H})$, м.д.: C(1) OH (2H, 5.66, c); C(6)OH (2H, 6.61, c); C(4)H (2H, 7.75, c); C(11)H (2H, 9.64, c); C(7)OH (2H, 13.85, c); C(13)H (6H, 2.14, c); C(14)H (2H, 3.72, м); C(15)H и C(16)H (12H, 1.57 и 1.58, д, $^3J(\text{HC}, \text{CH}) = 6.3 \text{ Hz}$); N(17)H (2H, 3.91, c). ^{13}C ЯМР

(DMSO d6), $\delta(C)$, м.д.: C(1) (145.3); C(2) (115.8); C(3) (132.6); C(4) (129.0); C(5) (126.2); C(6) (143.8) C(7) (151.2); C(8) (108.7); C(9) (118.1); C(10) (126.3); C(11) (153.9); C(13, 15, 16) (20.7); C(14) (26.6).

1H ЯМР GCTA (DMSO d6), $\delta(H)$, м.д.: C(1) OH (2H, 8.36, c); C(6)OH (2H, 8.84, c); C(4)H (2H, 7.60, c); C(11)H (2H, 10.09, c); C(7)OH (2H, 14.25, c); C(13)H (6H, 1.95, c); C(14)H (2H, 3.90, м); C(15)H и C(16)H (12H, 1.45 и 1.47, д, $^3J(HC, CH) = 6.1$ Hz); N(17)H (2H, 13.11, c); C(19)H (4H, 4.39, c); C(20)H, C(21)H и C(22)H (18H, 3.29, c). ^{13}C ЯМР (DMSO d6), $\delta(C)$, м.д.: C(1) (150.1); C(2) (116.9); C(3) (132.9); C(4) (119.0); C(5) (128.7); C(6) (143.8) C(7) (150.9); C(8) (107.0); C(9) (115.8); C(10) (128.4); C(11) (154.1); C(13, 15, 16) (20.6); C(14) (26.7).

Квантово-химические расчеты. Оптимизацию геометрий и расчет полных энергий (E) молекул, радикалов и анионов выполняли с помощью программного пакета NWChem-6.1 [12] методом B3LYP/def2-SVP в газовой фазе. Вычисление энергий гомолитического разрыва связей (BDE), энергий гетеролитического разрыва связей (PA) и энергий отщепления электрона от фенолят-аниона (ETE) проводили по формулам:

$$BDE = E(ArO^\bullet) + E(H^\bullet) - E(ArOH),$$

$$PA = E(ArO^-) + E(H^+) - E(ArOH),$$

$$ETE = E(ArO^\bullet) + E(e^-) - E(ArO^-),$$

где $E(H^\bullet)$ — энергия атома водорода (–1313.5 кДж/моль) [13]; $E(H^+)$ — энергия протона (6.2 кДж/моль) [13]; $E(e^-)$ — энергия электрона (3.1 кДж/моль) [13].

Оценка антирадикальных свойств иминопроводных госсипола в реакции с ДФПГ и катион-радикалом АБТС. Для проведения реакции с ДФПГ готовили растворы иминопроводных госсипола в этаноле с концентрацией $(4.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ М. От 0.05 до 0.20 мл растворов антиоксидантов смешивали с 3.3 мл раствора ДФПГ в этаноле с концентрацией $(1.0 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$ М. Соотношение концентраций ДФПГ/антиоксидант варьировали от 4 до 14.

Для проведения реакции с АБТС $^{+}$ готовили растворы иминопроводных госсипола

в этаноле с концентрацией $(5.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ М. От 0.05 до 0.20 мл растворов антиоксидантов смешивали с 3.3 мл раствора АБТС $^{+}$ в этаноле с концентрацией $(4.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ М. Соотношение концентраций АБТС $^{+}$ /антиоксидант варьировали от 12 до 50.

Типичные кинетические кривые расходования ДФПГ во времени в присутствии иминопроводных госсипола представлены на рис. 4.

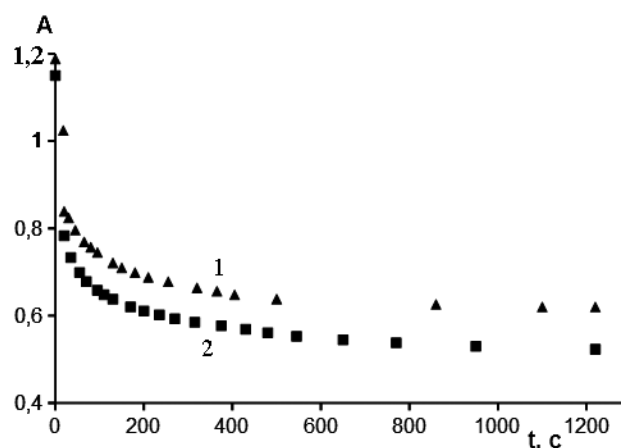


Рис. 4. Снижение оптической плотности $(1.0 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$ М раствора ДФПГ при $\lambda = 518$ нм в этаноле после добавления $(1.3 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$ М иминопроводных госсипола при $T = 293$ К (1 – GDMTA, 2 – GMTA).

Оценку антирадикальных свойств изученных полифенолов проводили с использованием величин EC_{50} (концентрация антиоксиданта, необходимая для уменьшения концентрации радикала на 50 %). Для расчета EC_{50} использовали зависимости остаточного содержания радикала (%) от концентрации иминопроводного госсипола [1–4].

На рис. 5 приведен типичный график зависимости остаточного содержания ДФПГ (%) по завершении реакции от начальной концентрации основания Шиффа госсипола с 2,5-диметоксианилином (GDMTA).

Зависимость остаточного содержания ДФПГ (%) от начальной концентрации GDMTA в реакционной смеси имеет вид:

$$\text{ДФПГ, \%} = -2.9 \cdot C(\text{GDMTA}) + 94, \quad (1)$$

$$|R| = 0.999, \quad S = 1.10, \quad n = 5.$$

Остаточное содержание радикала в реак-

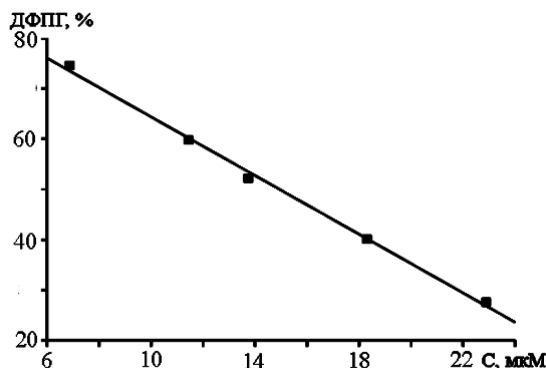


Рис. 5. Зависимость остаточного содержания радикала ($c_0(\text{ДФПГ}) = (1.0 \pm 0.04) \cdot 10^{-4} \text{ М}$) от начальной концентрации GDMTA (C).

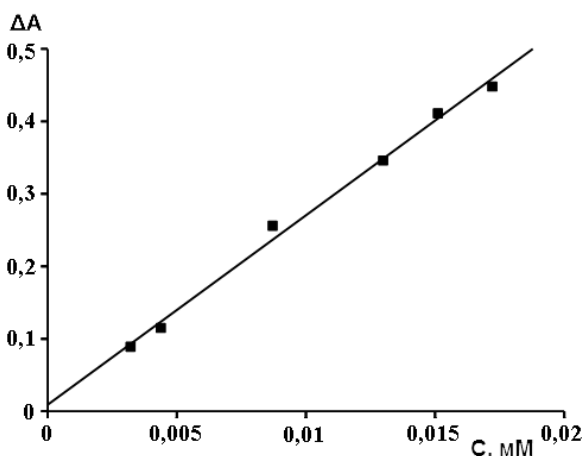


Рис. 6. Зависимость уменьшения оптической плотности раствора, содержащего АБТС $^{\bullet+}$ (ΔA), от начальной концентрации аскорбиновой кислоты (C).

ционной смеси оценивали по формуле:

$$\text{ДФПГ, \%} = (A_K/A_0) \cdot 100,$$

где A_0 — начальная оптическая плотность, A_K — оптическая плотность по завершении реакции.

Величины EC_{50} исследуемых соединений в реакции с ДФПГ определяли, используя уравнение (1), EC_{50} для реакции иминопроизводных госсипола с катион-радикалом АБТС — аналогичным способом.

Кроме EC_{50} , для оценки антирадикальных свойств широко применяются параметры VCEAC (эквивалент антиоксидантной емкости в пересчете на аскорбиновую кислоту) и TEAC (эквивалент антиоксидантной емкости в пересчете на тролокс). Величина VCEAC индивидуального соединения равна концентрации раствора ас-

биновой кислоты (ммоль/л), обладающего таким же действием в изучаемой реакции, как раствор исследуемого вещества с концентрацией 1 ммоль/л [14–19]. В случае TEAC в качестве стандарта используется водорастворимый аналог витамина E — тролокс. Чем больше величины VCEAC и TEAC, тем более эффективным антирадикальным агентом является соединение.

Для расчёта величин VCEAC получена зависимость уменьшения оптической плотности раствора, содержащего АБТС $^{\bullet+}$, от начальной концентрации аскорбиновой кислоты (рис. 6).

Между снижением оптической плотности при $\lambda = 738 \text{ нм}$ и начальной концентрацией аскорбиновой кислоты в реакционной смеси выполняется линейная зависимость:

$$\Delta A = 26.1 \cdot C(\text{VC}) + 0.009, \quad (2)$$

$$|R| = 0.997, \quad S = 0.01, \quad n = 6,$$

где $C(\text{VC})$ — начальная концентрация аскорбиновой кислоты.

Измеряли снижение оптической плотности при пяти различных начальных концентрациях исследуемого иминопроизводного госсипола и по уравнению (2) определяли концентрации раствора аскорбиновой кислоты, обладающего таким же действием в изучаемой реакции [16]. Из полученной зависимости находили значения VCEAC.

Определение VCEAC (TEAC) для реакции иминопроизводных госсипола с ДФПГ проводили аналогичным способом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Реакции ДФПГ и катион-радикала АБТС с иминопроизводными госсипола можно разделить на быструю и медленную стадии [1, 2]. Если при взаимодействии радикала с тиолами, аминами, а также большинством одноатомных фенолов за ходом реакции удобно наблюдать в условиях псевдопервого порядка [20], то в случае флаваноидов и других полифенолов начальные стадии процесса протекают настолько быстро, что даже при недостатке антиоксиданта по отношению к радикалу кинетические кривые удается зарегистрировать (без применения оборудования для исследования кинетики быстрых реакций) только при значительных степенях превращения.

Быстрая стадия реакции иминопроизводных госсипола с ДФПГ длится 20–30 с. Степень конверсии ДФПГ за это время составляет 55–70 %, а стехиометрические коэффициенты близки к 2.

Кинетические кривые падения оптической плотности раствора ДФПГ при взаимодействии с иминопроизводными госсипола на медленной стадии спрямляются в координатах интегрального уравнения кинетической кривой реакции второго порядка [21]:

$$\ln \frac{1-A_k/A}{1-A_k/A_0} = \frac{kc}{A_0/A_k-1} \cdot t,$$

где A_0 — начальная оптическая плотность, A — в момент времени t , A_k — по завершении реакции; c — начальная концентрация антиоксиданта.

Таким образом, при построении зависимости $\ln((1-A_k/A)/(1-A_k/A_0))$ от времени получается прямая линия с некоторым отклонением, когда A приближается к A_k . Наклон прямой позволяет определить константу скорости (k) (табл. 1).

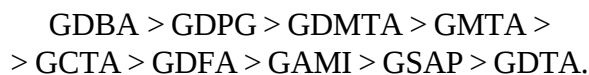
Т а б л и ц а 1

Константы скорости (k) реакции ДФПГ ((1.0 ± 0.04)· 10^{-4} М) с иминопроизводными госсипола ((1.3 ± 0.07)· 10^{-5} М) в этаноле при $T = 298$ К на медленной стадии

Соединение	$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Соединение	$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
GDFA	192 ± 27	GDТА	89 ± 13
GDBA	471 ± 45	GSAP	125 ± 28
GMTA	272 ± 30	GDPG	432 ± 43
GDMTA	294 ± 25	GCTA	252 ± 32
GAMI	149 ± 22		

Недостатком величин k является то, что они не дают представления о реакционной способности иминопроизводных госсипола на быстрой стадии. Однако эти величины позволяют сравнить реакционную способность иминопроизводных госсипола на медленной стадии. Из данных табл. 1 следует, что наибольшей реакционной способностью по отношению к ДФПГ на медленной стадии обладают соединения GDBA и GDPG. Наименее реакционноспособным является GDТА. В целом, по возрастанию реакцион-

ной способности в реакции с ДФПГ на медленной стадии изученные иминопроизводные госсипола образуют последовательность:



Известно, что реакции фенолов с ДФПГ в полярных растворителях протекают по двум конкурирующим процессам: НАТ (прямой перенос атома водорода) и SPLET (последовательная диссоциация молекулы фенола с переносом электрона). Вклад каждого из механизмов обусловлен кислотно-основными свойствами самого фенола и растворителя [22]. А эффективная константа скорости реакции является суммой констант двух процессов. Механизм НАТ одностадийный и зависит от энергии гомолитического разрыва связи (BDE) [13, 23]. Механизм SPLET включает в себя медленную стадию диссоциации фенола (определяется PA) и быструю стадию переноса электрона от фенолят-иона к радикалу (определяется ETE) [13, 23]. Скорость SPLET процесса зависит от концентрации фенолят-иона [22]. В табл. 2 и 3 приведены рассчитанные величины BDE , PA и ETE О–Н (N–H)-групп наиболее устойчивых таутомерных форм исследуемых иминопроизводных госсипола (диенаминная форма для GDFA, GDBA, GMTA, GDMTA, GAMI, GDТА и GSAP, дииминная форма для GDPG и GCTA).

Данные табл. 2 свидетельствуют, что в газовой фазе BDE C(1)O–H имеют наименьшие

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные величины BDE (кДж/моль), О–Н (N–H)-групп наиболее устойчивых таутомерных форм ряда иминопроизводных госсипола

Соединение	C(1)O–H	C(6)O–H	C(7)O–H	N(12)–H
GDFA	317.4	376.8	—	412.4
GDBA	318.2	376.8	—	413.2
GMTA	315.3	376.8	—	413.7
GDMTA	317.4	376.4	—	428.3
GAMI	327.0	375.6	—	415.7
GDТА	315.7	377.6	—	405.7
GSAP	326.2	391.5	—	390.2
GDPG	308.1	369.3	368.4	—
GCTA	314.8	373.0	375.1	—

Таблица 3.

Рассчитанные величины *РА* и *ЕТЕ* О–Н (N–Н)-групп наиболее устойчивых таутомерных форм ряда иминопроизводных госсипола

Соединение	<i>РА</i> , кДж/моль				<i>ЕТЕ</i> , кДж/моль			
	C(1)O–H	C(6)O–H	C(7)O–H	N(12)–H	C(1)O–H	C(6)O–H	C(7)O–H	N(12)–H
GDFA	1431.9	1512.3	—	1494.3	208.2	187.5	—	240.9
GDBA	1426.4	1506.4	—	1486.7	214.9	193.3	—	249.3
GMTA	1443.6	1523.2	—	1508.9	194.6	176.4	—	227.4
GDMTA	1449.5	1528.2	—	1525.7	190.6	171.1	—	225.3
GAMI	1450.7	1515.6	—	1498.0	199.2	182.8	—	240.4
GDТА	1431.0	1521.5	—	1495.9	207.3	179.2	—	232.8
GSAP	1469.6	1528.2	—	1497.2	178.4	276.3	—	215.8
GDPG	1444.4	1497.2	1469.1	—	186.6	194.9	203.5	—
GCTA	1241.4*	1307.5*	1249.8*	—	396.3*	388.1*	448.3*	—

* Существенные отличия значений *РА* и *ЕТЕ* гидразона GCTA от других иминопроизводных обусловлены тем, что соединение имеет ионную природу.

значения для всех исследуемых соединений. То есть в случае реализации механизма НАТ наиболее предпочтительно реагировать со свободным радикалом будут именно эти группы. Реакционная способность C(6)O–H-групп и C(7)O–H-групп (гидразоны) практически одинаковая. N(12)–H-группы имеют наибольшие значения *BDE* (кроме GSAP) и будут проявлять наименьшую реакционную способность по отношению к свободным радикалам.

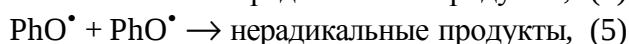
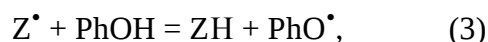
Из данных табл. 3 следует, что значения *РА* всех исследуемых соединений в 3–8 раз больше, чем *ЕТЕ*. Согласно данным квантово-химических расчетов, энергии гетеролитической диссоциации (*РА*) C(1)O–H-групп всех изученных соединений меньше, чем *РА* C(6)O–H, C(7)O–H и N(12)–H-групп в газовой фазе (табл. 3). Таким образом, можно предположить, что за первые 20–30 с (быстрая стадия) в реакцию вступают именно эти O–H-группы (независимо от механизма). У оснований Шиффа госсипола величины групп *РА* N(12)–H несколько меньше, чем *РА* C(6)O–H. То есть в случае реализации механизма группы SPLET, N(12)–H должны реагировать с ДФПГ предпочтительнее, чем группы C(6)O–H. У гидразонов при реализации механизма SPLET наименее реакционно-способными являются группы C(6)O–H.

Корреляции между константами скорос-

тей *k* и *BDE* (или *РА*) C(6)O–H и C(7)O–H (N(12)–H) групп не найдены.

В табл. 4 приведены статические параметры (характеристики антиоксидантной емкости), характеризующие способность иминопроизводных госсипола взаимодействовать с ДФПГ и катион-радикалом АБТС (EC_{50} , n , $VCEAC$ и $TEAC$). Все изученные соединения проявляют более высокую антиоксидантную емкость в реакции с катион-радикалом АБТС, чем с ДФПГ, что согласуется с данными работы [15]. Из значений величин n (табл. 4), характеризующих стехиометрию реакции полифенолов со свободными радикалами [24], следует, что не все “подвижные” Н-атомы способны вступать в реакцию с ДФПГ, что согласуется с данными работ [1, 2]. Стехиометрические коэффициенты в реакции с АБТС^{•+} существенно больше, чем с ДФПГ и превышают количество О–Н (N–Н)-групп в структуре иминопроизводных госсипола.

Для реакции ДФПГ и АБТС^{•+} с одноатомными фенолами предлагается следующий упрощенный механизм [25, 26]:



где $Z^{\bullet}$ — радикал; ZH — восстановленная фор-

Т а б л и ц а 4

Характеристики антиоксидантной емкости иминопроизводных госсипола

Параметр	GDFA	GDBA	GMTA	GDMTA	GAMI	GDТА	GSAP	GDPG	GCTA
$EC_{50} \cdot 10^5$, М (ДФПГ)	0.97 ± 0.03	1.27 ± 0.05	1.26 ± 0.06	1.50 ± 0.08	1.38 ± 0.05	1.79 ± 0.07	1.50 ± 0.07	0.97 ± 0.05	1.22 ± 0.04
$EC_{50} \cdot 10^5$, М (АБТС ^{•+})	0.77 ± 0.03	0.70 ± 0.05	0.67 ± 0.02	0.53 ± 0.04	0.66 ± 0.03	0.79 ± 0.04	0.57 ± 0.02	0.79 ± 0.05	0.68 ± 0.03
n^{**} (ДФПГ)	5.0 ± 0.5	4.2 ± 0.3	4.2 ± 0.4	3.6 ± 0.3	3.8 ± 0.2	3.1 ± 0.3	3.5 ± 0.4	5.0 ± 0.4	4.3 ± 0.3
n^{**} (АБТС ^{•+})	8.0 ± 0.6	7.2 ± 0.6	8.8 ± 0.8	9.6 ± 0.7	7.9 ± 0.5	6.6 ± 0.7	9.0 ± 0.5	6.7 ± 0.4	7.4 ± 0.6
VCEAC, мМ (ДФПГ)	1.7 ± 0.2	1.4 ± 0.2	1.7 ± 0.3	1.7 ± 0.2	1.4 ± 0.3	1.3 ± 0.1	1.7 ± 0.3	1.8 ± 0.3	1.3 ± 0.2
VCEAC, мМ (АБТС ^{•+})	3.3 ± 0.4	4.1 ± 0.3	3.7 ± 0.3	5.8 ± 0.4	4.8 ± 0.5	3.8 ± 0.3	5.5 ± 0.4	3.5 ± 0.3	4.6 ± 0.3
TEAC, мМ (ДФПГ)	2.1 ± 0.3	1.7 ± 0.2	2.1 ± 0.2	2.1 ± 0.4	1.8 ± 0.2	1.6 ± 0.2	2.1 ± 0.3	2.2 ± 0.2	1.7 ± 0.2
TEAC, мМ (АБТС ^{•+})	2.8 ± 0.4	3.4 ± 0.4	3.1 ± 0.3	4.8 ± 0.4	3.9 ± 0.3	3.2 ± 0.3	4.6 ± 0.5	2.9 ± 0.3	3.8 ± 0.3

* Концентрация антиоксиданта, необходимая для уменьшения концентрации радикала $((1.0 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$ М) на 50 %; ** стехиометрический коэффициент по завершении реакции.

ма радикала; PhOH — фенол; PhO[•] — фенокси-
льный радикал.

Первая стадия считается обратимой как в случае с ДФПГ [25], так и с АБТС^{•+} [26]. На первой стадии при взаимодействии фенола с радикалом Z[•] происходит образование фенокси-
льного радикала (3). Затем фенокси-
льный радикал может реагировать с еще одним радикалом Z[•] (4) или образовывать нерадикальные продукты в результате реакции с фенокси-
льным радикалом (5). Уравнение скорости распада
радикала имеет вид:

$$d[Z^{\bullet}]/dt = k_1[Z^{\bullet}][PhOH] - k_{-1}[ZH][PhO^{\bullet}] + k_2[Z^{\bullet}][PhO^{\bullet}].$$

В каждом конкретном случае реакции (4) и (5) будут конкурировать между собой [25, 26]. Если скорость реакции (4) значительно превышает скорость реакции (5) ($V_4 \gg V_5$), то наблюдаются высокие значения стехиометрических коэффициентов (для одноатомных фенолов $n > 1$). Если $V_5 \gg V_4$, то значения стехиометрических коэффициентов не превышают количество групп О–Н (N–H) в структуре молекулы. Тогда уравнение скорости распада

радикала можно записать так:

$$d[Z^{\bullet}]/dt = k_1[Z^{\bullet}][PhOH] - k_{-1}[ZH][PhO^{\bullet}].$$

Механизм реакции иминопроизводных госсипола со стабильными радикалами имеет более сложный вид. Однако взаимодействие АБТС^{•+} с радикальными продуктами реакции представляется весьма вероятным. Вследствие этого наблюдаются высокие значения стехиометрических коэффициентов.

В работах [1, 2] показано, что госсипол и, в особенности, его гидразоны в дииминной таутомерной форме проявляют большую антиоксидантную емкость, чем основания Шиффа в диенаминной таутомерной форме. Это связывали с наличием дополнительных О–Н-групп в структуре гидразонов и госсипола. Известно, что основания Шиффа госсипола в растворе существуют в диенаминной таутомерной форме, а гидразоны — в дииминной [1, 2]. Однако данные табл. 4 свидетельствуют, что основание Шиффа GDFA проявляет такую же антиоксидантную емкость, как госсипол ($EC_{50} = 1.06 \cdot 10^{-5}$ М) в реакции с ДФПГ [1, 2], а гидразон GCTA — как большинство изученных основа-

ний Шиффа. Это может быть следствием того, что у оснований Шиффа в диенаминной таутомерной форме в реакцию вступают не только C(1)O–H и C(6)O–H, а и N(12)–H-группы. В случае гидразонов в дииминной форме в реакцию со свободными радикалами могут вступать не все C(6)O–H-группы, как и в случае госсипола [27]. В реакции с АБТС^{•+} взаимодействие с радикальными продуктами реакции играет ключевую роль.

В табл. 5 приведены значения величин EC₅₀ (реакция с ДФПГ) и TEAC (реакция с АБТС^{•+}).

Т а б л и ц а 5

Характеристики антиоксидантной емкости ряда известных антиоксидантов

Соединение	EC ₅₀ (·10 ⁵), М (ДФПГ) [28]	TEAC, мМ (АБТС ^{•+}) [18]
Кверцетин	0.87	4.7
Кемпферол	2.98	1.3
Мирицетин	0.57	3.1
Морин	2.62	2.6
Рутин	0.84	2.4
Галловая кислота	0.81	3.1
Кофеиновая кислота	1.92	1.1
Феруловая кислота	3.92	2.2
Катехин	0.95	2.4
Эпикатехин галлат	0.67	4.9
Эпигаллокатехин галлат	0.57	4.8

П р и м е ч а н и е. Значения EC₅₀ приведены в пересчете на концентрацию ДФПГ 1.0·10⁻⁴ М.

Из данных табл. 4 и 5 следует, что в реакции с ДФПГ все изученные производные госсипола проявляют меньшую антиоксидантную емкость, чем кверцетин, мирицетин, рутин, галловая кислота, эпикатехин галлат и эпигаллокатехин галлат и большую, чем морин, кемпферол, кофеиновая и феруловая кислоты [28]. В реакции с катион-радикалом АБТС основание Шиффа госсипола GDMTA (TEAC = 4.8 ± 0.4) проявляет большую антиоксидантную емкость, чем кемпферол, мирицетин, морин, рутин, галловая кислота, кофеиновая кислота, феруловая кислота, катехин. А основание Шиф-

фа GDFA с наименьшим значением TEAC превосходит кемпферол и кофеиновую кислоту [18].

ВЫВОДЫ. Синтезированы 9 иминопроизводных госсипола: 7 оснований Шиффа и 2 гидразона и установлено их строение. Изучено взаимодействие синтезированных соединений с 2, 2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) и катион-радикалом 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиазолин-6-сульфокислоты) (АБТС) в этаноле. Получены константы скорости реакции исследованных соединений с ДФПГ на медленной стадии. Рассчитаны величины BDE, PA и ETE для групп O–H (N–H) иминопроизводных и показано, что группы C(1)O–H являются наиболее реакционноспособными. Определены статические параметры (n, EC₅₀, VCEAC и TEAC), характеризующие способность иминопроизводных госсипола реагировать со свободными радикалами. Установлено, что стехиометрические коэффициенты (n) иминопроизводных госсипола в реакции с катион-радикалом АБТС превышают количество O–H (N–H)-групп в структуре молекулы, что может быть следствием взаимодействия катион-радикала АБТС с радикальными продуктами реакции. Показано, что все изученные соединения более эффективны в реакциях со свободными радикалами, чем аскорбиновая кислота и тролокс. В целом иминопроизводные госсипола являются эффективными антирадикальными агентами по отношению к ДФПГ и катион-радикалу АБТС, а их антиоксидантная емкость выше, чем у ряда антиоксидантов природного происхождения.

КІЛЬКІСНА ОЦІНКА АНТИРАДИКАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСНОВ ШИФФА І ГІДРАЗОНІВ ГОСИПОЛУ

О.М.Дикун*, А.М.Редько, В.М.Аніщенко, В.І.Рибаченко

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України,
Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна
* e-mail: amdykun@gmail.com

Синтезовано 9 імінопохідних госиполу: 7 основ Шиффа і 2 гідрозона і встановлено їхню будову. Досліджено взаємодію синтезованих сполук з 2,2'-дифеніл-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) і катіон-

радикалом 2,2'-азино-біс-(3-етилбензтіазолін-6-сульфоїкислоти) (АБТС) в етанолі. Одержано константи швидкості реакції імінопохідних госсиполу з ДФПГ на повільній стадії. За допомогою квантово-хімічних розрахунків встановлено найбільш реакційноздатні О-Н-групи досліджених сполук у газовій фазі. Здатність імінопохідних госсиполу взаємодіяти з вільними радикалами оцінено за допомогою стехіометричних коефіцієнтів реакції EC₅₀, VCEAC і TEAC. Показано, що всі досліджені сполуки є більш ефективними антирадикальними агентами, ніж більшість антиоксидантів природного походження.

К л ю ч о в і с л о в а: госсипол, імінопохідне, антиоксидант, ДФПГ, АБТС.

QUANTITATIVE EVALUATION OF RADICAL SCAVENGING PROPERTIES OF GOSSYPOL SCHIFF BASES AND HYDRAZONES

A.M.Dykun*, A.N.Redko, V.N.Anishchenko, V.I.Rybachenko

L.M.Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 50 Kcharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

* e-mail: amdykun@gmail.com

Seven gossypol Schiff bases and two hydrazones were synthesized and their structures were established by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. Free radical scavenging activity of synthesized compounds was evaluated by total stoichiometries, EC₅₀, VCEAC and TEAC assays using the free DPPH (2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl) radical and ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)) radical cation in ethanol. The experiments were performed with different amounts of phenols within the linear interval of response and with an excess of radicals in all cases. The reactions of radicals with most monophenols are convenient to observe under pseudo-first order conditions. But in the case of gossypol imine derivatives, the initial steps of the process are so fast that even with a deficiency of antioxidant, the kinetic curves can be fitted (without equipment for study of the kinetics of fast reactions) only at significant degrees of antioxidants conversion.

For gossypol imine derivatives tested, the reactions with DPPH and ABTS^{•+} are biphasic, with a fast decay in absorbance in the first seconds, followed by a slower step until equilibrium is reached. It must be noted that the duration of the fast step displays a somewhat arbitrary character and is determined by visual appreciation. The rate constants for the

reaction of gossypol imine derivatives with DPPH in the slow step were obtained. Geometry of the molecules, radicals and phenoxide anions (or amino anions) in the gas-phase was optimized using B3LYP/def2-SVP method. The homolytic O-H (N-H) bond dissociation energies (BDE), proton affinities of phenoxide anions (or amino anions) (PA) and electron transfer energies from the phenoxide anions (or amino anions) (ETE) were estimated. The most reactive O-H groups of studied compounds in a gas phase were established using quantum chemical calculations. It was shown that all studied compounds are effective radical scavenging agents toward DPPH radical and ABTS radical cation.

К e y w o r d s: gossypol, imine derivative, antioxidant, DPPH, ABTS.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ilkevych N.S., Schroeder G., Rybachenko V.I. et al. Vibrational spectra, structure and antioxidant activity of gossypol imine derivatives // Spectrochim. Acta A. -2012. -**86**. -P. 328–335.
2. Ilkevych N.S., Rybachenko V.I., Schroeder G. et al. Study of reaction of gossypol and its imino derivatives with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl // Russ. J. Gen. Chem. -2010. -**80**, № 2. -P. 301–307.
3. Dykun O.M., Redko A.M., Ilkevych N.S. et al. Spectroscopic study of structure and radical scavenging activity of gossypol imine derivatives // Issues of Chemistry and Chemical Technology. -2017. -**3**, № 112. -P. 10–13.
4. Дикун А.М., Редько А.Н., Анищенко В.Н. и др. Спектроскопическое и квантово-химическое изучение оснований Шиффа госсипола // Укр. хим. журн. - 2017. -**83**, № 7. -P. 60–64.
5. Dao V.-T., Dowd M.K., Gaspard C. et al. New thio-derivatives of gossypol and gossypolone, as prodrugs of cytotoxic agents // Bioor. & Med. Chem. -2003. -**11**, № 9. -P. 2001–2006.
6. Halliwell B., Schabach R., Loliger J., Aruoma O.I. The characterization of antioxidants // Food Chem. Toxicol. -1995. -**33**, № 7. -P. 601–617.
7. Shelley M.D., Hartley L., Groundwater P.W. Structure-activity studies on gossypol in tumor cell lines // Anticancers Drugs. -2000. -**11**, № 3. -P. 209–215.
8. Dao V.-T., Gaspard C., Mayer M et al. Synthesis and cytotoxicity of gossypol related compounds // Eur. J. Med. Chem. -2000. -**35**, № 9. -P. 805–813.
9. Campbell K.N., Morris R.S., Adams R. The Structure of Gossypol. I // JACS. -1937. -**59**, № 9. -P. 1723–1728.
10. Re R., Pellegrini N., Proteggente A. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical

- cation decolorization assay // *Free Radic. Biol. Med.* -1999. -**26**, № 10. -P. 1231–1237.
11. Przybylski P., Schroeder G., Pankiewicz R. et al. Complexes of Schiff base of gossypol with *n*-butylamine and some monovalent or bivalent cations studied by ESI MS, NMR, FT-IR as well as PM5 semiempirical methods // *J. Mol. Struct.* -2003. -**658**. -P. 193–205.
12. Valiev M., Bylaska E.J., Govind N. et al. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations // *Comput. Phys. Commun.* -2010. -**181**, № 9. -P. 1477–1489.
13. Vaganek A., Rimarcik J., Lukes V. et al. DFT/B3LYP Study of the Enthalpies of Homolytic and Heterolytic O–H Bond Dissociation in Sterically Hindered Phenols // *Acta Chimica Slovaca*. -2011. -**4**, № 2. -P. 55–71.
14. Kim D.-O., Lee K.W., Lee H.J., Lee C.Y. Vitamin C Equivalent Antioxidant Capacity (VCEAC) of Phenolic Phytochemicals // *J. Agric. Food Chem.* -2002. -**50**, № 13. -P. 3713–3717.
15. Floegel A., Kim D.-O., Chung S.-J. et al. Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods // *J. Food Compos. Anal.* -2011. -**24**. -P. 1043–1048.
16. Kim D.-O., Lee C.Y. Comprehensive Study on Vitamin C Equivalent Antioxidant Capacity (VCEAC) of Various Polyphenolics in Scavenging a Free Radical and its Structural Relationship // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* -2004. -**44**. -P. 253–273.
17. Rice-Evans C.A., Miller N.J., Bolwell P.G. et al. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids // *Free Rad. Res.* -1995. -**22**, № 4. -P. 375–383.
18. Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids // *Free Radic. Biol. Med.* -1996. -**20**, № 7. -P. 933–956.
19. Miller N.J., Sampson J., Candeias L.P. et al. Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls // *FEBS Letters*. -1996. -**384**. -P. 240–242.
20. Litwinienko G., Ingold K.U. Abnormal Solvent Effects on Hydrogen Atom Abstractions. 1. The Reactions of Phenols with 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (dpph) in Alcohols // *J. Org. Chem.* -2003. -**68**, № 9. -P. 3433–3438.
21. Goupy P., Dufour C., Loonis M., Dangles O. Quantitative Kinetic Analysis of Hydrogen Transfer Reactions from Dietary Polyphenols to the DPPH Radical // *J. Agric. Food Chem.* -2003. -**51**, № 3. -P. 615–622.
22. Musialik M., Kuzmich R., Pawlowski T.S., Litwinienko G. Acidity of Hydroxyl Groups: Overlooked Influence on Antiradical Properties of Flavonoids // *J. Org. Chem.* -2009. -**74**, № 7. -P. 2699–2709.
23. Litwinienko G., Ingold K.U. Abnormal Solvent Effects on Hydrogen Atom Abstraction. 3. Novel Kinetics in Sequential Proton Loss Electron Transfer Chemistry // *J. Org. Chem.* -2005. -**70**, № 22. -P. 8982–8990.
24. Roche M., Dufour C., Mora N., Dangles O. Antioxidant activity of olive phenols: mechanistic investigation and characterization of oxidation products by mass spectrometry // *Org. Biomol. Chem.* -2005. -**3**. -P. 423–430.
25. Ayscough P.B., Russell K.E. Kinetic studies of a phenoxy radical intermediate using optical and electron spin resonance spectroscopy // *Can. J. Chem.* -1967. -**45**, № 24. -P. 3019–3024.
26. Campos A.M., Lissi E. Kinetics of the reaction between 2,2F-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) derived radical cations and phenols // *Int. J. Chem. Kin.* -1997. -**29**, № 3. -P. 219–224.
27. Wang X., Beckham T.H., Morris J.C. et al. Bioactivities of Gossypol, 6-Methoxygossypol, and 6,6'-Dimethoxygossypol // *J. Agric. Food Chem.* -2008. -**56**, № 12. -P. 4393–4398.
28. Villano D., Fernandez-Pachon M.S., Moya M.L. et al. Radical scavenging ability of polyphenolic compounds toward DPPH free radical // *Talanta*. -2007. -**71**. -P. 230–235.

REFERENCES

1. Ilkevych N. S., Schroeder G., Rybachenko V. I., Chotiy K. Y., Makarova R. A. Vibrational spectra, structure and antioxidant activity of gossypol imine derivatives. *Spectrochim. Acta A*. 2012. **86**: 328.
2. Ilkevych N.S., Rybachenko V.I., Schroeder G., Dmitruk A.F., Chotii K.Y. Study of reaction of gossypol and its imino derivatives with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl. *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. **80** (2): 301.
3. Dykun O.M., Redko A.M., Ilkevych N.S., Chotiy C.Yu., Rybachenko V.I. Spectroscopic study of structure and radical scavenging activity of gossypol imine derivatives. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*. 2017. **3** (112): 10. [in Russian].
4. Dykun O.M., Redko A.M., Anishchenko V.M., Ilkevych N.S., Rybachenko V.I., Chotiy C.Yu., Grebeniuk L.V. Spectroscopic and quantum chemical investigation of gossypol Schiff bases. *Ukrainian chemistry journal*. 2017. **83** (7): 60. [in Russian].
5. Dao V.-T., Dowd M.K., Gaspard C., Martin M., Hemez J., Laprevote O., Mayer M., Michelot R.J. New thioderivatives of gossypol and gossypolone, as prodrugs of cytotoxic agents. *Bioor. & Med. Chem.* 2003. **11** (9): 2001.
6. Halliwell B., Schabach R., Loliger J., Aruoma O.I.

- The characterization of antioxidants *Food Chem. Toxicol.* 1995. **33** (7): 601.
7. Shelley M.D., Hartley L., Groundwater P.W. Structure-activity studies on gossypol in tumor cell lines. *Anticancer Drugs*. 2000. **11** (3): 209.
8. Dao V.-T., Gaspard C., Mayer M., Werner G.H., Nguyen S.N., Michelot R.J. Synthesis and cytotoxicity of gossypol related compounds. *Eur. J. Med. Chem.* 2000. **35** (9): 805.
9. Campbell K.N., Morris R.S., Adams R. The Structure of Gossypol. I. *JACS*. 1937. **59** (9): 1723.
10. Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic. Biol. Med.* 1999. **26** (10): 1231.
11. Przybylski P., Schroeder G., Pankiewicz R., Brzezinski B., Bartl F. Complexes of Schiff base of gossypol with n-butylamine and some monovalent or bivalent cations studied by ESI MS, NMR, FT-IR as well as PM5 semiempirical methods. *J. Mol. Struct.* 2003. **658**: 193.
12. Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., van Dam H.J.J., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T.L., de Jong W.A. *Comput. Phys. Commun.* 2010. **181** (9): 1477.
13. Vaganek A., Rimarcik J., Lukes V., Rottmannova L., Klein E. DFT/B3LYP Study of the Enthalpies of Homolytic and Heterolytic O–H Bond Dissociation in Sterically Hindered Phenols. *Acta Chimica Slovaca*. 2011. **4** (2): 55.
14. Kim D.-O., Lee K.W., Lee H.J., Lee C.Y. Vitamin C Equivalent Antioxidant Capacity (VCEAC) of Phenolic Phytochemicals. *J. Agric. Food Chem.* 2002. **50** (13): 3713.
15. Floegel A., Kim D.-O., Chung S.-J., Koo S.I., Chun O.K. Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods. *J. Food Compos. Anal.* 2011. **24**: 1043.
16. Kim D.-O., Lee C.Y. Comprehensive Study on Vitamin C Equivalent Antioxidant Capacity (VCEAC) of Various Polyphenolics in Scavenging a Free Radical and its Structural Relationship. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2004. **44**: 253.
17. Rice-Evans C.A., Miller N.J., Bolwell P.G., Bramley P.M., Pridham J.B. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. *Free Rad. Res.* 1995. **22** (4): 375.
18. Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radic. Biol. Med.* 1996. **20** (7): 933.
19. Miller N.J., Sampson J., Candeias L.P., Bremley P.M., Rice-Evans C.A. Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls. *FEBS Letters*. 1996. **384**: 240.
20. Litwinienko G., Ingold K. U. Abnormal Solvent Effects on Hydrogen Atom Abstractions. 1. The Reactions of Phenols with 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (dpph) in Alcohols. *J. Org. Chem.* 2003. **68** (9): 3433.
21. Goupy P., Dufour C., Loonis M., Dangles O. Quantitative Kinetic Analysis of Hydrogen Transfer Reactions from Dietary Polyphenols to the DPPH Radical. *J. Agric. Food Chem.* 2003. **51** (3): 615.
22. Musialik M., Kuzmich R., Pawlowski T.S., Litwinienko G. Acidity of Hydroxyl Groups: Overlooked Influence on Antiradical Properties of Flavonoids. *J. Org. Chem.* 2009. **74** (7): 2699.
23. Litwinienko G., Ingold K.U. Abnormal Solvent Effects on Hydrogen Atom Abstraction. 3. Novel Kinetics in Sequential Proton Loss Electron Transfer Chemistry. *J. Org. Chem.* 2005. **70** (22): 8982.
24. Roche M., Dufour C., Mora N., Dangles O. Antioxidant activity of olive phenols: mechanistic investigation and characterization of oxidation products by mass spectrometry. *Org. Biomol. Chem.* 2005. **3**: 423.
25. Ayscough P.B., Russell K.E. Kinetic studies of a phenoxy radical intermediate using optical and electron spin resonance spectroscopy. *Can. J. Chem.* 1967. **45** (24): 3019.
26. Campos A.M., Lissi E. Kinetics of the reaction between 2,2F-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) derived radical cations and phenols. *Int. J. Chem. Kin.* 1997. **29** (3): 219.
27. Wang X., Beckham T.H., Morris J.C., Cheng F., Gangemi J.D. Bioactivities of Gossypol, 6-Methoxygossypol, and 6,6'-Dimethoxygossypol. *J. Agric. Food Chem.* 2008. **56** (12): 4393.
28. Villano D., Fernandez-Pachon M.S., Moya M.L., Troncoso A.M., García-Parrilla M.C. Radical scavenging ability of polyphenolic compounds toward DPPH free radical. *Talanta*. 2007. **71**: 230.

Поступила 26.05.2018