

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА

Odesa National University Herald

•  
Вестник Одесского  
национального университета

# ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

*Серія: Хімія*

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

**Том 27, випуск 3(83) 2022**

Одеса  
ОНУ  
2022

**Засновник та видавець**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

**Відповідальний за випуск** – Р.Є. Хома

**Редакційна рада:**

В.І. Труба, докт. юр. наук (голова ред. ради); В.О. Іваниця, д-р біол. наук (заступник голови ред. ради); С.М. Андрієвський, д-р фіз.-мат. наук; В.В. Глебов, канд. іст. наук; Л.М. Голубенко, канд. філол. наук; Л.М. Дунаєва, д-р політ. наук; В.В. Заморов, канд. біол. наук; О.В. Запорожченко, канд. біол. наук; О.А. Іванова, д-р наук із соц. комунікацій; Н.В. Кондратенко, д-р філол. наук; Ю.А. Ніцук, докт. фіз.-мат. наук; Н.М. Крючкова, канд. екон. наук; В.Г. Кушнір, д-р іст. наук; В.В. Менчук, канд. хім. наук; М.І. Ніколаєва, канд. політ. наук; М.О. Подрезова, директор Наукової бібліотеки; Л.М. Токарчук, канд. юр. наук; В.В. Яворська, д-р геогр. наук.

**Редакційна колегія журналу:**

І.Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (головний редактор); Т.Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (науковий редактор); В.М. Амірханов, д-р хім. наук, професор; В.Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; В.П. Доценко, д-р хім. наук, професор; В.Ф. Зінченко, д-р хім. наук, професор; Ю.В. Ішков, д-р хім. наук, ст. науков. співр.; Г.Л. Камалов, акад. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т.В. Кокшарова, д-р хім. наук, доцент; В.Є. Кузьмін, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; О.Е. Марцинко, д-р хім. наук, професор; Ю.І. Сливка, д-р хім. наук, ст. співр.; О.О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; О.В. Штеменко, д-р хім. наук, професор; Р.Є. Хома, д-р хім. наук, професор (відповідальний секретар); Н.Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (технічний секретар)

**Закордонні члени редакційної колегії журналу:**

Ataman Osman, Dr., Emeritus Professor, Turkey; Bazel Yaroslav, DrSc., Full Professor, Košice, Slovakia; Gucer Seref, Dr., Emeritus Professor, Bursa, Turkey; Gulea Aurelian, Dr, Full Professor, Chişinău, Moldova; Tetko Igor, Dr, Professor, Muenchen, Germany; Timco Grigore, Dr, Senior science researcher, Manchester, United Kingdom; Varnek Alexandre, Dr, Full Professor, Strasbourg, France

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу інформації  
Серія KB № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. Протокол № 5 від 27 грудня 2022 р.

Відповідно до наказу МОН України № 975 від 11.07.2019 р.  
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»  
входить до Переліку наукових фахових видань України (категорія «Б»).

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>І. В. Стоянова, В. Ф. Зінченко, Н. О. Чівірева, П. Г. Дога, Г. В. Вольчак</b><br>ВИЯВЛЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ФОРМ КОМПОНЕНТІВ<br>У ПРОДУКТІ ВЗАЄМОДІЇ ФТОРИДУ ЄВРОПІО (III)<br>З РОЗПЛАВОМ NaCl-KCl.....                                                                                          | 5  |
| <b>Г. П. Косінська, Л. М. Огніченко, Т. А. Сідельникова, Я. Ф. Бурдіна,<br/>А. О. Ширикалова, Г. Ф. Степанов, А. В. Грекова, І. Р. Грідіна, О. П. Лебідь,<br/>В. С. Кузьмін</b><br>2D QSAR АНАЛІЗ ПРОНИКАЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК<br>ВІДНОСНО ПОВЕРХНІ ГЕМАТОЕНЦЕФАЛІЧНОГО БАР'ЄРУ ..... | 13 |
| <b>С. Ю. Бачинський, Н. А. Буренкова, Ю. В. Ішков, В. Х. Кравцов</b><br>СИНТЕЗ, БУДОВА ТА АФІНІТЕТ ДО РЕЦЕПТОРІВ ЦНС 8-БРОМ-11-МЕТИЛ-6-<br>ФЕНІЛ-11-ПІРИМІДО[4,5-b][1,4]БЕНЗОДІАЗЕПІНУ .....                                                                                                     | 21 |
| <b>Н. М. Блашко, О. В. Марчук, О. В. Смітюх, А. О. Федорчук</b><br>КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА $Pt_3Ag_{4x}Ge_{1,25-x}Se_7$ ( $x = 0,10; 0,15$ ) .....                                                                                                                                                 | 27 |
| <b>Д. В. Снігур, В. В. Шаповаленко, О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко,<br/>Т. М. Щербакова</b><br>ВЗАЄМОДІЯ ГАФНІО(IV) З СОЛЯМИ 6,7-ДИГІДРОКСИ-4-КАРБОКСИЛ-2-<br>ФЕНІЛБЕНЗОПРИЛІО В БІНАРНИХ СИСТЕМАХ ТА В ПРИСУТНОСТІ КАТІОННИХ<br>ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН.....                               | 36 |
| <b>Р. Є. Хома, Т. С. Бєньковська, Є. Ю. Бугова, Л. Т. Осадчий, С. В. Водзінський,<br/>С. В. Топоров</b><br>КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ $SO_2 - Am$ (KOH) –<br>ТРОПЕОЛІН ООО – $H_2O$ ( $Am$ – ЕТАНОЛАМІНИ, МОРФОЛІН) .....                                                               | 43 |
| <b>О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, О. А. Чебененко, О. Г. Песарогло</b><br>ЗМІШАНОЛІГАНДНІ ГЕРМАНІЙ–ЛАНТАНІДНІ КОМПЛЕКСИ<br>З 1-ГІДРОКСИЕТИЛДЕНДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ<br>ТА 2,2'-БІПІРИДИНОМ .....                                                                                              | 53 |
| <b>О. Ю. Марійчак, А. О. Захарчук, Г. М. Розанцев, С. В. Радіо</b><br>СИНТЕЗ ЛАНТАН(III)-ВМІСНИХ ГЕТЕРОПОЛІСПОЛУК ІЗ АНІОНОМ ЗІ<br>СТРУКТУРОЮ ПІКОКА–УІКЛІ З ВОДНО–ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИНІВ.....                                                                                                      | 63 |
| <b>О. В. Шевченко, К. В. Буренкова</b><br>ХЕЛАТИ 3-АЛІЛПЕНТАН-2,4-ДІОНУ ДЛЯ СИНТЕЗУ РОЗГАЛУЖЕНОГО<br>ТЕРМОСТІЙКОГО ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ .....                                                                                                                                                    | 76 |
| <b>ДАТИ. ПОДІЇ. ФАКТИ</b><br>ДО ЮВІЛЕЮ СЕЙФУЛЛІНОЇ ІННИ ЙОСИПІВНИ – ВИДАТНОГО<br>ВЧЕНОГО-ХІМІКА, ПРОФЕСОРА КАФЕДРИ НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ<br>ТА ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ ОНУ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА .....                                                                                                      | 85 |
| <b>ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ.....</b>                                                                                                                                                                                                                                                               | 88 |

## CONTENT

|                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>I. V. Stoianova, V. F. Zinchenko, N. O. Chivireva, P. G. Doga, G. V. Volchak</b><br>REVEALING AND DETERMINING THE FORMS OF COMPONENTS<br>IN THE PRODUCT OF INTERACTION OF EUROPIUM (III) FLUORIDE<br>WITH MELT OF NaCl-KCl .....                                   | 5  |
| <b>A. P. Kosinskaya, L. N. Ognichenko, T. A. Sidelnikova, Ya. F. Burdina, A. A. Shyrykalova,<br/>G. F. Stepanov, A. V. Grekova, I. R. Gridina, E. P. Lebed, V. E. Kuz'min</b><br>2D QSAR ANALYSIS OF BLOOD-BRAIN BARRIER PERMEABILITY<br>FOR ORGANIC COMPOUNDS .....  | 13 |
| <b>S. Yu. Bachinsky, N. A. Burenkova, Yu. V. Ishkov, V. Kh. Kravtsov</b><br>SYNTHESIS, STRUCTURE AND AFFINITY TO CNS RECEPTORS 8-BROM-11-<br>METHYL-6-PHENYL-11-PYRIMIDO[4,5-b][1,4]BENZODIAZEPINE .....                                                              | 21 |
| <b>N. M. Blashko, O. V. Marchuk, O. V. Smitiukh, A. O. Fedorchuk</b><br>CRYSTAL STRUCTURE OF THE $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1,25-x}\text{Se}_7$ ( $x = 0, 10; 0, 15$ ) .....                                                                                | 27 |
| <b>D. V. Snigur, V. V. Shapovalenko, O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko,<br/>T. M. Shcherbakova</b><br>INTERACTION OF HAFNIUM(IV) WITH 6,7-DIHYDROXY-4-CARBOXYL-2-<br>PHENYLBENZOPYRYLLIUM SALTS IN BINARY SYSTEMS AND IN THE<br>PRESENCE OF CATIONIC SURFACTANTS ..... | 36 |
| <b>R. E. Khoma, T. S. Bienkovska, E. Yu. Bugova, L. T. Osadchiy, S. V. Vozdinskii,<br/>S. V. Toporov</b><br>$\text{SO}_2$ – Am (KOH) – TROPEOLIN OOO – $\text{H}_2\text{O}$ (Am – ETHANOLAMINES,<br>MORPHOLINE) SYSTEMS ACID-BASE PROPERTIES .....                    | 43 |
| <b>E. E. Martsinko, I. I. Seifullina, E. A. Chebanenko, A. G. Pesaroglo</b><br>MIXED-LIGAND GERMANIUM–LANTHANIDE COMPLEXES<br>WITH 1-HYDROXYETHYLIDENEDIPHOSPHONIC ACID<br>AND 2,2'-BIPYRIDINE .....                                                                  | 53 |
| <b>O. Yu. Mariichak, A. O. Zakharchuk, G. M. Rozantsev, S. V. Radio</b><br>SYNTHESIS OF LANTHANUM(III)-CONTAINING HETEROPOLY COMPOUNDS<br>WITH THE PEACOCK-WEAKLEY TYPE ANION FROM AQUEOUS-ORGANIC<br>SOLUTIONS .....                                                 | 63 |
| <b>O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova</b><br>HELATES OF 3-ALLYLPENTAN-2,4-DIONE FOR THE SYNTHESIS<br>OF BRANCHED THERMOSTABLE POLYMETHYL METHACRYLATE .....                                                                                                            | 76 |
| <b>DATES. EVENTS. FACTS</b>                                                                                                                                                                                                                                           |    |
| TO THE ANNIVERSARY OF SEYFULLINA INNA YOSYPIVNA - THE OUTSTANDING<br>SCIENTIST-CHEMIST, PROFESSOR OF THE DEPARTMENT OF INORGANIC<br>CHEMISTRY AND CHEMICAL EDUCATION OF ONU I.I.MECHNIKOV .....                                                                       | 85 |
| INFORMATION FOR AUTHORS .....                                                                                                                                                                                                                                         | 88 |

УДК 544.6/621.039.542.4

**І. В. Стоянова, В. Ф. Зінченко, Н. О. Чівірева, П. Г. Дога, Г. В. Вольчак***Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України**Вул. Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна; e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

## **ВИЯВЛЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ФОРМ КОМПОНЕНТІВ У ПРОДУКТІ ВЗАЄМОДІЇ ФТОРИДУ ЄВРОПІЮ (III) З РОЗПЛАВОМ NaCl-KCl**

Неруйнівними (твердофазна фотолюмінесценція, спектроскопія дифузного відбиття, рентгенофазовий аналіз) та хімічними методами проведено дослідження верхньої та донної частин системи  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ . Встановлено, що у процесі розчинення  $\text{EuF}_3$  у розплаві  $\text{NaCl-KCl}$  відбувається часткове відновлення  $\text{Eu}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{2+}$ . Показано, що домінуючою формою Європію у верхній частині зразка є  $\text{Eu}^{2+}$ , а в його донній частині переважає  $\text{Eu}^{3+}$  у вигляді  $\text{EuOCl}\cdot 25\text{EuF}_3$ .

**Ключові слова:** фторид Європію (III), розчин-розплав, твердофазна фотолюмінесценція, спектроскопія дифузного відбиття, валентні форми.

У ФХІ НАНУ протягом ряду років проводилися експериментальні та теоретичні дослідження по вивченню розчинності фторидів та оксидів металів у сольових розплавах, зокрема, в розплаві еквімолярної суміші  $\text{NaCl-KCl}$  [1–3]. Серед фторидів металів особливий інтерес представляють фториди лантанідів (Ln), схильні до прояву змінної валентності, оскільки при розчиненні  $\text{LnF}_3$  у розплаві  $\text{NaCl-KCl}$  можуть відбуватися не лише обмінні реакції, що визначають власне розчинність, але й часткове відновлення  $\text{Ln}^{3+}$  (в першу чергу  $\text{Eu}^{3+}$ ). Метою цієї роботи було вивчення продукту взаємодії фториду Європію (III) з розплавом  $\text{NaCl-KCl}$  за допомогою спектроскопічних та хімічних методів з метою виявлення та визначення форм компонентів.

### **МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

Одержання розчину  $\text{EuF}_3$  та  $\text{LaF}_3$  у розплаві  $\text{NaCl-KCl}$  проводили за відомою методикою [4] при масових співвідношеннях у вихідній шихті  $\text{LnF}_3:(\text{NaCl-KCl}) = 1:9$ . Розчин-розплав  $\text{LaF}_3$  отримали для порівняння (як відомо, для Лантану характерним є єдиний ступінь окиснення +3). В отриманих зразках чітко фіксуються дві зони: верхня прозора або напівпрозора (застиглий розчин-розплав) і донна непрозора (суміш плаву і осаду, що не розчинився).

Виявлення форм компонентів проводили такими спектроскопічними методами:

- спектроскопія дифузного відбиття (СДВ). Спектри ДВ записували на двопробеновому скануючому спектрофотометрі Lambda-9 (Perkin-Elmer) в діапазоні довжин хвиль 200–2500 нм в кюветі з товщиною шару 3 мм.
- твердофазна фотолюмінесценція (ТФЛ). Спектри люмінесценції записували на спектрофлуориметрі Fluorolog FL3-22 (Франція) при довжинах хвиль збудження, вибраних за літературними даними та спектрами збудження.

Записували спектри ДВ і ТФЛ свіжорозтертих порцій зразків, щоб уникнути зміни форм компонентів при контакті з киснем і вологою повітря.

Для визначення фаз у верхніх частинах зразків та оцінки їхнього вмісту використовували рентгенофазовий аналіз (РФА). Вимірювання здійснювали на автоматизованій установці ДРОН-3М з  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням порошковим методом.

Вміст фторидів лантанідів у різних частинах зразка розраховували за вмістом металу. У верхній частині загальний вміст лантаніду визначали спектрофотометрично з реагентом Арсеназо III [5] після дворазового упарювання наважки з розчином  $\text{HNO}_3$  (1:3). У донній частині зразка вміст  $\text{Ln}_{\text{заг}}$  знаходили комплексонометрично після його розчинення сумішшю  $\text{H}_3\text{BO}_3$  та  $\text{HNO}_3$  [6].

Вміст  $\text{Eu}^{2+}$  знаходили згідно з [7] після розчинення наважки зразка в конц.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  у присутності надлишку  $\text{V(V)}$  з наступним визначенням  $\text{V(IV)}$  (вміст якого є еквівалентним вмістові  $\text{Eu(II)}$ ) щодо ослаблення забарвлення  $\text{KMnO}_4$ . Вміст іонів  $\text{F}^-$  визначали йометрично після розчинення зразка у 0.1M  $\text{FeCl}_3$  [8].

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Основний теоретичний і практичний інтерес у системах, що вивчаються, представляють розчини-розплави  $\text{LnF}_3$  в  $\text{NaCl-KCl}$  (тобто верхня частина).

На рис. 1 наведено спектри люмінесценції розплаву  $\text{NaCl-KCl}$  і верхньої частини зразка  $\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$ , які показують, що форма смуг випромінювання, а також положення максимумів є ідентичними. Найімовірніше, характер спектрів обумовлено дефектами кристалічних ґрат плаву. Хоча йон  $\text{La}^{3+}$  у неорганічних сполуках має смуги випромінювання в УФ- і видимому діапазонах спектру [9], проте, в розплаві  $\text{NaCl-KCl}$  вони не виявляються. Скоріш за все наявна смуга (рис. 1, крива 2) є результатом посилення дефектів плаву під дією розчинної речовини.

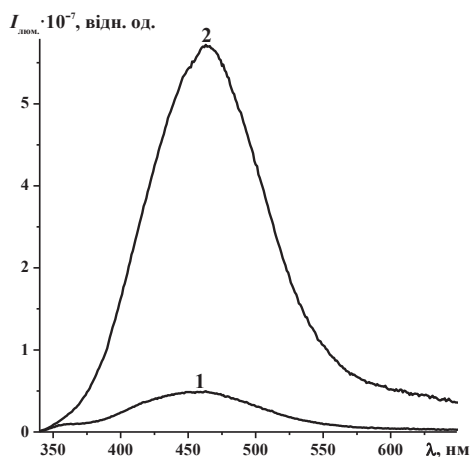


Рис. 1. Спектри люмінесценції розплаву  $\text{NaCl-KCl}$  (1) та зразка  $\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$  (2).  
( $\lambda_{\text{вб.}}$  = 265 нм, щілини 2.5–2.5 нм).

Fig. 1. Luminescence spectra of the  $\text{NaCl-KCl}$  melt (1) and the  $\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$  sample (2).  
( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 265 nm, slits 2.5–2.5 nm).

Спектри ДВ цієї системи також є малоінформативними – Лантан не має власних смуг відбиття в ІЧ- і видимому діапазонах, а в УФ-області спектральна крива йде в область негативних значень, що є характерним для зразків такого типу і вказує на наявність люмінесценції плаву.

Дифрактограми зразків вказують на домінування у них сольової матриці. За даними кількісного РФА, вміст  $\text{LaF}_3$  у верхній частині зразка становить 1.1% мас., що задовільно узгоджується з даними хімічного аналізу –  $0.72 \pm 0.08\%$  мас. (табл. 1).

Таблиця 1

Вміст йонів лантанідів (фторидів лантанідів) у системах  $\text{LnF}_3\text{-NaCl-KCl}$ 

Table 1

Content of lanthanide ions (lanthanide fluorides) in  $\text{LnF}_3\text{-NaCl-KCl}$  systems

| №<br>п/п | Зразок                                        | Вміст компонентів, % мас. ( $S_r$ ) |                             |                            |                            |
|----------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|          |                                               | Ln заг.                             | $\text{LnF}_3$              | $\text{Ln}^{2+}$           | $\text{LnF}_2$             |
| 1        | $\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$ верхня частина | $0.51 \pm 0.06$<br>(0.090)          | $0.72 \pm 0.08$<br>(0.090)  | –                          | –                          |
| 2        | $\text{LaF}_3\text{-NaCl-KCl}$ донна частина  | $16.75 \pm 0.10$<br>(0.004)         | $23.62 \pm 0.14$<br>(0.004) | –                          | –                          |
| 3        | $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ верхня частина | $2.14 \pm 0.10$<br>(0.020)          | $2.94 \pm 0.11$<br>(0.020)  | $2.03 \pm 0.39$<br>(0.130) | $2.54 \pm 0.43$<br>(0.130) |
| 4        | $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ донна частина  | $22.29 \pm 1.00$<br>(0.028)         | $3.65 \pm 1.37$<br>(0.028)  | –                          | –                          |

Спектроскопічні дані дають набагато більше інформації у разі системи  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ . На рис. 2 наведені спектри люмінесценції верхньої та донної частин зразка. У спектрі верхньої частини зразка плаву (1) домінує інтенсивна смуга випромінювання з максимумом при 435 нм, яку можна віднести до 4f-5d-електронних переходів у йонах  $\text{Eu}^{2+}$ . Низька інтенсивність смуг, які віднесені до 4f-4f-електронних переходів у йонах  $\text{Eu}^{3+}$  (спектр записано у великих щілинах) (2), вказує на те, що вміст цих йонів не надто великий.

У спектрі люмінесценції донної частини зразка (3), крім смуги випромінювання  $\text{Eu}^{2+}$  чітко фіксуються піки, характерні для  $\text{Eu}^{3+}$ , і які відносяться до  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (587, 593 нм);  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (615, 620 нм);  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (649 нм) і  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (689, 693, 698 нм) 4f-4f-електронних переходів, що підтверджує домінування в верхній частині форми  $\text{Eu}^{2+}$ , та наявність в донній частині обох валентних форм.

Результати люмінесцентного аналізу добре узгоджуються з даними спектроскопії дифузного відбиття. На рис. 3 представлено спектри ДВ у ближньому ІЧ-діапазоні вихідного  $\text{EuF}_3$  та донної частини зразка (останній є значно менш інтенсивним, ніж спектр вихідного фториду (через розбавлення розплавом)). Смуги відбиття є характерними для  $\text{Eu}^{3+}$  (4f-4f-електронні переходи  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$  і  $^7\text{F}_1 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ). Спектр ДВ верхньої частини зразка не дозволяє чітко зафіксувати наявність  $\text{Eu}^{3+}$ . Усе це підтверджує домінування у верхній частині форми  $\text{Eu}^{2+}$  та наявність у донній частині обох валентних форм.

За даними кількісного РФА у верхній частині зразка міститься 2.0% мас.  $\text{EuF}_3$  та 0.5% мас.  $\text{EuF}_2$ , що не узгоджується з даними хімічного аналізу, СДВ та

ТФЛ. Виходячи з того, що домінуючою формою Європію у верхній частині плаву є  $\text{Eu}^{2+}$ , експериментально знайдений вміст загального Європію перераховували не на  $\text{EuF}_3$ , а на  $\text{EuF}_2$ . Отримана величина – 2,68% мас. є близькою до суми вмістів фаз за даними РФА – 2.5% мас.

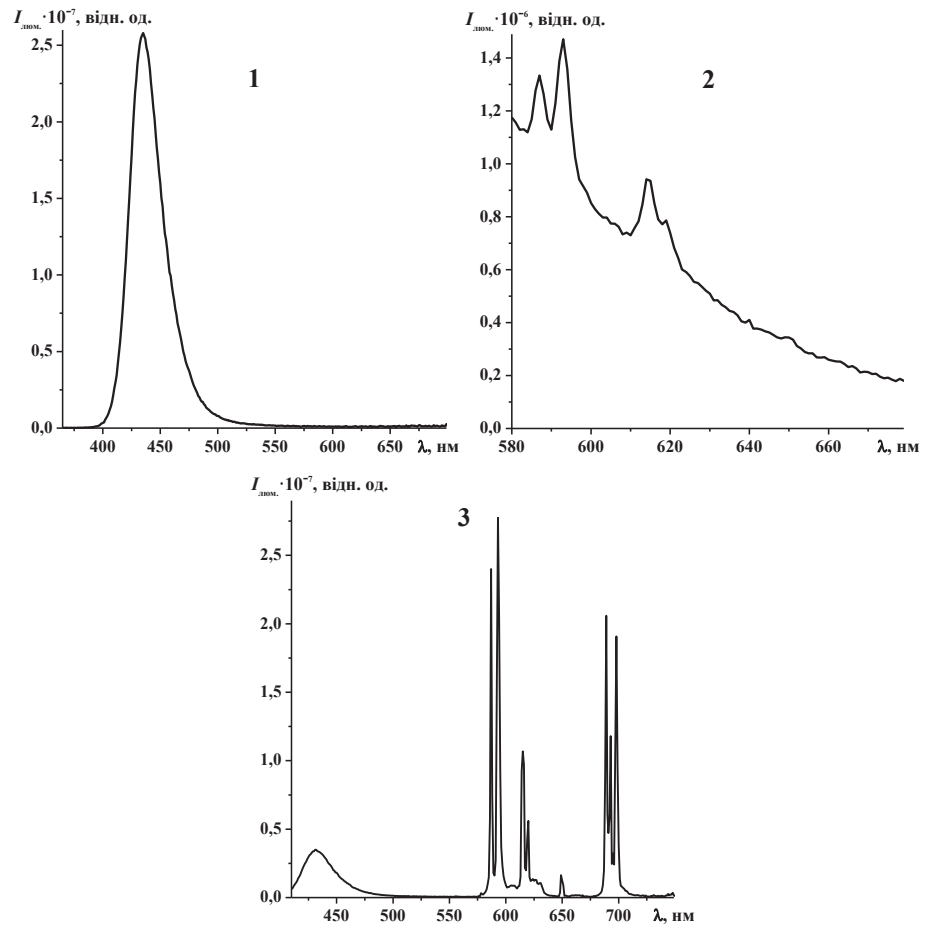


Рис. 2. Спектри люмінесценції верхньої (1, 2) та донної (3) частин зразка  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ . 1 –  $\lambda_{\text{зб.}} = 353$  нм, щілини 0.5–0.5 нм; 2 –  $\lambda_{\text{зб.}} = 394$  нм, щілини 2.0–2.0 нм; 3 –  $\lambda_{\text{зб.}} = 394$  нм, щілини 0.6–0.6 нм.

Fig. 2. Luminescence spectra of the upper (1, 2) and bottom (3) parts of the sample  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$ . 1 –  $\lambda_{\text{exc.}} = 353$  nm, slits 0.5–0.5 nm; 2 –  $\lambda_{\text{exc.}} = 394$  nm, slits 2.0–2.0 nm; 3 –  $\lambda_{\text{exc.}} = 394$  nm, slits 0.6–0.6 nm.



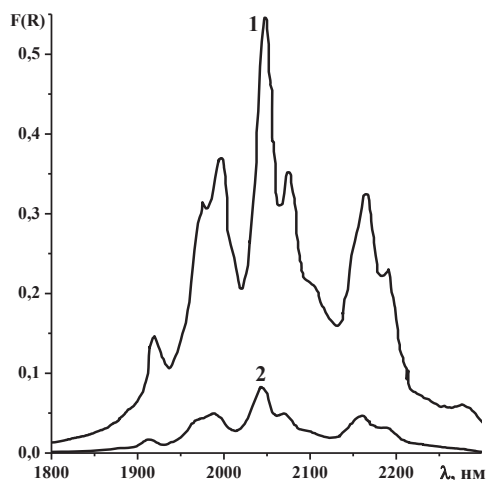


Рис. 3. Спектри ДВ вихідного  $\text{EuF}_3$  (1) та донної частини зразка  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$  (2).

Fig. 3. DR spectra of the initial  $\text{EuF}_3$  (1) and the bottom part of the  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$  sample (2).

Як видно з наведених у табл. 1 даних, вміст  $\text{Eu(II)}$ , знайдений методом прямого хімічного аналізу, є лише трохи меншим за вміст загального Європію, що підтверджує практично повне відновлення  $\text{Eu(III)}$  у сольовому розплаві NaCl-KCl і домінування фази  $\text{EuF}_2$ , розрахунковий вміст якої становить 2,54% мас. Те, що методом РФА знайдено вищий вміст форми  $\text{EuF}_3$  порівняно з  $\text{EuF}_2$ , може бути обумовлено окисненням Європію у процесі зберігання, а, можливо, впливом йонізуючого рентгенівського випромінювання при проведенні РФА.

Як зазначалося вище, донна частина зразка  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$  за даними СДВ і ТФЛ, містить обидві валентні форми Європію. Крім того, ця складна гетерогенна система, окрім фаз фторидів Європію та плаву NaCl-KCl, може містити деяку кількість фторидів Калію та Натрію, складних фторохлоридів та інших фаз – продуктів взаємодії вихідних  $\text{EuF}_3$  та розплаву. На підтвердження цього припущення експериментально визначили в донній частині вміст фторид-йонів, якій становив  $(8,72 \pm 0,25)\%$  мас. Зіставлення цієї величини з розрахованою за вмістом загального Європію у перерахунку на  $\text{EuF}_3$  (8,36% мас.) показує, що вони є досить близькими один до одного, причому, експериментально знайдений вміст, як і слід було очікувати, є дещо вищим. Оскільки судити про суміш фаз у донній частині за даними хімічного аналізу є складним, для виявлення та ідентифікації окремих форм компонентів доцільніше було використовувати неруйнівні методи.

Для встановлення домінуючої форми  $\text{Eu(III)}$  використано дані СДВ. Відомо [10], що наявність обох валентних форм Європію в його фторидних системах не впливає на форму і положення відповідних смуг відбиття, а призводить лише до зміни їхньої інтенсивності, тоді як на спектроскопічні характеристики речовин, що містять лантаніди, істотно впливає лігандне оточення. Було встановлено

взаємозв'язок зміщення деяких смуг відбиття, що обумовлені 4f-4f-електронними переходами в йонах лантанідів (Nd, Sm, Dy, Tm), з так званою наведеною електронною поляризованістю аніонів-лігандів  $\bar{\alpha}$  ( $\bar{\alpha}$ -сума електронних поляризованостей усіх аніонів-лігандів, що входять до сполуки, поділена на кількість атомів лантанідів у цій сполуці), що дозволило ідентифікувати нетипові сполуки у низці зразків, отриманих взаємодією сульфогториду Неодиму з розплавом NaCl-KCl [11].

Представляло інтерес використати цей підхід для виявлення аніонних форм Європію. Спостережуваний батохромний зсув смуг відбиття  $\text{Eu}^{3+}$  у спектрі системи  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$  (донна частина) порівняно зі спектром вихідного фториду Європію (табл. 2) свідчить про часткову заміну фторид-йонів на ліганди з більшою поляризованістю (Оксиген, Хлор).

Таблиця 2

Значення  $\lambda_{\text{max}}$  спектрів ДВ вихідного зразка  $\text{EuF}_3$   
та донної частини системи  $\text{EuF}_3\text{-KCl-NaCl}$

Table 2

$\lambda_{\text{max}}$  values of DR spectra of the initial  $\text{EuF}_3$  sample  
and of the bottom part of  $\text{EuF}_3\text{-KCl-NaCl}$  system

| $\text{EuF}_3$ вих. $\lambda_{\text{max}}$ , нм | $\text{EuF}_3\text{-KCl-NaCl}$ $\lambda_{\text{max}}$ , нм |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 1908.2                                          | 1914.0                                                     |
| 1982.8                                          | 1989.2                                                     |
| 2036.2                                          | 2041.6                                                     |
| 2064.4                                          | 2060.6                                                     |

Аналіз спектрів ДВ ряду сполук Європію  $\text{EuF}_3 \rightarrow \text{EuOF} \rightarrow \text{Eu}_2\text{O}_3$  показав, що для смуг відбиття спостерігається залежність між їхнім положенням та значенням  $\bar{\alpha}$ . Для найбільш інтенсивної смуги, обумовленої  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ -електронним переходом в йоні  $\text{Eu}^{3+}$ , ця залежність описується рівнянням:

$$\ln \lambda = 0.0247 \ln \bar{\alpha} + 7.5943 \quad (R^2 = 0.9702).$$

За положенням цієї смуги у спектрі ДВ зразка  $\text{EuF}_3\text{-NaCl-KCl}$  (донна частина) було встановлено, що основною формою Європію (III) є  $\text{EuOCl} \cdot 25\text{EuF}_3$ .

Таким чином, встановлено наявність різновалентних форм Європію у продукті взаємодії  $\text{EuF}_3$  з розплавом еквімолярної суміші NaCl-KCl. Показано, що домінуючою формою у верхній частині зразка є  $\text{EuF}_2$  й розраховано вміст цієї компоненти. Показано, що домінуючою формою Європію (III) у донній частині зразка є  $\text{EuF}_3$  з частковою заміною фторид-йонів на інші ліганди –  $\text{EuOCl} \cdot 25\text{EuF}_3$ .

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Тарасенко С.О., Зінченко В.Ф., Тимухін Є.В., Жихарєва Є.О., Ковалевська І.П. Взаємодія та розчинність фторидів металів у сольовому розтопі NaCl-KCl // Укр. хім. журн. – 2008. – Т. 74, N2. – С. 71–74.
2. Zinchenko V.F., Timukhin E.V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A.V., Sadkovskaya L.V. Basicity-acidity and solubility of metal fluorides and oxides in salt melts // Russ. J. Electrochem. – 2012. – Vol. 48, N10. – P. 995–999. <https://doi.org/10.1134/S102319351210014X>
3. Зінченко В.Ф., Омельчук А.А., Тимухін Є.В. Прогнозирование и термодинамическая оценка растворимости соединений в солевых расплавах // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых

- электролитов: Материалы докладов XVI Российской конференции (с международным участием). – Екатеринбург (РФ), сентябрь 2013 г. – Т. 1. – С. 99–101.
4. Зінченко В.Ф., Вольчак Г.В., Єрьомін О.Г., Стоянова І.В., Чивірева Н.О., Кулешов С.В., Дога П.Г. Спектральні властивості ультрадисперсних систем  $\text{LaF}_3$  та  $\text{EuF}_3$  у застиглому плаві  $\text{NaCl-KCl}$  // Поверхность. – 2019. № 11 (26). – С. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394>
  5. Сури́н И.Г., Спицын П.К., Барковский В.Ф. Изучение взаимодействия редкоземельных элементов с арсенозо III в области pH 0.5–4.0 // Журн. аналит. химии. – 1979. – Т. 34, № 6. – С. 1103–1109.
  6. Antonovich V.P., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zinchenko V.F., Efrushina N.P., Lasovskaya O.N., Golik N.N. Rational combination of the dissolution of some inorganic compounds of rare-earth elements with the determination of chemical forms of major constituents in these compounds // J. Anal. Chem. – 2003. – Vol. 58, N11. – P. 1042–1048. <https://doi.org/10.1023/A:1027377104668>
  7. Stoyanov A.O., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Timukhin E.V., Antonovich V.P. Indirect photometric determination of europium (II) in some inorganic materials containing aliovalent europium species // J. Anal. Chem. – 2011. – Vol. 66, N5. – P. 470–475. <https://doi.org/10.1134/S1061934811030178>
  8. Чивірева Н.А., Сахарова О.А., Антонович В.П., Стоянова І.В., Стоянов А.О., Зінченко В.Ф., Топоров С.В. Ионметрическое определение фтора в труднорастворимых функциональных материалах на основе фторидов редкоземельных элементов после вскрытия комплексообразующими реагентами // Укр. хим. журн. – 2010. – Т. 76, № 7. – С. 59–64.
  9. Pustovarov V.A., Petrov V.L., Shul'gin B.V., Zinin E. I., Kirm M., Tsimmerer G. Optical and luminescent vuv spectroscopy of  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_7$  crystals // Phys. solid state. – 2000. – Vol. 42, N2. – P. 253–256. <https://doi.org/10.1134/1.1131155>
  10. Antonovich V.P., Stoyanova I.V., Chivireva N.A., Timukhin E.V., Zinchenko V.F., Efrushina N.P. Identification and quantitative determination of some inorganic lanthanide compounds by diffuse reflectance spectroscopy // J. Anal. Chem. – 2007. – Vol. 62, N3. – P. 238–244. <https://doi.org/10.1134/S1061934807030070>
  11. Чивірева Н.А., Антонович В.П., Зінченко В.Ф., Мешикова С.Б., Стоянова І.В. Приведенная анионная электронная поляризуемость анионов как фактор, характеризующий смещение полос в 4f-спектрах диффузного отражения неорганических соединений лантанидов // Укр. хим. журнал. – 2007. – Т. 73, №6. – С. 67–71.

Стаття надійшла до редакції 14.07.2022

**I. V. Stoianova, V. F. Zinchenko, N. O. Chivireva, P. G. Doga, G. V. Volchak**

*A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute NAS of Ukraine, 86 Lyustdorfskaya road, Odessa, 65080, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net*

#### **REVEALING AND DETERMINING THE FORMS OF COMPONENTS IN THE PRODUCT OF INTERACTION OF EUROPIUM (III) FLUORIDE WITH MELT OF NaCl-KCl**

As part of the study of the solubility of lanthanide fluorides in salt melts, a study of the  $\text{EuF}_3$ -NaCl-KCl system (upper and bottom parts) was carried out. This system is of particular interest due to the fact that Europium has two oxidation states (+2 and +3), and chloride ions are weak reducing agents. The studies were carried out by chemical and non-destructive spectroscopic methods. As for the latter, solid-phase luminescence (SPL), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and X-ray diffraction phase analysis (XRD) were used. The total content of lanthanides in the upper and bottom parts of the samples was determined spectrophotometrically and complexonometrically, respectively, and the content of  $\text{Eu}^{2+}$  was determined spectrophotometrically by the weakening of the  $\text{KMnO}_4$  color using redox reactions between  $\text{Eu}^{2+}$ -V(V) and V(IV) (the content is equivalent to  $\text{Eu}^{2+}$ ) –  $\text{KMnO}_4$ . The system (upper part)  $\text{LaF}_3$ -NaCl-KCl was also studied (for Lanthanum the only oxidation state is +3) for the comparison.

It was shown that during the dissolution of Europium fluoride in the NaCl-KCl melt, a partial reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  occurs.

The data of SFL, DRS and chemical analysis showed that  $\text{Eu}^{2+}$  is the dominant form of europium in the upper part of the sample, and the content of  $\text{EuF}_2$  found by the chemical method (2.54% wt.) is close to the sum of the contents of  $\text{EuF}_3$  and  $\text{EuF}_2$  found by quantitative XRD (2.5% wt.). At the same time, the data of chemical and X-ray diffraction phase analysis

agree satisfactorily for the  $\text{LaF}_3$ -NaCl-KCl sample. It has been suggested that the  $\text{EuF}_3$  phase detected by XRD could appear because of the oxidation of europium during the storage of the sample, and, possibly, due to the effect of ionizing radiation on the system at measuring. It has been established by spectroscopic methods that both valence forms of Europium are present in the bottom part of the sample, and the chemical analysis data (namely, the found content of fluoride ions) indicate the presence of other (except of Europium fluorides) fluorine-containing phases in this part. To identify the anionic forms of  $\text{Eu}^{3+}$ , we used the dependence of the position of the diffuse reflection bands in the DR spectra change of various inorganic compounds of trivalent europium from the reduced electronic polarizability of the ligand anions. According to the position of the reflection bands in the spectrum of the studied sample, it was found that the dominant form of Eu(III) in the bottom part is  $\text{EuOCl} \cdot 25\text{EuF}_3$ . Thus, using a combination of various physical and chemical methods, the presence of different valence and anionic forms of Europium in the  $\text{EuF}_3$ -NaCl-KCl sample was shown and the dominant forms of Eu were established in the upper and bottom parts of the studied system.

**Keywords:** Europium (III) fluoride, melt solution, solid-state photoluminescence, diffuse reflectance spectroscopy, valence forms.

## REFERENCES

1. Tarasenko S.O., Zinchenko V.F., Timukhin Ye.V., Zhykharieva Ye.O., Kovalevska I.P. *Vzaimodiiia ta rozchynnist fiorydiv metaliv u solovomu roztopi NaCl-KCl*. Ukr. Khim. Zhurn., 2008, vol. 74, no 2, pp. 71–74. (in Ukrainian).
2. Zinchenko V.F., Timukhin E. V., Pavlinchuk S.A., Nechiporenko A. V., Sadkovskaya L. V. *Basicity-acidity and solubility of metal fluorides and oxides in salt melts*. Russ. J. Electrochem., 2012, vol. 48, no 10, pp. 995–999. <https://doi.org/10.1134/S102319351210014X>
3. Zynchenko V.F., Omelchuk A.A., Tymukhyn E. V. *Prohnozirovanie i termodinamicheskaia otsenka rastvorimosti soedinenii v solevykh rasplavakh*. Fizicheskaiia khimiiia i elektrokhimiiia rasplavlennykh i tverdyykh elektrolitov: Materyaly dokladov XVI Rossiiskoi konferentsii (s mezhdunarodnym uchastiem). Ekaterinburh, sentiabr 2013, vol. 1, pp. 99–101. (in Russian).
4. Zinchenko V.F., Volchak H. V., Yeriomin O.H., Stoianova I.V., Chivireva N.O., Kuleshov S. V., Doha P.H. *Spektralni vlastyivosti ultradyispersnykh system  $\text{LaF}_3$  ta  $\text{EuF}_3$  u zastyhlomu plavi NaCl-KCl*. Poverkhnost, 2019, no 11 (26), pp. 394–402. <https://doi.org/10.15407/Surface.2019.11.394> (in Ukrainian).
5. Suryan Y.H., Sptysyn P.K., Barkovskiy V. F. *Izuchenye vzaimodeistviia redkozemelnykh elementov s arsenazo III v oblasti pH 0.5–4.0*. Zhurn. Analit. Khimii, 1979, vol. 34, no 6, pp. 1103–1109. (in Russian).
6. Antonovich V.P., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zinchenko V.F., Efryushina N.P., Lasovskaya O.N., Golik N.N. *Rational combination of the dissolution of some inorganic compounds of rare-earth elements with the determination of chemical forms of major constituents in these compounds*. J. Anal. Chem., 2003, vol. 58, no 11, pp. 1042–1048. <https://doi.org/10.1023/A:1027377104668>
7. Stoyanov A.O., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Timukhin E.V., Antonovich V.P. *Indirect photometric determination of europium (II) in some inorganic materials containing aliovalent europium species*. J. Anal. Chem., 2011, vol. 66, no 5, pp. 470–475. <https://doi.org/10.1134/S1061934811030178>
8. Chyvyreva N.A., Sakharova O.A., Antonovych V.P., Stoianova Y.V., Stoianov A.O., Zinchenko V.F., Toporov S.V. *Ionometricheskoe opredelenie fiorya v trudnorastvorimykh funktsionalnykh materyalakh na osnove fiorydov redkozemelnykh elementov posle vskrytiia kompleksobrazuiushchimi reahentami*. Ukr. Khim. Zhurn., 2010, vol. 76, no 7, pp. 59–64. (in Russian).
9. Pustovarov V.A., Petrov V.L., Shul'gin B.V., Zinin É.I., Kirm M., Tsimmerer G. *Optical and luminescent vuv spectroscopy of  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  crystals*. Phys. Solid State, 2000, vol. 42, no 2, pp. 253–256. <https://doi.org/10.1134/1.1131155>
10. Antonovich V.P., Stoyanova I. V., Chivireva N.A., Timukhin E. V., Zinchenko V.F., Efryushina N. P. *Identification and quantitative determination of some inorganic lanthanide compounds by diffuse reflectance spectroscopy*. J. Anal. Chem., 2007, vol. 62, no 3, pp. 238–244. <https://doi.org/10.1134/S1061934807030070>
11. Chyvyreva N.A., Antonovych V.P., Zinchenko V.F., Meshkova S.B., Stoianova I. V. *Privedennaia anyonnaia elektronnaia poliarizuemost anyonov kak faktor, kharakterizuiushchii smeshchenie polos v 4f-spektrakh diffuznoho otrazheniia neorhanicheskikh soedynenii lantanidov*. Ukr. Khim. Zhurnal., 2007, vol. 73, no 6, pp. 67–71. (in Russian).

УДК: 544.165:57.016.7:615.21

Г. П. Косінська<sup>1,2</sup>, Л. М. Огніченко<sup>2</sup>, Т. А. Сідельникова<sup>1</sup>, Я. Ф. Бурдіна<sup>1</sup>,  
А. О. Ширикалова<sup>1</sup>, Г. Ф. Степанов<sup>1</sup>, А. В. Грекова<sup>1</sup>, І. Р. Грідіна<sup>1</sup>,  
О. П. Лебідь<sup>1</sup>, В. Є. Кузьмін<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одеський національний медичний університет

Валіховський провулок 2, Одеса, 65082, Україна; e-mail: nikang@ukr.net

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України

Люстдорфська дорога 86, Одеса, 65080, Україна; e-mail: ogni@ukr.net

## 2D QSAR АНАЛІЗ ПРОНИКАЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ВІДНОСНО ПОВЕРХНІ ГЕМАТОЕНЦЕФАЛІЧНОГО БАР'ЄРУ

Побудовано адекватні QSAR моделі «структура – показник проникнення речовин через гематоенцефалічний бар'єр (ГЕБ) LogPS» для органічних сполук різних класів. Проведено структурну та фізико-хімічну інтерпретацію моделей. Виявлено, що проникнення речовин через ГЕБ в значній мірі обумовлено гідрофобним чинником (30%). Визначено деякі фрагменти молекул, що сприяють або перешкоджають проникненню речовин через ГЕБ.

**Ключові слова:** Гематоенцефалічний бар'єр (ГЕБ), QSAR, симплексний підхід, RF, PLS

З усіх гістогематичних бар'єрів (гематоплацентарний, гематоофтальмічний та ін.) найбільшу увагу у вивченні будови, функціонування, зміни бар'єрних показників приділяється гематоенцефалічному бар'єру (ГЕБ). Гематоенцефалічний бар'єр -фізіологічний бар'єр між кровоносною та центральною нервовою системами. Головна функція гематоенцефалічного бар'єру підтримання гомеостазу мозку; крім того, він виконує також функцію високоселективного фільтра, через який з кровоносного русла в мозок надходять поживні речовини, а в зворотному напрямку виводяться продукти життєдіяльності нервової тканини [1]. Для успішної терапії ряду захворювань центральної нервової системи (ЦНС) (хвороба Альцгеймера, інсульти, пухлини мозку та ін.) необхідний швидкий і легкий доступ лікарських засобів з крові в мозок шляхом подолання гематоенцефалічного бар'єру.

Одним з параметрів, що характеризують проникнення речовин через гематоенцефалічний бар'єр, є величина поверхні проникнення (permeability surface) LogPS, де  $P$ ,  $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$  – проникність капілярів;  $S$ ,  $\text{см}^2/\text{г}$  площа поверхні капілярів [2–5].

Метою цього дослідження було побудова QSAR моделей з використанням симплексного підходу [6, 7] та аналіз впливу різних структурних факторів на проникнення речовин через гематоенцефалічний бар'єр для вибірки даних по LogPS.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

На початковому етапі роботи об'єктом дослідження стала вибірка з 89 органічних сполук з відомим показником LogPS [3]. В подальшому вибірку було розширено за рахунок додаткового пошуку даних з різних наукових джерел до 177 сполук [4].

DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268607](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268607)

© Г. П. Косінська, Л. М. Огніченко, Т. А. Сідельникова, Я. Ф. Бурдіна, А. О. Ширикалова,  
Г. Ф. Степанов, А. В. Грекова, І. Р. Грідіна, О. П. Лебідь, В. Є. Кузьмін, 2022

Для розрахунку структурних дескрипторів використовували 2D симплексне представлення молекулярної структури. В рамках такого підходу кожна молекула розбивається на ряд симплексів – чотириатомних молекулярних фрагментів фіксованої топології структури. При генерації симплексів атоми в молекулі можуть диференціюватися в залежності від типу індивідуальності, а також з урахуванням фізико-хімічних характеристик даних атомів, наприклад, атомних зарядів, ліпофільності, електронегативності, здатності бути донором / акцептором Н зв'язку і тощо. Детально процедуру розрахунку дескрипторів описано в роботах [6, 7].

Для того, щоб встановити зв'язок між структурою досліджуваних сполук та показником LogPS, в даній роботі використовували наступні методи машинного навчання:

- метод часткових найменших квадратів (Partial Least Squares (PLS)) [8], який добре зарекомендував себе при роботі з великими масивами структурної інформації, оскільки ґрунтується на перетворенні великої кількості структурних параметрів в невелику кількість прихованих (латентних) змінних;
- метод випадкового лісу (Random Forest (RF)) [9]; нелінійна модель випадкового лісу являє собою ансамбль окремих дерев рішень.

Відповідно до принципів OECD [10], QSAR моделі повинні володіти адекватною прогностичною здатністю для сполук з невідомою активністю. Для цього пропонується оцінювати «область застосовності» (DA - Domain Applicability) моделі. В даній роботі для оцінки області застосовності (DA) PLS-моделей використовували еліпсоїдний метод [6] та діаграми Вілліамса («Williams plot») [11]. Для RF-моделей було використано локальний деревовидний метод оцінки DA на основі матриці відстаней, розрахованої з урахуванням важливості дескрипторів [12].

Дана робота є першим систематичним дослідженням впливу структури сполук різних класів на параметр LogPS. Як було вказано раніше, на початковому етапі роботи об'єктом дослідження стала вибірка з 89 органічних сполук з відомим показником LogPS. 14 молекул з даного набору були відібрані до вибірки зовнішнього тесту. Для цього молекули були впорядковані відповідно до значень їх LogPS, і потім кожна шоста молекула в цьому ряду була відібрана у зовнішній тест. Для вибірки з решти сімдесяти п'яти молекул була проведена процедура п'ятикратної крос-валідації [6] (внутрішній тест), тобто молекули даної вибірки були упорядковані згідно до значень їх властивостей і потім кожна п'ята молекула в даному ряду відібрана в тестову вибірку. Таким чином, було сформовано п'ять наборів, кожний з яких містив навчальну і тестову вибірки. Слід зазначити, що серед отриманих п'яти наборів кожна молекула потрапляла в тестову вибірку тільки один раз. Тестова вибірка (20% від загальної кількості молекул) виключалась з процесу побудови моделі. На даних навчальної вибірки будувалась модель, яка використовувалась для прогнозу значень LogPS сполук тестової вибірки.

Для виключення можливості помилкової кореляції було проведено процедуру *Y – Scrambling* – створення моделі методом випадкового підбору значень властивостей [6].



## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В результаті дослідження отримано п'ять адекватних 2D PLS QSAR моделей (**M1-M5**), які ввійшли в основу консенсусної моделі **M6**. Статистичні показники побудованих моделей представлено в таблиці 1. Для консенсусної PLS-моделі **M6** коефіцієнт детермінації для тестової вибірки ( $R^2_{ts}$ ) дорівнює 0.78.

Таблиця 1

Статистичні характеристики 2D PLS QSAR моделей

Table 1

Statistical characteristics of the 2D PLS QSAR models

| Модель                | Кількість дескрипторів | Навчальна вибірка |      |       | Тестова вибірка |            | Y-Scrambling  |               |
|-----------------------|------------------------|-------------------|------|-------|-----------------|------------|---------------|---------------|
|                       |                        | $R^2$             | S    | $Q^2$ | $R^2_{test}$    | $S_{test}$ | $R^2_{Y-Ser}$ | $Q^2_{Y-Ser}$ |
| M1                    | 36                     | 0.92              | 0.36 | 0.82  | 0.88            | 0.37       | 0.18±0.02     | 0.08±0.02     |
| M2                    | 44                     | 0.89              | 0.39 | 0.78  | 0.84            | 0.47       | 0.21±0.03     | 0.10±0.02     |
| M3                    | 23                     | 0.84              | 0.46 | 0.79  | 0.72            | 0.62       | 0.15±0.02     | 0.04±0.02     |
| M4                    | 32                     | 0.88              | 0.39 | 0.78  | 0.67            | 0.73       | 0.18±0.02     | 0.08±0.02     |
| M5                    | 27                     | 0.88              | 0.39 | 0.82  | 0.81            | 0.57       | 0.08±0.02     | 0.08±0.02     |
| Консенсусна модель M6 |                        | 0.91              |      |       | 0.78            | 0.55       |               |               |

де  $R^2$  – коефіцієнт детермінації,  $Q^2$  – коефіцієнт детермінації в умовах ковзного контролю (leave-one-out), S – стандартна помилка.

Як видно з таблиці 1, величини статистичних характеристик моделей, отриманих при використанні процедури *Y-Scrambling*, значно нижче за значенням, ніж у робочих моделей, що підтверджує не випадковість встановленого зв'язку між структурою сполук і величиною LogPS.

Побудовані за допомогою симплексного підходу моделі можуть бути легко інтерпретовані [6,7]. Для консенсусної PLS моделі **M6** проведено аналіз внесків різних молекулярних фрагментів у властивість, що досліджується, були виділені деякі фрагменти молекул, що сприяють або перешкоджають проникненню речовин через ГЕБ (таблиця 2). Як видно з таблиці 2, негативно впливає на здатність молекул проникати через ГЕБ наявність полярних груп, а також донорів водневого зв'язку. Водночас наявність ароматичних фрагментів, атомів галогенів, а також інших фрагментів, що підвищують ліпофільність молекули, сприяє проникненню сполук через ГЕБ.

Використовуючи консенсусну PLS модель **M6** було проведено зовнішнє тестування для чотирнадцяти молекул (таблиця 3). Отримані результати свідчать про високу прогностичну здатність консенсусної моделі ( $R^2_{ex,ts} = 0.82$ ).

Далі вибірку було розширено внаслідок додаткового пошуку даних з різних наукових джерел до 177 сполук. Побудовано QSAR RF-модель **M7** (кількість дерев 500, кількість випадково відібраних змінних 70), яка характеризується задовільною прогностичною здатністю, що оцінена відповідно до внутрішньої процедури валі-

Таблиця 2

## Молекулярні фрагменти, які впливають на величину LogPS

Table 2

## The molecular fragments which increase and decrease LogPS

|                                                                                                                                                                                      |  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Сприяють LogPS:                                                                                                                                                                      |  |
| $\text{---F}$ ; $\text{---Cl}$ ; $\text{---Alk}$ ; $\text{---N(C}_2\text{H}_5)_2$ ; $\text{---}$  |  |
| Перешкоджають LogPS:                                                                                                                                                                 |  |
| $\text{---COOH}$ ; $\text{---S(=O)}_2\text{---}$ ; $\text{---C(=O)---}$ ; $\text{---C(=O)NH---}$ ; $\text{---NH}_2$ ; $\text{---OH}$                                                 |  |

дації RF моделей [9]. Коефіцієнт детермінації  $R^2_{\text{oob}}$  і середньоквадратична помилка прогнозу  $\text{RMSE}_{\text{oob}}$  для «out-of-bag» вибірки дорівнюють 0.61 і 0.7, відповідно. Для навчальної вибірки отримана RF-модель **M7** має такі статистичні показники:  $R^2_{\text{ws}} = 0.97$ ,  $\text{RMSE}_{\text{ws}} = 0.26$ . На рис. 1 представлено залежність «спостережувані – розраховані» значення LogPS для навчальної вибірки. Всі молекули знаходяться в області застосовності RF-моделі **M7**.

На основі аналізу структурних параметрів, які увійшли до RF-моделі **M7**, було виявлено, що проникнення речовин через ГЕБ в значній мірі обумовлено

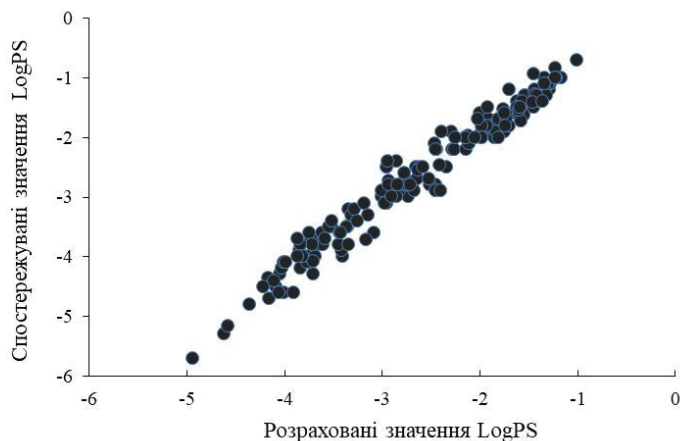


Рис. 1. Діаграма спостережувані – розраховані значення LogPS для навчальної вибірки (RF-модель **M7**)

Fig. 1. Observed vs calculated values of LogPS for work set (RF-model **M7**)

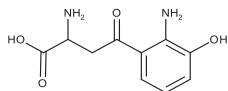
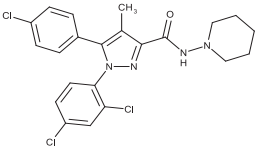
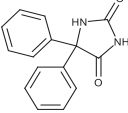
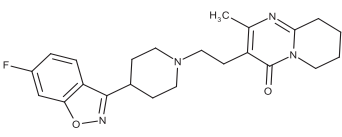
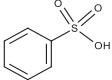
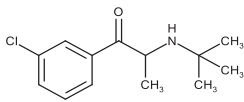
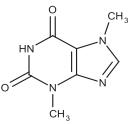
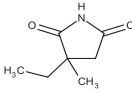
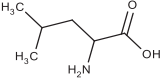
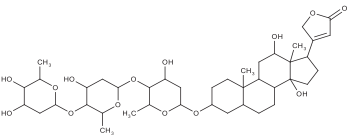


Таблиця 3

Прогноз LogPS для зовнішньої тестової вибірки

Table 3

The predicted values of LogPS for external test set

| Молекула                                                                                                        | LogPS |         | Молекула                                                                                                           | LogPS |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|
|                                                                                                                 | Експ. | Прогноз |                                                                                                                    | Експ. | Прогноз |
| <br><i>3-hydroxykynurenine</i> | -4.49 | -4.32   | <br><i>Amantadine</i>             | -2.71 | -2.45   |
| <br><i>Acompia</i>             | -1.60 | -1.23   | <br><i>Phenytoin</i>              | -2.07 | -2.75   |
| <br><i>Risperidone</i>       | -1.81 | -1.73   | <br><i>Benzenesulfonic acid</i> | -2.11 | -1.72   |
| <br><i>Bupropion</i>         | -1.52 | -1.88   | <br><i>Theobromine</i>          | -3.00 | -3.25   |
| <br><i>Ethosuximide</i>      | -2.47 | -2.51   | <br><i>L-Leucine</i>            | -4.08 | -3.35   |
| <br><i>Digoxin</i>           | -4.30 | -4.65   | <br><i>L-Glycine</i>            | -3.50 | -3.70   |

гідрофобним чинником (30%) (рис. 2). Більший внесок ліпофільності можна пояснити хімічною природою ендотелію, що складається з фосфоліпідів, що пояснює зростання здатності молекул долати фізіологічні бар'єри зі збільшенням їх ліпофільності. Природа атомів, електростатичний фактор, здатність бути донором / акцептором потенційного водневого зв'язку і ван-дер-ваальсові взаємодії дають декілька нижчий внесок у зміну властивості – 24%, 16%, 16% і 14%, відповідно. Вочевидь, розподіл зарядів на атомах істотно впливає на проникнення речовин через полярні зони на поверхні ГЕБ, а ван-дер-ваальсові взаємодії цілком ймовірно визначають орієнтацію молекул гідрофобними центрами до поверхні ендотелію ГЕБ.

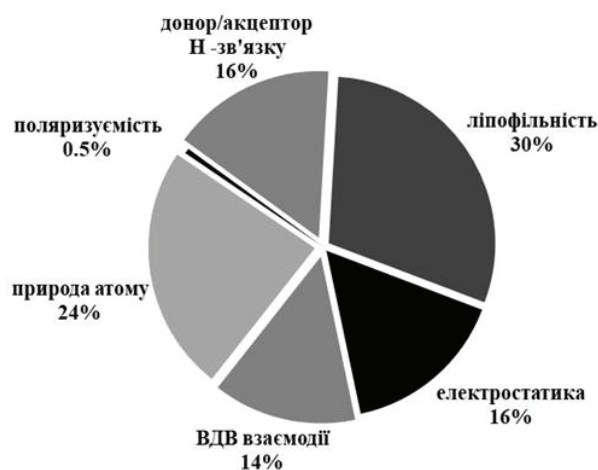


Рис. 2. Вплив фізико-хімічних чинників на показник LogPS досліджуваних сполук (RF-модель M7)

Fig. 2. Relative influences of some physical-chemical factors on LogPS of investigated compounds (RF-model M7)

Таким чином, розроблено адекватні й інтерпретовані моделі «структура – LogPS», що володіють високою прогнозуючою здатністю. Виявлено, що проникнення речовин через ГЕБ в значній мірі обумовлено гідрофобним чинником (30%). Визначено деякі фрагменти молекул, що сприяють або перешкоджають проникненню речовин через ГЕБ. Негативно впливає на здатність молекул проникати ГЕБ наявність полярних груп, а також донорів/акцепторів водневого зв'язку ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-$ ). Водночас наявність ароматичних фрагментів, атомів галогенів ( $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ), а також інших фрагментів (алкіл,  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ), що підвищують ліпофільність молекули, сприяє проникненню сполук через ГЕБ. Побудовані при виконанні даної роботи QSAR моделі увійшли в експертну систему для прогнозування показників проникнення органічних речовин через ГЕБ.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Partridge W.M.* Blood-Brain Barrier delivery // *Drug Discovery Today*. – 2007. – Vol. 12, N1–2. – P. 4–61. <http://doi.org/10.1016/j.drudis.2006.10.013>
2. *Dagenais C., Avdeef A., Tsinman O., Dudley A.* P-Glycoprotein Deficient Mouse in situ Blood-Brain Barrier Permeability and its Prediction using an in combo PAMPA Model // *Eur. J. Pharm. Sci.* – 2009. – Vol. 38, N2. – P. 121–137. <http://doi.org/10.1016/j.ejps.2009.06.009>
3. *Murakami H., Takanaga, Matsuo H., Ohtani H., Sawada Y.* Comparison of blood-brain barrier permeability in mice and rats using in situ brain perfusion technique // *Am. J. Phys. Heart Circ. Physiol.* – 2000. – P. 1022–1029. <http://doi.org/10.1152/ajpheart.2000.279.3.H1022>
4. *Lanevskij K., Japertas P., Didziapetris R., Petrauskas A.* Ionization-Specific prediction of Blood-Brain Permeability // *J. Pharm. Sci.* – 2009. – Vol. 98, N1. – P. 122–134. <http://doi.org/10.1002/jps.21405>
5. *Suenderhauf C., Hammann F., Huwyler J.* Computational Prediction of Blood-Brain Barrier Permeability Using Decision Tree Induction Huwyler // *Mol.* – 2012. – Vol. 17, N9. – P. 10429–10445. <http://doi.org/10.3390/molecules170910429>
6. *Kuz'min V.E., Artemenko A.G., Muratov E.N., Polischuk P.G., Ognichenko L.N., Liahovsky A.V., Hromov A.I., Varlamova E.V.* Virtual screening and molecular design based on hierarchical QSAR technology. In: *Recent Advances in QSAR Studies*. Eds. Puzyn T, Leszczynski J, Cronin M. – London: Springer, 2010. – P. 127–176. [http://doi.org/10.1007/978-1-4020-9783-6\\_5](http://doi.org/10.1007/978-1-4020-9783-6_5)
7. *Kuz'min V., Artemenko A., Ognichenko L., Hromov A., Kosinskaya A., Stelmakh S., Sessions Z., Muratov E.* Simplex representation of molecular structure as universal QSAR/QSPR tool // *J. Struct. Chem.* – 2021. – Vol. 32, N4. – P. 1365–1392. <http://doi.org/10.1007/s11224-021-01793-z>
8. *Rannar S., Lindgren F., Geladi P., Wold S.* A PLS kernel algorithm for data sets with many variables and fewer objects. Part 1: Theory and algorithm // *J. Chemom.* – 1994. – Vol. 8, N2. – P. 111–125. <https://doi.org/10.1002/cem.1180080204>
9. *Breiman L.* Random Forests // *Machine Learning*. – 2001. – Vol. 45. – P. 5–32. <http://doi.org/10.1023/A:1010933404324>
10. *Gramatica P.* Principles of QSAR models validation: internal and external // *QSAR Comb. Sci.* – 2007. – Vol. 26, N5. – P. 694–701. <http://doi.org/10.1002/qsar.200610151>
11. *Meloun M., Militku J., Hill M.* Crucial problems in regression modelling and their solutions // *Analyst.* – 2002. – Vol. 127. – P. 433–450. <http://doi.org/10.1039/b110779h>
12. *Polischuk P.G., Muratov E.N., Artemenko A.G., Kolumbin O.G., Muratov N.N., Kuz'min V.E.* Application of Random Forest method to QSAR prediction of aquatic toxicity // *J. Chem. Inf. Mod.* – 2009. – Vol. 49. – P. 2481–2488. <http://doi.org/10.1021/ci900203n>

Стаття надійшла до редакції 14.11.2022

**A.P. Kosinskaya<sup>1,2</sup>, L.N. Ognichenko<sup>2</sup>, T.A. Sidelnikova<sup>1</sup>, Ya. F. Burdina<sup>1</sup>,  
A.A. Shyrykalova<sup>1</sup>, G. F. Stepanov<sup>1</sup>, A.V. Grekova<sup>1</sup>, I.R. Gridina<sup>1</sup>, E. P. Lebed<sup>1</sup>,  
V.E. Kuz'min<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Odessa National Medical University; 2 Valikhovskiy lane, 65082, Odessa, Ukraine;  
[nikang@ukr.net](mailto:nikang@ukr.net)

<sup>2</sup>A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine; 86 Lustdorfskaya Doroga  
Str., 65080, Odessa, Ukraine; [ogni@ukr.net](mailto:ogni@ukr.net)

## 2D QSAR ANALYSIS OF BLOOD-BRAIN BARRIER PERMEABILITY FOR ORGANIC COMPOUNDS

The aim of this work is to analyze the influence of the structure of organic compounds on their ability to penetrate the blood-brain barrier (BBB) using the values of LogPS (logarithm of the product of permeability and surface area of metabolism, which is a measure of the transfer of compounds from the blood to the brain and reflects the degree of penetration of the substance into the brain without relative binding to proteins). The study of the permeability of BBB is necessary both for the development of new drugs for which the CNS is a biointerference, and for the development of effective ways of treating diseases of the brain.

At the initial stage of the study, the object of this work was the database of 89 organic compounds with a known value LogPS. Subsequently, the database was expanded to 177 compounds by additional data retrieval from various scientific sources. For all investigated compounds the structural parameters were calculated using the SiRMS method, which is based on the simplex representation of the molecular structure. QSAR models were developed using the "Partial Least Squares method" (PLS) and Random Forest (RF).

The adequate «structure – LogPS» 2D-QSAR models were obtained for organic compounds of different classes. Physico-chemical and structural interpretation of the of the obtained QSAR models was carried out. Among various physical and chemical factors, the hydrophobic factors have the greatest influence on BBB permeability (30%). The study proved that polar groups and donor/acceptor of H-bond ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-$ ) negatively affect the penetration ability of compounds through BBB. Contrary, aromatic fragments, halogens ( $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ) and such fragments as different alkyls and  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  have a positive effect on the penetration. The developed QSAR models were included in the expert system to predict the penetration of substances through the BBB.

**Keywords:** Blood-brain-barrier (BBB), QSAR, simplex approach, RF, PLS.

## REFERENCE

1. Pardridge W.M. *Blood-Brain Barrier delivery*. Drug Discovery Today, 2007, vol. 12, no 1–2, pp. 54–61. <http://doi.org/10.1016/j.drudis.2006.10.013>
2. Dagenais C., Avdeef A., Tsinman O., Dudley A. *P-Glycoprotein Deficient Mouse in situ Blood-Brain Barrier Permeability and its Prediction using an in combo PAMPA Model*. Eur. J. Pharm. Sci., 2009, vol. 38, no 2, pp. 121–137. <http://doi.org/10.1016/j.ejps.2009.06.009>
3. Murakami H., Takanaga H., Matsuo H., Ohtani H., Sawada Y. *Comparison of blood-brain barrier permeability in mice and rats using in situ brain perfusion technique*. Am. J. Phys. Heart Circ. Physiol., 2000, pp. 1022–1029. <http://doi.org/10.1152/ajpheart.2000.279.3.H1022>
4. Lanevskij K., Japertas P., Didziapetris R., Petrauskas A. *Ionization-Specific prediction of Blood-Brain Permeability*. J. Pharm. Sci., 2009, vol. 98, no 1, pp. 122–134. <http://doi.org/10.1002/jps.21405>
5. Suenderhauf C., Hammann F., Huwyler J. *Computational Prediction of Blood-Brain Barrier Permeability Using Decision Tree Induction* Huwyler. Mol., 2012, vol. 17, no 9, pp. 10429–10445. <http://doi.org/10.3390/molecules170910429>
6. Kuz'min V.E., Artemenko A.G., Muratov E.N., Polischuk P.G., Ognichenko L.N., Liahovsky A.V., Hromov A.I., Varlamova E.V. *Virtual screening and molecular design based on hierarchical QSAR technology*. In: Recent Advances in QSAR Studies. Eds. Puzyn T, Leszczynski J, Cronin M., London, Springer, 2010, pp. 127–176. [http://doi.org/10.1007/978-1-4020-9783-6\\_5](http://doi.org/10.1007/978-1-4020-9783-6_5)
7. Kuz'min V., Artemenko A., Ognichenko L., Hromov A., Kosinskaya A., Stelmakh S., Sessions Z., Muratov E. *Simplex representation of molecular structure as universal QSAR/QSPR tool*. J. Struct. Chem., 2021, vol. 32, pp. 1365–1392. <http://doi.org/10.1007/s11224-021-01793-z>
8. Rannar S., Lindgren F., Geladi P., Wold S. *A PLS kernel algorithm for data sets with many variables and fewer objects. Part I: Theory and algorithm*. J. Chemom., 1994, vol. 8, no 2, pp. 111–125. <http://doi.org/10.1002/cem.1180090604>
9. Breiman L. *Random Forests*. Machine Learning, 2001, vol. 45, pp. 5–32. <http://doi.org/10.1023/A:1010933404324>
10. Gramatica P. *Principles of QSAR models validation: internal and external*. QSAR Comb. Sci., 2007, vol. 26, no 5, pp. 694–701. <http://doi.org/10.1002/qsar.200610151>
11. Meloun M., Militku J., Hill M. *Crucial problems in regression modelling and their solutions*. Analyst, 2002, vol. 127, pp. 433–450. <http://doi.org/10.1039/b110779h>
12. Polischuk P.G., Muratov E.N., Artemenko A.G., Kolumbin O.G., Muratov N.N., Kuz'min V.E. *Application of Random Forest method to QSAR prediction of aquatic toxicity*. J. Chem. Inf. Mod., 2009, vol. 49, no 11, pp. 2481–2488. <http://doi.org/10.1021/ci900203n>

УДК 547.89

**С. Ю. Бачинський<sup>1</sup>, Н. А. Буренкова<sup>1</sup>, Ю. В. Ішков<sup>2</sup>, В. Х. Кравцов<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога 86, Одеса, 65080, Україна, e-mail: bachinskysergey@gmail.com<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська 2, м. Одеса, 65026, Україна, e-mail: jvi@onu.edu.ua<sup>3</sup>Інститут прикладної фізики АНМ, ул. Академієй, 5, м. Кишинів, MD-2028, Республіка Молдова, kravtsov.xray@phys.asm.md

### **СИНТЕЗ, БУДОВА ТА АФІНІТЕТ ДО РЕЦЕПТОРІВ ЦНС 8-БРОМ-11-МЕТИЛ-6-ФЕНІЛ-11-ПІРИМІДО[4,5-*b*][1,4] БЕНЗОДІАЗЕПІНУ**

Взаємодію 7-бром-1-метил-5-феніл-1,3-дигідро-2*H*-1,4-бензодіазепін-2-ону з формамідом в присутності хлорокису фосфору синтезовано 8-бром-11-метил-6-феніл-11-піримідо[4,5-*b*][1,4]бензодіазепін, будову якого підтверджено методами мас-спектрометрії, <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії, а також рентгеноструктурним аналізом. Вивчено афінітет синтезованої сполуки до центральних і периферичних бензодіазепінових рецепторів ЦНС.

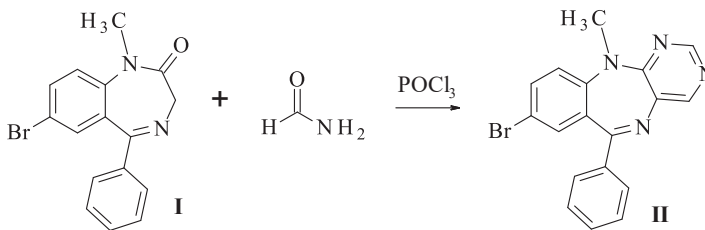
**Ключові слова:** 7-бром-1-метил-5-феніл-1,3-дигідро-2*H*-1,4-бензодіазепін-2-он, формамід, хлорокис фосфору, 8-бром-11-метил-6-феніл-11-піримідо[4,5-*b*][1,4]бензодіазепін, бензодіазепінові рецептори, TSPO-рецептори, афінітет.

#### **ВСТУП**

1,4-Бензодіазепіни широко використовуються в якості анксиолітичних, антидепресантних, заспокійливих, протисудомних і снодійних засобів. Відомо, що основною мішенню для бензодіазепінів є рецептор гамма-аміномасляної кислоти центральної нервової системи (ЦНС), тобто ЦБДР. [1, 2]. Проте у пошуку специфічних місць зв'язування бензодіазепінів поза ЦНС був виявлений новий клас місць їх зв'язування у нирках [3], а незабаром – практично у всіх тканинах організму [4–7]. Цей клас місць зв'язування спочатку носив назву периферичних (ПБДР) або мітохондріальних бензодіазепінових рецепторів, а пізніше – протеїна-транслокатора, скорочено (TSPO) – назва яка була прийнята в 2006 році з урахуванням нових досліджень його структури і молекулярних функцій [8].

Велика кількість заміщених 1,4-бензодіазепін-2-онів проявляє анксиолітичну, снодійну, міорелаксантну, антидепресантну та гепатопротекторну дію. Серед них відкриті та активно застосовуються в клініці більше ніж 40 препаратів, такі як діазепоксид, діазепам, нітразепам, феназепам, алпразолам, естазолам та ін. Пошуки лікарських засобів серед нових похідних вищезгаданих бензодіазепінів активно продовжуються.

Однак, залишається велика кількість недосліджених або малодосліджених класів 1,4-бензодіазепінів, до яких відносяться анельовані по положенню 2,3-бензодіазепіни, а саме 1,4-бензодіазепіни з анельованим по положенню 2,3 піримідиновим кільцем. Інформації щодо синтезу, хімічних і фармакологічних властивостей цих похідних напрочуд дуже мало [9–12].



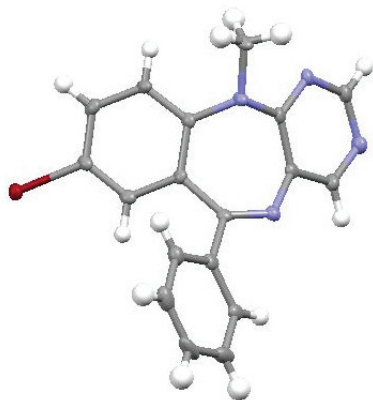


Рис. Молекулярна структура 8-бром-11-метил-6-феніл-11-піримідо[4,5-*b*][1,4]бензодіазепіну (II)

Fig. Molecular structure of 8-bromo-11-methyl-6-phenyl-11-pyrimido[4,5-*b*][1,4]benzodiazepine (II)

Враховуючи вищезгадане, наявність помірного афінітету сполуки **II** до ЦБДР та селективність зв'язування цієї сполуки з ЦБДР відносно ПБДР представляє інтерес для подальшого дослідження цього класу сполук у якості потенційних анксиолітиків нового типу.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Контроль за перебігом реакції і чистотою отриманої сполуки здійснювали методом ТШХ на пластинках «Silufol UV-254» в системі хлороформ-метанол 10:1 з візуалізацією в УФ-світлі ( $\lambda = 254$  нм).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  реєстрували в ~ 2% розчині сполуки в  $\text{CDCl}_3$  на приладі Bruker (300 МГц), внутрішній стандарт ТМС.

Мас-спектр сполуки отримано методом електронного удару на мас-спектрометрі MX-1321, іонізуюча напруга 70 еВ, температура камери іонізації 220 °С.

**Рентгеноструктурний аналіз.** Монокристал 8-бром-11-метил-6-феніл-11-піримідо[4,5-*b*][1,4]бензодіазепіну (**II**) був вирощений кристалізацією з етанолу. Рентгеноструктурне дослідження монокристала проведено на дифрактометрі KUMA-4CCD ( $\text{MoK}_\alpha$  – випромінювання,  $\omega$ -сканування при 123 К).

### 8-Бром-11-метил-6-феніл-11-піримідо[4,5-*b*][1,4]бензодіазепін (**II**)

1,4-Бензодіазепін-2-он (**I**) 0.9 г (0.0027 моль) і формамід 0.27 мл (0.0067 моль) поміщають в колбу і при охолодженні приливають 5 мл (0.05 моль) хлорокису фосфору. Після чого колбу залишають при кімнатній температурі на 10 хвилин і нагрівають при перемішуванні при 110 °С впродовж 12 годин. Після охолодження реакційну суміш розчиняють в етилацетаті і промивають 4М NaOH при охолодженні і далі водою до нейтральної реакції. Органічний шар сушать над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і упарю-



ють досуха. Продукт перекристалізовують з етанолу. Вихід продукту 0.1 г, (10%).  $T_{\text{пл.}}$  210–212 °С. Мас-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$  %): 364 [М] (100). ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.ч.: 8.63 уш. с., 8.49 уш. с. (2Н, пірим.), 7.75 д., 7.56 дд., 7.52 д., 7.46 м. (5Н феніл), 7.48 с., 7.19 д., 6.97 д. (3Н, бромфен.).

## ВИСНОВКИ

В роботі описано синтез та підтверджено будову нового похідного 1,4-бенздіазепінів, що містить анельований піримідиновий фрагмент в положенні 2,3-діазепінового циклу. Проведено дослідження афінитету нової сполуки до ЦБДР та ПБДР рецепторів ЦНС. Встановлена висока селективність зв'язування синтезованої сполуки з рецепторами ЦБДР відносно ПБДР, та показана доцільність подальших фармакологічних досліджень цього класу сполук.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Haefely W., Kulcsar A., Mohler H., Pieri L., Polc P., Schaffner R. Possible involvement of GABA in the central actions of benzodiazepine derivatives // Adv. Biochem. Psychopharm. Eds. Costa E., Greengard P. – 1975. – Raven, New York. – Vol. 14. – P. 131–151.
2. Costa E., Guidotti A. Molecular mechanism in the receptor actions of benzodiazepines // Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol. – 1979. – Vol. 19. – P. 531–545. <https://doi.org/10.1146/annurev.pa.19.040179.002531>
3. Braestrup C., Squires R. F. Specific benzodiazepine receptors in rat brain characterized by high-affinity [ $^3\text{H}$ ] diazepam binding // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1977. – Vol. 74, N9. – P. 3805–3809. <https://doi.org/10.1073/pnas.74.9.3805>
4. Verma A., Snyder S. H. Peripheral type benzodiazepine receptors // Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol. – 1989. – Vol. 29, N1. – P. 307–322. <https://doi.org/10.1146/annurev.pa.29.040189.001515>
5. Gavish M., Katz Y., Bar-Ami S., Weizman R. Biochemical, physiological, and pathological aspects of the peripheral benzodiazepine receptor // J. Neurochem. – 1992. – Vol. 58, N5. – P. 1589–1601. <https://doi.org/10.1111/j.1471-4159.1992.tb10030.x>
6. Papadopoulos V. Peripheral-type benzodiazepine/diazepam binding inhibitor receptor: biological role in steroidogenic cell function // Endocr. Rev. – 1993. – Vol. 14, N2. – P. 222–240. <https://doi.org/10.1210/er.14.2.222>
7. Parola A. L., Yamamura H. I., Laird H. E. Peripheral-type benzodiazepine receptors // Life Sci. – 1993. – Vol. 52, N16. – P. 1329–1342. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(93\)90168-3](https://doi.org/10.1016/0024-3205(93)90168-3)
8. Papadopoulos V., Baraldi M., Guilarte T. R., Knudsen T. B., Lacapère J.-J., Lindemann P., Norenberg M. D., Nutt D., Weizman A., Zhang M.-R., Gavish M. Translocator protein (18kDa): new nomenclature for the peripheral-type benzodiazepine receptor based on its structure and molecular function // Trends Pharmacol. Sci. – 2006. – Vol. 27, N8. – P. 402–409. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(93\)90168-3](https://doi.org/10.1016/0024-3205(93)90168-3)
9. Kobayashi S. Synthesis of pyrimidine-fused 1,4-benzodiazepines // Chem. Lett. – 1974. – Vol. 3, N9. – P. 967–970. <https://doi.org/10.1246/cl.1974.967>
10. Kobayashi S. Pyrimidine-Fused 1,4-Benzodiazepines. Reaction of 1,4-Benzodiazepines with Formamide- $\text{POCl}_3$  // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1975. – Vol. 48, N1. – P. 302–306. <https://doi.org/10.1246/bcsj.48.302>
11. Yang J., Che X., Dang Q., Wei Z., Gao S., Bai X. Synthesis of Tricyclic 4-Chloro-pyrimido[4,5-b][1,4] benzodiazepines // Org. Lett. – 2005. – Vol. 7, N8. – P. 1541–1543. <https://doi.org/10.1021/ol050181f>
12. Mohsin N. A., Qadir M. I. Recent Structure Activity Relationship Studies of 1,4-Benzodiazepines // Open J. Chem. – 2015. – Vol. 1, N1. – P. 008–012. <https://doi.org/10.17352/pjmcr.000002>

Стаття надійшла до редакції 03.09.2022



S. Yu. Bachinsky<sup>1</sup>, N.A. Burenkova<sup>1</sup>, Yu. V. Ishkov<sup>2</sup>, V. Kh. Kravtsov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine email: bachinskysergey@gmail.com

<sup>2</sup>I.I. Mechnikov Odessa National University, 2, Dvoryanska Str., 65026, Odessa, Ukraine, jvi@onu.edu.ua

<sup>3</sup>Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, str. Academy, 5, MD-2028, Chisinau, Moldova, kravtsov.xray@phys.asm.md

## SYNTHESIS, STRUCTURE AND AFFINITY TO CNS RECEPTORS 8-BROM-11-METHYL-6-PHENYL-11-PYRIMIDO[4,5-b][1,4]BENZODIAZEPINE

The purpose of this work is the synthesis of an annelated with pyrimidine system at position 2–3 of the diazepine cycle and the study of the affinity of the synthesized compound for the central benzodiazepine receptors (CBDR) and peripheral benzodiazepine receptors (PBDR) of the CNS, as well as, in the future, the study of pharmacological properties. The synthesis of 8-bromo-11-methyl-6-phenyl-11-pyrimido[4,5-b][1,4]benzodiazepine **II** was carried out by heating 7-bromo-1-methyl-5-phenyl-1,3-dihydro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one **I** with formamide in a solution of phosphorus oxychloride. The structure of compound **II** was confirmed by mass spectrometry and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, as well as by X-ray diffraction analysis. <sup>1</sup>H NMR spectrum was recorded in ~2% solution of the compound in CDCl<sub>3</sub> on the Bruker (300 MHz), internal standard TMS. Mass spectrum of the compound was obtained by electron impact on a mass spectrometer, “MX-1321”, ionizing voltage 70 eV, ionization chamber temperature 220 °C. The X-ray diffraction study of the single crystal was carried out on a KUMA-4CCD diffractometer using MoKα – radiation with ω-scanning at 100 K. The affinity of compound **II** to the central and peripheral benzodiazepine receptors of the CNS was studied by radioligand analysis. The experiment was carried out on nonpedigreed male rats with mass 180–220 g. The following radioligands were used: [<sup>3</sup>H]flumazenil (CBDR) and [<sup>3</sup>H]RK 11195 (PBDR). As a result of radioligand studies, it was found that compound **II** at a concentration of 1 · 10<sup>-6</sup> M inhibits the specific binding of the radioligand [<sup>3</sup>H]flumazenil to CBDR by 43.7%, which indicates the presence of a moderate affinity for CBDR. It was also found that compound **II** at a concentration of 1 · 10<sup>-6</sup> M inhibits the specific binding of the radioligand [<sup>3</sup>H]RK 11195 with PBDR by 3.7%, which indicates the practical absence of affinity for PBDR. The presence of a moderate affinity of compound **II** for CBDR and the selectivity of the binding of this compound to CBDR with respect to PBDR is of interest for further studies of this class of compounds as potential anxiolytics of a new type.

**Keywords:** 7-bromo-1-methyl-5-phenyl-1,3-dihydro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one, formamide, phosphorus oxychloride, 8-bromo-11-methyl-6-phenyl-11-pyrimido[4,5-b][1,4]benzodiazepine, X-ray analysis, benzodiazepine receptors, TSPO receptors, affinity.

## REFERENCES

1. Haefely W., Kulcsar A., Mohler H., Pieri L., Polc P., Schaffner R. *Possible involvement of GABA in the central actions of benzodiazepine derivatives*. Advances in Biochemical Psychopharmacology Eds. Costa E., Greengard P., 1975, Raven, New York, vol. 14, pp. 131–151.
2. Costa E., Guidotti A. *Molecular mechanism in the receptor actions of benzodiazepines*. Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol., 1979, vol. 19, pp. 531–545. <https://doi.org/10.1146/annurev.pa.19.040179.002531>
3. Braestrup C., Squires R.F. *Specific benzodiazepine receptors in rat brain characterized by high-affinity [<sup>3</sup>H]diazepam binding*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1977, vol. 74, no 9, pp. 3805–3809. <https://doi.org/10.1073/pnas.74.9.3805>
4. Verma A., Snyder S.H. *Peripheral type benzodiazepine receptors*. Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol., 1989, vol. 29, no 1, pp. 307–322. <https://doi.org/10.1146/annurev.pa.29.040189.001515>
5. Gavish M., Katz Y., Bar-Ami S., Weizman R. *Biochemical, physiological, and pathological aspects of the peripheral benzodiazepine receptor*. J. Neurochem., 1992, vol. 58, no 5, pp. 1589–1601. <https://doi.org/10.1111/j.1471-4159.1992.tb10030.x>

6. Papadopoulos V. *Peripheral-type benzodiazepine/diazepam binding inhibitor receptor: biological role in steroidogenic cell function*. Endocr. Rev., 1993, vol. 14, no 2, pp. 222–240. <https://doi.org/10.1210/er.14.2.222>
7. Parola A.L., Yamamura H. I., Laird H. E. *Peripheral-type benzodiazepine receptors*. Life Sci., 1993, vol. 52, no 16, pp. 1329–1342. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(93\)90168-3](https://doi.org/10.1016/0024-3205(93)90168-3)
8. Papadopoulos V., Baraldi M., Guilarte T. R., Knudsen T. B., Lacapère J.-J., Lindemann P., Norenberg M. D., Nutt D., Weizman A., Zhang M.-R., Gavish M. *Translocator protein (18kDa): new nomenclature for the peripheral-type benzodiazepine receptor based on its structure and molecular function*. Trends Pharmacol. Sci., 2006, vol. 27, no 8, pp. 402–409. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(93\)90168-3](https://doi.org/10.1016/0024-3205(93)90168-3)
9. Kobayashi S. *Synthesis of pyrimidine-fused 1,4-benzodiazepines*. Chem. Lett., 1974, vol. 3, no 9, pp. 967–970. <https://doi.org/10.1246/cl.1974.967>
10. Kobayashi S. *Pyrimidine-Fused 1,4-Benzodiazepines. Reaction of 1,4-Benzodiazepines with Formamide-POCl<sub>3</sub>*. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1975, vol. 48, no 1, pp. 302–306. <https://doi.org/10.1246/bcsj.48.302>
11. Yang J., Che X., Dang Q., Wei Z., Gao S., Bai X. *Synthesis of Tricyclic 4-Chloro-pyrimido[4,5-b][1,4] benzodiazepines*. Org. Lett., 2005, vol. 7, no 8, pp. 1541–1543. <https://doi.org/10.1021/ol050181f>
12. Mohsin N.A., Qadir M. I. *Recent Structure Activity Relationship Studies of 1,4-Benzodiazepines*. Open J. Chem., 2015, vol. 1, no 1. pp. 008–012. <https://doi.org/10.17352/pjmcr.000002>

УДК 546.548.232.6:(546.656+546.571+546.289+546.23)

**Н. М. Блашко<sup>1</sup>, О. В. Марчук<sup>1</sup>, О. В. Смітюх<sup>1</sup>, А. О. Федорчук<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Кафедра хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна<sup>2</sup> Кафедра неорганічної та органічної хімії, Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 м. Львів, Україна

E-mail: Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua

**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1,25-x}\text{Se}_7$   
( $x = 0,10; 0,15$ )**

Зразки стехіометричних складів  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$ , масою один грам кожен, отримані спіканням елементарних компонентів у вакуумованих кварцевих контейнерах ( $10^{-2}$  Па) за максимальної температури синтезу 1150 °С. Кристалічна структура селенідів  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,4}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$  ( $a = 1,06466(4)$  нм,  $c = 0,60552(3)$  нм,  $R_1 = 0,0511$ ,  $R_p = 0,2455$ ) та  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,6}\text{Ge}_{1,1}\text{Se}_7$  ( $a = 1,06556(2)$  нм,  $c = 0,60583(2)$  нм,  $R_1 = 0,0618$ ,  $R_p = 0,2068$ ) вивчена рентгенівським методом порошку. Досліджені структури належать до структурного типу (СТ)  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$  (ПГ  $P6_3$ ; СП  $hP24$ ). У цих структурах атоми празеодиму розташовані в ПСТ 6с і разом з атомами селену формують тригональні призми з двома додатковими атомами  $[\text{Pr Se}_1\text{Se}_2\text{Se}_3]$  ( $KЧ = 8$ ). Атоми статистичних сумішей M1 ( $0,15 \text{ Ge} + 0,40 \text{ Ag}$ ) та M2 ( $0,10 \text{ Ge} + 0,60 \text{ Ag}$ ), що займають ПСТ 2a, розташовані в трикутниках  $[\text{M Se}_2]$ . Атоми Ge, що локалізовані в ПСТ 2b, мають тетраедричне оточення  $[\text{Ge Se}_2\text{Se}_3]$  з атомів селену. При збільшенні вмісту аргентуму спостерігається збільшення параметрів елементарної комірки за рахунок розмірного фактору. Германійвмісні селеніди  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$  на основі празеодиму є перспективними халькогенідними фазами на основі яких можуть бути створені матеріали для нелінійної оптики.

**Ключові слова:** рідкісноземельні метали, халькогеніди, кристалічна структура, рентгенівський метод порошку.

**ВСТУП**

Перспективним напрямком розвитку напівпровідникових технологій на сьогодні є дослідження халькогенідних систем у структурі яких є лантаноїди. Атоми кольорових металів, зазвичай, мають велике координаційне оточення. Їх присутність у комірці створює відповідну кристалохімічну впорядкованість, у якій такі атоми займають внутрішньо-об'ємні ПСТ. Таким чином, об'єми їхніх поліедрів відіграють ключову роль у приналежності структури до нижчої та середньої категорії сингоній. У більшості випадків, елементарна комірка таких структур є видовженою в одному з напрямків, наприклад, відносно осі  $c$ . І тому характерно, що для сполук за участю лантаноїдів притаманна гексагональна або тригональна сингонії [1–4]. У таких системах є висока ймовірність існування нових сполук, складних фаз і твердих розчинів, що мають перспективу практичного використання [6–7]. Вивчення кристалічної структури РЗМ-вмісних тетрарних сполук є важливим,

оскільки такі матеріали не забруднюють навколишнього середовища і володіють напівпровідниковими властивостями [8–9]. Окрім того, як було зазначено вище, структури є нецентросиметричними (ПГ  $P6_3$ , СП  $hP24$ ), а це в свою чергу збільшує можливість їх використання у приладах нелінійної оптики.

У роботі вперше представлені результати експериментального дослідження кристалічної структури селенідів  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1,25-x}\text{Se}_7$  ( $x = 0,10; 0,15$ ), що кристалізуються у структурному типі  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$  (ПГ  $P6_3$ , СП  $hP24$ ).

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтез сплавів (загальна маса кожного становила 1,0 г) для дослідження кристалічних структур селенідів  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$  проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг.% в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Сплавлення простих речовин здійснювали у вакуумованих до залишкового тиску ( $10^{-2}$  Па) кварцевих контейнерах згідно технологічного режиму: нагрів до температури 600 °C зі швидкістю 30 °C/год; витримка за температури 600 °C (10 години); нагрів до температури 1150 °C зі швидкістю 12 °C/год; витримка за температури 1150 °C (2 години); охолодження до температури 500 °C зі швидкістю 6 °C/год; гомогенізуючий відпал за температури 500 °C (240 годин); гартування контейнерів із синтезованим матеріалом у воду кімнатної температури без розвакуування.

Рентгеноструктурні розрахунки фаз  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1,25-x}\text{Se}_7$  ( $x = 0,10; 0,15$ ) здійснювали за дифрактограмами, які були отримані в межах  $2\theta = 10\text{--}100^\circ$  на рентгеновському апараті ДРОН 4–13 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання; крок сканування – 0,02°, експозиція у кожній точці – 20 с).

Розрахунок кристалічних структур  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$  проведено методом Рітвельда (пакет програм WinCSD [10]). Візуалізацію кристалічної структури виконано за допомогою програми VESTA [11].

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Селеніди стехіометричних складів  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$  синтезовані на основі халькогеніду  $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$  [12] шляхом часткового заміщення атомів германію в ПСТ  $2a$  атомами аргентуму. За температури відпалу (500 °C) із збільшенням вмісту аргентуму параметр  $a$  гексагональної комірки синтезованих селенідів зростає від 1,06466 до 1,06556 нм, параметр  $c$  зростає від 0,60552 до 0,60583 нм, а параметр  $V$  – від 0,59440 до 0,59571 нм<sup>3</sup>. Для детального вивчення кристалічних структур  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$  застосовано X-променевий метод порошку та на основі комплексу проведених розрахунків встановлено приналежність цих структур до гексагональної сингонії (ПГ  $P6_3$ ; СП  $hP24$ ). У таблиці 1 наведено умови проведеного експерименту та кристалографічні характеристики структури синтезованих селенідів. Аналіз індексів  $hkl$  рефлексів та їх інтенсивностей вказав

Таблиця 1

Результати розрахунку кристалічних структур  
 $Pr_3Ag_{4x}Ge_{1,25-x}Se_7$  ( $x = 0,10; 0,15$ )

Table 1

The results of the calculation of the crystal structures  
of the  $Pr_3Ag_{4x}Ge_{1,25-x}Se_7$  ( $x = 0,10; 0,15$ )

| Склад                                     | $Pr_3Ag_{0,40}Ge_{1,15}Se_7$ | $Pr_3Ag_{0,60}Ge_{1,10}Se_7$ |
|-------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $a$ , (нм)                                | 1,06466(4)                   | 1,06556(2)                   |
| $c$ , (нм)                                | 0,60552(3)                   | 0,60583(2)                   |
| Об'єм комірки (нм <sup>3</sup> )          | 0,59440(7)                   | 0,59571(4)                   |
| Кількість атомів в комірни                | 23                           | 23                           |
| Густина (обрахована) (г/см <sup>3</sup> ) | 6,1571(7)                    | 6,2435(4)                    |
| Адсорбційний коефіцієнт (1/см)            | 1227,34                      | 1249,31                      |
| Випромінювання і довжина хвилі (нм)       | Cu 0,154185                  |                              |
| Дифрактометр                              | ДРОН 4–13                    |                              |
| Спосіб обрахунку                          | Повнопрофільний              |                              |
| Програма для обрахунку                    | WinCSD                       |                              |
| Кількість атомних позицій                 | 6                            | 6                            |
| Кількість вільних параметрів              | 19                           | 18                           |
| $2\Theta$ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.) | 100,02; 0,497                | 100,00; 0,497                |
| $R_I$                                     | 0,0511                       | 0,0618                       |
| $R_p$                                     | 0,2455                       | 0,2068                       |
| Фактор шкали                              | 0,26881(2)                   | 0,29082(2)                   |

на приналежність структур  $Pr_3Ag_{0,40}Ge_{1,15}Se_7$  та  $Pr_3Ag_{0,60}Ge_{1,10}Se_7$  до структурного типу  $La_3CuSiS_7$  (ПГ  $P6_3$ ; СП  $hP24$ ), [13].

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 2) привело до задовільних значень фактора розбіжності. Спостережувані, розраховані та різниці між ними дифрактограми при цих параметрах атомів представлені на рис. 1 та рис. 2.

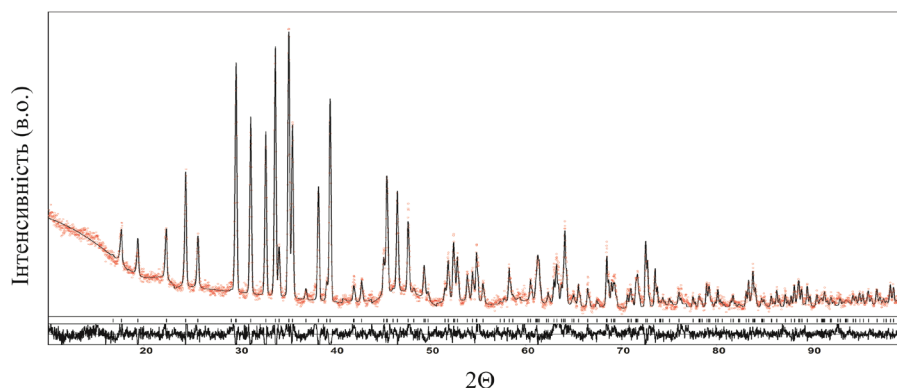


Рис. 1. Спостережувана, розрахована та різницева дифрактограми селеніду  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.40}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$ .

Fig. 1. Observed, calculated and difference diffraction patterns of  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.40}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$  selenide.

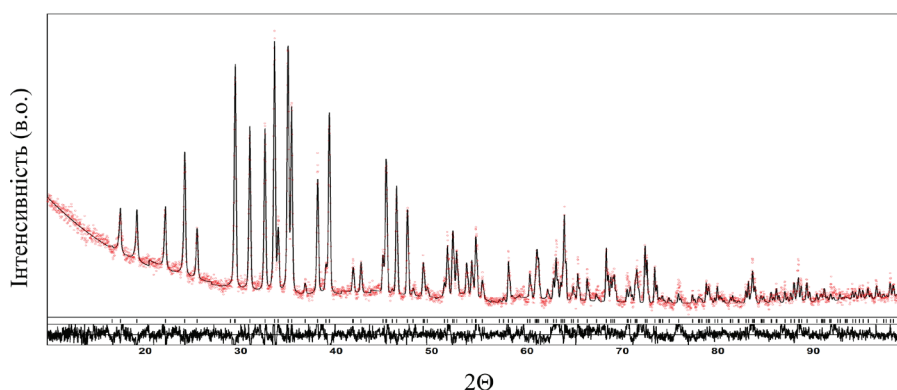


Рис. 2. Спостережувана, розрахована та різницева дифрактограми селеніду  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.60}\text{Ge}_{1.10}\text{Se}_7$ .

Fig. 2. Observed, calculated and difference diffraction patterns of  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.60}\text{Ge}_{1.10}\text{Se}_7$  selenide.

Елементарну комірку та координаційні поліедри у структурі синтезованих фаз зображено на рисунку 3. Параметри цих поліедрів у структурах  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.40}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.60}\text{Ge}_{1.10}\text{Se}_7$  представлено у таблиці 3. Кристалічні структури  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.40}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.60}\text{Ge}_{1.10}\text{Se}_7$  сформовані тригональними призмами  $[\text{PrSe}_4\text{Se}_2\text{Se}_3]$ , що мають два додаткових атоми селену ( $\text{KЧ} = 8$ ). Тригональні призми між собою утворюють спільні вершини і ребра. Із за незначного індексу спотворення (розрахований за довжинами зв'язків) ефективне координаційне число атомів празеодиму становить  $\approx 7,81$ .

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів  
у структурі  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$

Table 2

Coordinates and isotropic parameters of atomic displacement  
in the structure of  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$

| Атом | $x$       | $y$       | $z$        | $B_{\text{iso}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$ |
|------|-----------|-----------|------------|---------------------------------------------|
| Pr   | 0,1275(2) | 0,3566(2) | 0,0699(7)  | 0,66(4)                                     |
| M1   | 0         | 0         | 0 *        | 2,2(3)                                      |
| Ge   | 1/3       | 2/3       | 0,6624(10) | 0,6(2)                                      |
| Se1  | 1/3       | 2/3       | 0,2742(14) | 0,9(2)                                      |
| Se2  | 0,2674(3) | 0,1706(4) | 0,0625(10) | 0,70(8)                                     |
| Se3  | 0,5166(5) | 0,0984(5) | 0,3114(8)  | 0,74(9)                                     |

\* – зафіксовано; M1–0,15 Ge + 0,40 Ag.

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів  
у структурі  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$

Table 3

Coordinates and isotropic parameters of atomic displacement  
in the structure of  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$

| Атом | $x$       | $y$       | $z$        | $B_{\text{iso}} \times 10^2 (\text{\AA}^2)$ |
|------|-----------|-----------|------------|---------------------------------------------|
| Pr   | 0,1269(2) | 0,3574(2) | 0,0727(6)  | 0,97(7)                                     |
| M2   | 0         | 0         | 0 *        | 1,7(2)                                      |
| Ge   | 1/3       | 2/3       | 0,6558(10) | 1,3(2)                                      |
| Se1  | 1/3       | 2/3       | 0,2741(12) | 1,0(2)                                      |
| Se2  | 0,2681(3) | 0,1747(3) | 0,0626(9)  | 0,85(13)                                    |
| Se3  | 0,5202(4) | 0,1014(4) | 0,3091(6)  | 0,9(2)                                      |

\* – зафіксовано; M2–0,10 Ge + 0,60 Ag.

Варто відзначити, що введення у структуру  $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$  атомів аргентуму сприяє тому, що тригональна призма  $[\text{Pr } 8\text{Se}]$  стає більш симетричною. У структурі  $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,48}\text{Se}_7$  [12] індекс спотворення тригональної призми  $[\text{Pr } 8\text{Se}]$  становить 0,0256, а для атомів празеодиму ефективне координаційне число становить  $\approx 7,71$ .

Ще більш спотворені призми  $[\text{Pr } 8\text{Se}]$  є у структурі  $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,5}\text{Se}_7$ . Відповідно до розрахунків, що проведені авторами дослідження [14], індекс спотворення для центрованих атомами празеодиму тригональних призм  $[\text{Pr } 8\text{Se}]$  становить 0,0258, а ефективне координаційне число для атомів празеодиму становить  $\approx 7,64$ .



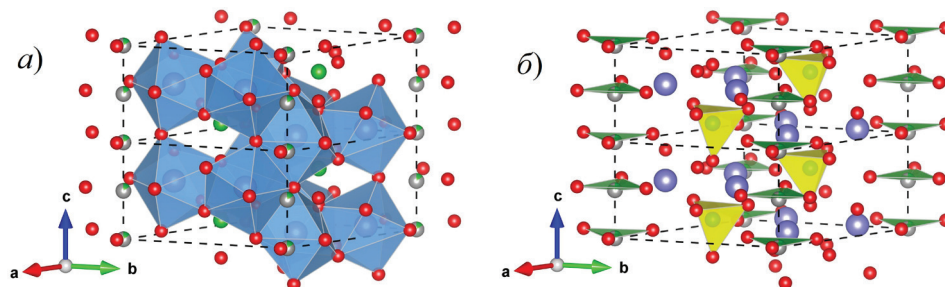


Рис. 3. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі селенідів  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1,25-x}\text{Se}_7$  ( $x = 0,10; 0,15$ ); а)  $[\text{Pr Se}_1 4\text{Se}_2 3\text{Se}_3]$ , б)  $[\text{M 3Se}_2]$  і  $[\text{Ge Se}_1 3\text{Se}_3]$ .

Fig. 3. The unit cell and coordination polyhedra in the structure of  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1,25-x}\text{Se}_7$  ( $x = 0,10; 0,15$ ) selenides; а)  $[\text{Pr Se}_1 4\text{Se}_2 3\text{Se}_3]$ , б)  $[\text{M 3Se}_2]$  and  $[\text{Ge Se}_1 3\text{Se}_3]$ .

Таблиця 4

Параметри поліедрів  $[\text{Pr 8S}]$  і  $[\text{Ge 4S}]$  у структурах  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$

Table 4

Parameters of polyhedra  $[\text{Pr 8S}]$  and  $[\text{Ge 4S}]$  in the structures

$\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$  and  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$

| Параметр                                          | $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ | $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$ |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| $[\text{Pr Se}_1 4\text{Se}_2 3\text{Se}_3]$      |                                                          |                                                          |
| $\delta(\text{Pr} - \text{Se})$ , нм              | 0,2991–0,3184                                            | 0,2992–0,3204                                            |
| $\delta(\text{Pr} - \text{Se})_{\text{ср.}}$ , нм | 0,3089                                                   | 0,30950                                                  |
| Індекс спотворення                                | 0,02075                                                  | 0,02255                                                  |
| $V$ , нм <sup>3</sup>                             | 5,1320                                                   | 5,15389                                                  |
| КЧ / КЧ <sub>сф</sub>                             | 8 / 7,81                                                 | 8 / 7,82                                                 |
| $[\text{Ge Se}_1 3\text{Se}_3]$                   |                                                          |                                                          |
| $\delta(\text{Ge} - \text{Se}_3)$ , нм            | 0,2374                                                   | 0,2355                                                   |
| $\delta(\text{Ge} - \text{Se}_1)$ , нм            | 0,2349                                                   | 0,2313                                                   |
| $\delta(\text{Ge} - \text{Se})_{\text{ср.}}$ , нм | 0,23676                                                  | 0,23447                                                  |
| Індекс спотворення                                | 0,00386                                                  | 0,00687                                                  |
| $\Delta\delta(\text{Ge} - \text{Se})$ , %         | 1,05                                                     | 1,74                                                     |
| $\text{Se}_1 - \text{Ge} - \text{Se}_3$ , (°)     | 112,40                                                   | 113,24                                                   |
| $\text{Se}_3 - \text{Ge} - \text{Se}_3$ , (°)     | 106,42                                                   | 105,55                                                   |
| $V_{\text{тегр.}}$ , нм <sup>3</sup>              | 0,67862                                                  | 0,65692                                                  |

$$\delta(\text{Pr} - \text{Se})_{\text{ср.}} = 0,125 * \Sigma \delta(\text{Pr} - \text{Se});$$

$$\delta(\text{Ge} - \text{Se})_{\text{ср.}} = 0,25 * (3 * \delta(\text{Ge} - \text{Se}_3) + \delta(\text{Ge} - \text{Se}_1));$$

$$\Delta\delta(\text{Ge} - \text{Se}) = ((d(\text{Ge} - \text{Se}_3) - d(\text{Ge} - \text{Se}_1)) / d(\text{Ge} - \text{Se}_3)) * 100.$$

Атоми статистичних сумішей M1 (0,15 Ge + 0,40 Ag) та M2 (0,10 Ge + 0,60 Ag) локалізовані всередині октаєдрів. Оскільки вони знаходяться поблизу від однієї із граней октаєдра, то реальними координаційними многогранниками для статистичних сумішей M1 та M2 можна вважати моноєдри (трикутники) (рисунк 4).

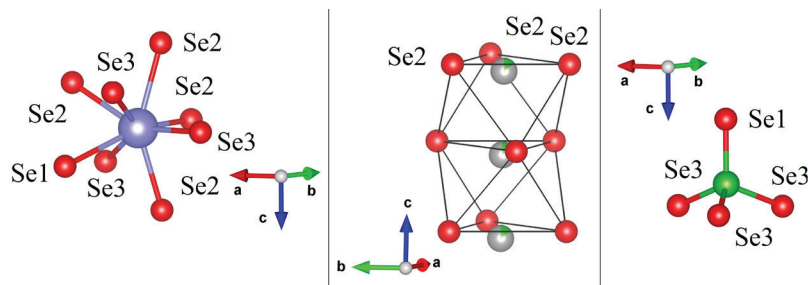


Рис. 4. Координаційне оточення у структурі полієдрів  $[\text{Pr Se}_14\text{Se}_23\text{Se}_3]$ ,  $[\text{Ge Se}_13\text{Se}_3]$  і  $[\text{M 3Se}_2]$ .

Fig. 4. The coordination surround in the structure of  $[\text{Pr Se}_14\text{Se}_23\text{Se}_3]$ ,  $[\text{Ge Se}_13\text{Se}_3]$  and  $[\text{M 3Se}_2]$  polyhedra.

У структурах селенідів  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$  (рис. 3) атоми Ge, що локалізовані в ПСТ  $2b$ , разом із атомами селену формують тетраєдри  $[\text{Ge 4Se}]$ . Ці тетраєдри орієнтовані в напрямку осі  $c$  та ізольовані один від одного. Незначний індекс спотворення (0,00687 (розрахований за довжинами зв'язків)) тетраєдрів  $[\text{Ge 4Se}]$  свідчить про їх високу симетричність ( $K\chi_{\text{ef}} = 3,99$ ).

## ВИСНОВКИ

Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру нових германійвмісних селенідів  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$  і  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$  на основі празеодиму. За результатами проведених досліджень встановлено, що ці селеніди кристалізуються у гексагональній сингонії (СТ  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ ; ПГ  $P6_3$ ; СП  $hP24$ ) з параметрами елементарних комірок:  $a = 1,06466(4)$  і  $c = 0,60552(3)$  нм (для  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,40}\text{Ge}_{1,15}\text{Se}_7$ ) та  $a = 1,06556(2)$  і  $c = 0,60583(2)$  нм (для  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0,60}\text{Ge}_{1,10}\text{Se}_7$ ).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Smitiukh O. V., Marchuk O. V., Fedorchuk A. O., Grebenyuk A. G. Crystal structure of  $\text{R}_3\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$  ( $\text{R} = 1,5 \text{ Y} + 1,5 \text{ La}$ ) // J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 765. – P. 731–735. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.025>
2. Melnychuk Kh., Marchuk O., Daszkiewicz M., Gulay L. Crystal structure of novel  $\text{R}_3\text{Fe}(\text{Co}, \text{Ni})_{0,5}\text{SnS}_7$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  and  $\text{Ho}$ ) compounds // Struct. Chem. – 2020. – Vol. 31, N5. – P.1945–1957. <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01558-0>
3. Kaczorowski D., Melnychuk Kh.O., Marchuk O. V., Gulay L. D., Daszkiewicz M. Crystal structure and magnetic properties of novel  $\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr})\text{R}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $\text{R}' = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}$  and  $\text{Er}$ ) compounds // J. Solid State Chem. – 2020. – Vol. 290. – P. 121565. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121565>
4. Marchuk O. V., Smitiukh O. V., Prots Yu., Fedorchuk A. O. Crystal structure of chalcogenides  $\text{R}'_x\text{R}''_y\text{R}'''_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $\text{R}' = \text{La}, \text{R}'' = \text{Tb}, \text{R}''' = \text{Er}$ ) // Phys. Chem. Solid State. – 2021. – Vol. 22, N4. – P. 681–689. <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.681-689>

5. Руда І. П., Марчук О. В., Гулай Л. Д., Олексюк І. Д. Кристалічна структура сполук  $R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$  ( $R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ ) // Вісник ВДУ, серія "Хімічні науки". – 2007. – № 13. – С. 7–12.
6. Блашко Н. М., Марчук О. В., Федорчук А. О., Олексюк І. Д. Кристалічна структура сполук  $Ce_3Ag_{0,45}Ga_{1,52}S_7$  та  $Pr_3Ag_{0,45}Ga_{1,52}S_7$  // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія". – 2017. – № 1(37). – С. 24–27.
7. Blashko N. M., Smityukh O. V., Marchuk O. V. The crystal structure of  $La_3Pb_{0,1}Ga_{1,6}S_7$  and  $Pr_3Pb_{0,1}Ga_{1,6}S_7$  compounds // J. Phys. Chem. Solid State. – 2022. – Vol. 23, N1. – P. 96–100. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.96-100>.
8. Eliseev A. A., Kuzmichyeva G. M. Handbook on the physics and chemistry of rare earths // Elsevier Science Publishers B. – 1990. – Vol. 13, N89. – P. 191–281.
9. Lytovchenko V. G., Strikha M. V. 100 years of semiconductor science. The Ukrainian contribution // Europhys. News. – 2014. – Vol. 45, N1. – P. 15–18. <https://doi.org/10.1051/epn/2014101>.
10. Grin Y., Akselrud L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. – 2014. – Vol. 47, N2. – P. 803–805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>.
11. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Cryst. – 2011. – Vol. 44, N6. – P. 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
12. Daszkiewicz M., Strok O. M., Gulay L. D., Kaczorowski D. Crystal structure of  $R_3Ge_{1+x}Se_7$  ( $R = La, Ce, Pr, Sm, Gd$  and  $Tb$ ,  $x = 0.43-0.49$ ) and magnetic properties of  $Ce_3Ge_{1,47}Se_7$  // J. Alloys. Compd. – 2010. – Vol. 508. – P. 258–261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.097>.
13. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type  $La_3CuSiS_7$  // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1972. – Vol. 6. – P. 2207–2209.
14. Guittard M., Julien-Pouzol M. Les composés hexagonaux de type  $La_3CuSiS_7$  // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1970. – Vol. 7. – P. 2467–2469.

Стаття надійшла до редакції 21.09.2022

#### N. M. Blashko<sup>1</sup>, O. V. Marchuk<sup>1</sup>, O. V. Smityukh<sup>1</sup>, A. O. Fedorchuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry and Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, Voli Ave 13, 43025 Lutsk, Ukraine

<sup>2</sup> Department of Inorganic and Organic Chemistry, Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, 50 Pekarska St., 79010 Lviv, Ukraine

E-mail: [Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua](mailto:Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua)

#### CRYSTAL STRUCTURE OF THE $Pr_3Ag_xGe_{1,25-x}Se_7$ ( $x = 0,10; 0,15$ )

The samples of composition  $Pr_3Ag_xGe_{1,25-x}Se_7$  ( $x = 0,10; 0,15$ ), weighing one gram, obtained by sintering elementary components in vacuumed quartz containers at a maximum temperature of 1150 °C.

The diffraction patterns for X-ray phase analysis were recorded at a DRON-13 diffractometer for 2θ range of 10–100 ° (CuKα radiation, scan step 0,02 °, 20 s exposure in each point). For data processing and the determination of the crystal structure used WinCSD software package. Visualization of the crystal structure, stacking and coordination polyhedra was performed using VESTA program.

The crystal structure of the quaternary compound  $Pr_3Ag_{0,40}Ge_{1,15}Se_7$  ( $a = 1,06466(4)$  nm,  $c = 0,60552(3)$  nm,  $R_f = 0,0511$ ,  $R_p = 0,2455$ ) and  $Pr_3Ag_{0,60}Ge_{1,10}Se_7$  ( $a = 1,06556(2)$  nm,  $c = 0,60583(2)$  nm,  $R_f = 0,0618$ ,  $R_p = 0,2068$ ) was investigated by powder X-ray method. The structure of the compound belongs to the  $La_3CuSiS_7$  structural type (space group  $P6_3$ , Pearson code  $hP24$ ,  $a = 1,028$  nm,  $c = 0,575$  nm).

In this structure, the Pr atom is located in the 6c site and, together with selenium atoms, form trigonal prisms with two additional atoms [ $PrSe_4Se_3Se_3$ ] (CN = 8). The atoms of the statistical mixture M1 (0,15 Ge + 0,40 Ag) and M2 (0,10 Ge + 0,60 Ag) occupying one site 2a are located in triangles [ $M_3Se_2$ ] (CN = 3). The Ge atoms are localized in site 2b and have a tetrahedral surrounding of Selenium atoms [ $GeSe_3Se_3$ ] (CN = 4). Atoms Se1 (site 2b) and Se3 (site 6c) also have a tetrahedral surrounding. Se2 atoms (site 6c) are surrounded

by five neighbors. Inter-atomic distances are consistent with the sum of the respective ionic radii. Germanium-containing  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.40}\text{Ge}_{1.15}\text{Se}_7$  and  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.60}\text{Ge}_{1.10}\text{Se}_7$  selenides based on praseodymium are promising chalcogenide phases on the basis of which materials for nonlinear optics can be created.

**Keywords:** rare earth metals, chalcogenides, crystal structure, X-ray powder diffraction method.

## REFERENCES

1. Smitiukh O. V., Marchuk O. V., Fedorchuk A. O., Grebenyuk A. G. *Crystal structure of  $\text{R}_3\text{Si}_{1.75}\text{Se}_7$  ( $\text{R} = \text{I}, 5 \text{ Y} + \text{I}, 5 \text{ La}$ )*. J. Alloys Compd., 2018, vol. 765, pp. 731–735. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.025>
2. Melnychuk Kh., Marchuk O., Daszkiewicz M., Gulay L. *Crystal structure of novel  $\text{R}_3\text{Fe}(\text{Co}, \text{Ni})_{0.5}\text{SnS}_7$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  and  $\text{Ho}$ ) compounds*. Struct. Chem., 2020, vol. 31, no 5, pp. 1945–1957. <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01558-0>
3. Kaczorowski D., Melnychuk Kh.O., Marchuk O.V., Gulay L.D., Daszkiewicz M. *Crystal structure and magnetic properties of novel  $\text{La}(\text{Ce}, \text{Pr})\text{R}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $\text{R}' = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}$  and  $\text{Er}$ ) compounds*. J. Solid State Chem., 2020, vol. 290, p. 121565. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121565>
4. Marchuk O. V., Smitiukh O. V., Prots Yu., Fedorchuk A. O. *Crystal structure of chalcogenides  $\text{R}'_x\text{R}''_y\text{R}'''_z\text{PbSi}_2\text{S}_8$  ( $\text{R}' = \text{La}, \text{R}'' = \text{Tb}, \text{R}''' = \text{Er}$ )*. Phys. Chem. Solid State., 2021, vol. 22, no 4, pp. 681–689. <https://doi.org/10.15330/pss.22.4.681-689>
5. Ruda I. P., Marchuk O. V., Gulay L. D., Oleksyuk I. D. *Krystalichna struktura spolk  $\text{R}_{1.32}\text{Pb}_{1.68}\text{Ge}_{1.67}\text{Se}_7$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  i  $\text{Ho}$ )*. Visnyk VDU, seria "Khimichni nauky", 2007, no 13, pp. 7–12. (in Ukrainian)
6. Blashko N. M., Marchuk O. V., Fedorchuk A. O., Oleksyuk I. D. *Krystalichna struktura spolk  $\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$  ta  $\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.45}\text{Ga}_{1.52}\text{S}_7$* . Naukovyi visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Seriya "Khimiiia", 2017, no 1(37), pp. 24–27. (in Ukrainian)
7. Blashko N. M., Smitiukh O. V., Marchuk O. V. *The crystal structure of  $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$  and  $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$  compounds*. J. Phys. Chem. Solid State., 2022, vol. 23, no 1.– pp. 96–100. <https://doi.org/10.15330/pss.23.1.96-100>
8. Eliseev A. A., Kuzmichyeva G. M. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier Science Publishers B., 1990, vol. 13, no 89, pp. 191–281.
9. Lytovchenko V. G., Strikha M. V. *100 years of semiconductor science. The Ukrainian contribution*. Europhys. News., 2014, vol. 45, no 1, pp. 15–18. <https://doi.org/10.1051/epn/2014101> (in Ukrainian)
10. Grin Y., Akselrud L. *WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4)*. J. Appl. Cryst., 2014, vol. 47, no 2, pp. 803–805. <https://doi.org/10.1107/s1600576714001058>
11. Momma K., Izumi F. *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. J. Appl. Cryst., 2011, vol. 44, no 6, pp. 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
12. Daszkiewicz M., Strok O. M., Gulay L. D., Kaczorowski D. *Crystal structure of  $\text{R}_3\text{Ge}_{1+x}\text{Se}_7$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$  and  $\text{Tb}$ ,  $x = 0, 43-0, 49$ ) and magnetic properties of  $\text{Ce}_3\text{Ge}_{1.47}\text{Se}_7$* . J. Alloys. Compd., 2010, vol. 508, pp. 258–261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.097>
13. Guittard M., Julien-Pouzol M. *Les composés hexagonaux de type  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$* . Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, vol. 6, pp. 2207–2209.
14. Guittard M., Julien-Pouzol M. *Les composés hexagonaux de type  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$* . Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, vol. 7, pp. 2467–2469.

УДК: 543.054:543.3:543.48

**Д. В. Снігур, В. В. Шаповаленко, О. М. Жуковецька, О. М. Гузенко,  
Т. М. Щербакова**Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com**ВЗАЄМОДІЯ ГАФНІЮ(IV) З СОЛЯМИ 6,7-ДИГІДРОКСИ-  
4-КАРБОКСИЛ-2-ФЕНІЛБЕНЗОПІРИЛІО В БІНАРНИХ  
СИСТЕМАХ ТА В ПРИСУТНОСТІ КАТІОННИХ  
ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН**

В даній роботі вивчено особливості комплексоутворення Гафнію(IV) з солями (хлоридом, бромідом, перхлоратом) 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію (КДХ) у подвійних системах та у присутності катіонних поверхнево-активних речовин (кПАР). Із застосуванням класичних спектрофотометричних методів встановлено, що у подвійних системах утворюється один комплекс із стехіометрією  $\text{Hf(IV)} : \text{КДХ} = 1:2$  при  $\text{pH} = 2,5$ . Для комплексу  $\text{Hf(IV)}$  з КДХ розраховано молярний коефіцієнт світлопоглинання, який складає  $3,9 \cdot 10^4$ . Показано, що в присутності кПАР хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметиламонію утворюються комплекси із молярним співвідношенням компонентів  $\text{Hf(IV)} : \text{КДХ} : \text{кПАР} = 1:2:2$ . Показано, що забарвлення розвивається впродовж 10–15 хв, а світлопоглинання розчинів залишається сталим щонайменше 2 години. Встановлено, що природа аніона-протийона, який входить до складу реагенту, суттєво не впливає на хіміко-аналітичні характеристики аналітичної форми. Показано, що в присутності катіонних поверхнево-активних речовин відбувається зсув оптимального  $\text{pH}$  комплексоутворення в більш кислу область. До того ж, введення катіонних поверхнево-активних речовин призводить до батохромного зсуву смуги поглинання на 10–15 нм та збільшення молярного коефіцієнту світлопоглинання до  $5,8 \cdot 10^4$  та  $6,4 \cdot 10^4$  при використанні хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметиламонію відповідно. Зазначено, що знайдені аналітичні форми можуть бути покладені в основу розробки комбінованих спектроскопічних методик визначення слідових кількостей Гафнію(IV).

**Ключові слова:** спектрофотометрія, солі 6,7-дигідрокси-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію, комплексоутворення, Гафній(IV), поверхнево-активні речовини.

Винятково важлива роль у хімічному аналізі належить органічним реагентам, оскільки вони мають широкий спектр можливостей, завдяки чому застосовуються як для визначення іонів металів, так і для їх концентрування або розділення. Особливе місце органічні реагенти займають у методах молекулярної спектроскопії при створенні прямих і комбінованих методик визначення слідових кількостей аналітів після їх попереднього концентрування. Пошук нових реагентів, моделювання їх властивостей та цілеспрямований синтез із можливою подальшою модифікацією залишається важливим завданням [1]. На нашу думку, уваги заслуговують 2,4-заміщені похідні солей 6,7-дигідроксибензопірилію, які у практиці хімічного аналізу використовуються як реагенти для спектрофотометричного визначення іонів ряду полівалентних металів [2]. Серед відомих похідних 6,7-дигідроксибензопірилію найбільш чутливими аналітичними реагентами є солі 6,7-дигідроксо-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідроксо-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію (КДХ), а використання останнього відкриває шляхи підвищення чутливості та селектив-

ності за рахунок взаємодії карбоксильної групи реагенту та його комплексів з катіонними поверхнево-активними речовинами (**кПАР**).

Представлена робота є продовженням наших попередніх досліджень в напрямку синтезу, вивченню фізико-хімічних властивостей та хіміко-аналітичних характеристик реагентів даного класу [3–5]. Мета даної роботи полягає в дослідженні та оптимізації умов взаємодії Гафнію(IV) з солями (хлоридом, бромідом, перхлоратом) 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-карбоксилбензопірилію в присутності катіонних ПАР, визначенні хіміко-аналітичних характеристик комплексів.

### РЕАКТИВИ ТА АПАРАТУРА

Спектри світлопоглинання в інтервалі довжин хвиль 380÷780 нм реєстрували на спектрофотометрах Specord UV VIS та СФ-56 в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1, 2 та 3 см. Для вимірювання рН розчинів використовували скляний електрод ЕСЛ-63–07 в парі з хлорид-срібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ на іонімірі І-160, який попередньо було відградуйовано за стандартними рН-буферними розчинами.

Реагент КДХ, подібно до інших похідних 6,7-дигідроксибензопірилію [6, 7], синтезували шляхом конденсації пірогалолу А з бензоїлпіровиноградною кислотою в оцтовокислому середовищі в присутності перхлоратної кислоти. Для одержання броміду та хлориду КДХ синтез проводили в присутності бромідної кислоти або пропускаючи струм сухого хлороводню відповідно. Вихідний розчин реагенту КДХ з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л готували розчиненням точної наважки реактиву в етанолі. Стандартний 0,01 моль/л розчин Нf(IV) готували з  $\text{HfO}_2$  згідно рекомендацій [8]. Вихідні  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчини кПАР хлориду цетилпіридинію (**ЦПСІ**) та броміду цетилтриметиламонію (**ЦТАБ**) готували розчиненням їх точних наважок у дистильованій воді, а розчини з меншими концентраціями – розведенням вихідних безпосередньо перед роботою. Для створення необхідного рН використовували розчини мінеральних (сульфатна, хлоридна, нітратна) кислот та натрій гідроксиду, а також універсальний буферний розчин. Всі використані у роботі реактиви мали кваліфікацію не нижче «х.ч.».

Для оптимізації умов проведення реакції комплексоутворення водні розчини Нf(IV) та етанольні розчини КДХ з концентрацією в інтервалі  $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л змішували у різних мольних співвідношеннях, варіюючи рН в діапазоні  $1 \div 8$ . Для стабілізації комплексу до розчинів вводили по 2 мл 1% розчину полівінілового спирту. Для дослідження впливу кПАР на умови утворення та хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії Нf(IV) з КДХ у досліджуваних системах варіювали їх вміст в інтервалі концентрацій  $1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Стехіометрію продуктів взаємодії в подвійних та потрійних системах, молярні коефіцієнти світлопоглинання та відповідні константи стійкості визначали класичними спектрофотометричними методами [9].

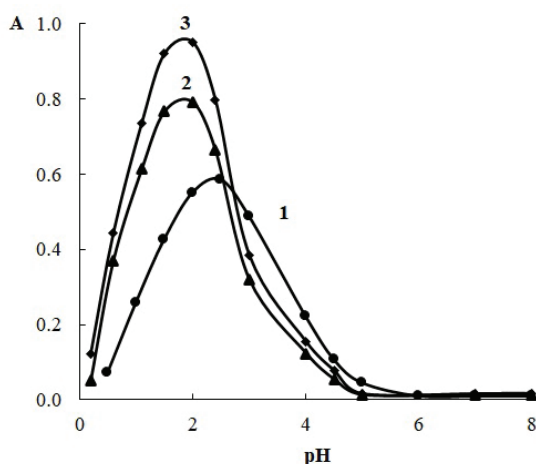
### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відомо [2, 3], що в кислому середовищі (рН 2,5) реагент КДХ характеризується смоугою поглинання з максимумом при 440 нм. Взаємодія КДХ з Нf(IV) супрово-



джується батохромним зсувом до 505 нм при рН 2,5. При введенні в систему кПАР (ЦПСІ, ЦТАБ) спостерігаються незначні батохромні зсуви смуги поглинання КДХ на 10–15 нм та гіперхромні ефекти. Комплекси, які утворюються в потрійних системах, характеризуються максимумами поглинання при 520 та 525 нм у випадку використання ЦПСІ та ЦТАБ відповідно. Необхідно зазначити, що природа аніонапротийона реагенту КДХ суттєво не впливає на хіміко-аналітичні характеристики аналітичної форми, тому нижче будуть наведені результати, які одержані при використанні перхлоратної солі.

Вплив кислотності середовища на комплексоутворення в подвійних «Hf(IV)-КДХ» та потрійних «Hf(IV)-КДХ-кПАР» системах наведено на рис. 1.



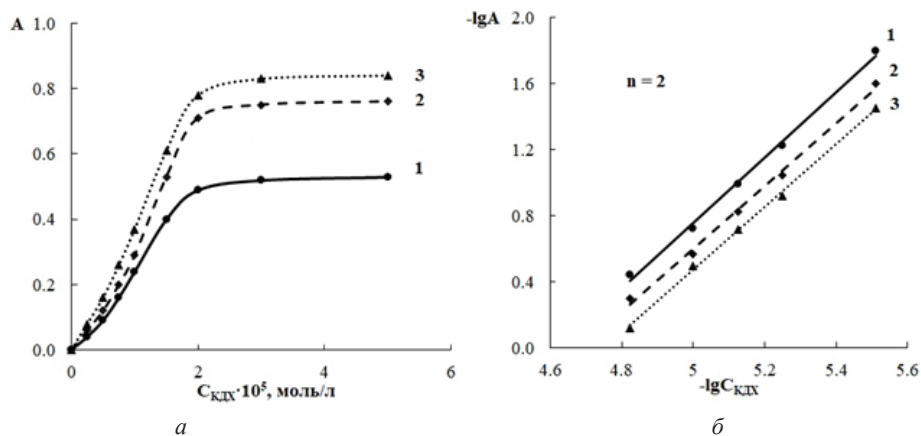
**Рис. 1.** Вплив кислотності середовища на взаємодію Hf(IV) з КДХ в подвійних системах (1 –  $\lambda = 505$  нм) та потрійних системах (2 –  $\lambda = 520$  нм, ЦПСІ; 3 –  $\lambda = 525$  нм, ЦТАБ);  $l = 1$  см;  $C_{\text{Hf(IV)}} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_{\text{КДХ}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $C_{\text{кПАР}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

**Fig. 1.** Influence of medium acidity on the interaction of Hf(IV) with reagent in binary systems (1 –  $\lambda = 505$  nm) and ternary systems (2 –  $\lambda = 520$  nm, CPICl; 3 –  $\lambda = 525$  nm, CTAB);  $C_{\text{Hf(IV)}} = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/L;  $C_{\text{R}} = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/L;  $C_{\text{Surf}} = 2 \cdot 10^{-4}$  mol/L;  $l = 1$  cm.

З рис. 1 видно, що у водних розчинах Hf(IV) утворює з КДХ один комплекс, максимальний вихід якого спостерігається при рН 2,5. В присутності кПАР відбувається зміщення оптимального рН комплексоутворення в більш кислу область.

Склад комплексів Hf(IV) з КДХ у подвійних та потрійних системах визначали в оптимальних умовах їх утворення класичними спектрофотометричними методами: молярних відношень та Бенета-Френча (рис. 2).

Аналіз даних (рис. 2а, крива 1) дозволяє стверджувати, що в досліджуваній бінарній системі при рН 2,5 утворюється комплекс із молярним співвідношенням Hf(IV): КДХ 1:2. В потрійних системах (рис. 2а, криві 2, 3) молярне співвідношення Hf(IV): КДХ не змінюється. Опрацювання експериментальних даних методом Бенета-Френча (рис. 2б) підтверджує входження до складу комплексу 2 молекул



**Рис. 2.** Визначення складу комплексів в досліджуваних системах методом молярних відношень (а) та методом Бента-Френча (б): Hf(IV)-КДХ (1); Hf(IV)-КДХ-ЦПСІ (2); Hf(IV)-КДХ-ЦТАБ (3); рН 2,5 (1) та рН 2,0 (2, 3);  $C_{Hf(IV)} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_{KDX} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $C_{кПАР} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $l = 1$  см.

**Fig. 2.** Determination of the complexes composition in studied systems via molar ratios (a) and Bent-French (b) methods: Hf(IV)-R (1); Hf(IV)-R-CPCl (2); Hf(IV)-R-CTAB (3); pH 2,5 (1) and pH 2,0 (2, 3);  $C_{Hf(IV)} = 1 \cdot 10^{-5}$  mol/L;  $C_R = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/L;  $C_{Surf} = 2 \cdot 10^{-4}$  mol/L;  $l = 1$  cm.

КДХ. Із залученням методу молярних відношень встановлено, що до складу потрійного комплексу входять по два катіони кПАР, як у випадку ЦПСІ, так і випадку ЦТАБ, оскільки єдиним можливим центром взаємодії, як КДХ, так і гафнієвого комплексу з кПАР, є карбоксильні групи. Для встановлення іонної форми комплексоутворювача використовували метод Назаренко [10], який дозволяє врахувати константи мономерного гідролізу іону металу та дисоціацію функціональних груп реагенту. Встановлено, що координуючою частинкою є катіон  $Hf(OH)_2^{2+}$ , а КДХ входить до складу комплексу у формі ангідрооснови, оскільки при комплексоутворенні виділяється тільки два протони.

Хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм на основі комплексів Hf(IV) з перхлоратом КДХ та кПАР узагальнено в таблиці.

Таблиця

Хіміко-аналітичні характеристики комплексів Hf(IV) з КДХ та кПАР

Table

The analytical characteristics of complexes of Hf(IV) with reagent and cationic surfactants

| Система         | Hf(IV): КДХ: кПАР | pH  | $\lambda_{\max}$ , нм | $\varepsilon \cdot 10^{-4}$ |
|-----------------|-------------------|-----|-----------------------|-----------------------------|
| Hf(IV)-КДХ      | 1:2               | 2,5 | 505                   | 3,9                         |
| Hf(IV)-КДХ-ЦПСІ | 1:2:2             | 2,0 | 520                   | 5,8                         |
| Hf(IV)-КДХ-ЦТАБ | 1:2:2             | 2,0 | 525                   | 6,4                         |



З таблиці видно, що при переході від подвійної до потрійних систем спостерігається зміщення оптимального рН комплексоутворення в більш-кислу область та збільшення молярного коефіцієнту світлопоглинання в  $\sim 1,5$  рази, що узгоджується з загальними уявленнями про вплив кПАР на умови утворення комплексів [11]. Аналізуючи дані, які наведено в таблиці, можна дійти висновку, що в якості аналітичних форм найбільш доцільно розглядати потрійні комплекси  $\text{Hf(IV)}$ -КДХ-кПАР (ЦПСІ або ЦТАБ), які утворюється при рН 2,0.

Таким чином, в результаті даної роботи вивчені особливості комплексоутворення  $\text{Hf(IV)}$  з солями (хлоридом, бромідом, перхлоратом) 6,7-дигіроксид-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію у подвійних системах та у присутності катіонних поверхнево-активних речовин. Встановлено, що у подвійній системі при рН 2,5 утворюються комплекс із стехіометрією 1:2. Показано, що в присутності хлориду цетилпіридинію або броміду цетилтриметриламонію утворюються комплекси із молярним співвідношенням  $\text{Hf(IV)} : \text{КДХ} : \text{кПАР} = 1:2:2$ . Зазначено, що знайдені аналітичні форми можуть бути покладені в основу розробки комбінованих спектроскопічних методик визначення слідових кількостей Гафнію(IV).

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Саввин С.Б., Штыков С.Н., Михайлова А.В. Органические реагенты в спектрофотометрических методах анализа // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 4. – С. 380–389. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH001189>
2. Чеботарьев О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., Барбалат Д. О. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). // Вісник ОНУ. Хімія. – 2021. – Т. 26, № 2(78). – С. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
3. Снігур Д.В., Барбалат Д.О., Жуковецька О.М., Гузенко О.М., Щербакова Т.М., Чеботарьев О.М. Спектрофотометричне визначення Вісмуту(III) з перхлоратом 6,7-дигідроксид-4-карбоксил-2-фенілбензопірилію // Вісник ОНУ. Хімія. – 2022. – Т. 27, № 1(81). – С. 61–72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255832](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255832)
4. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Barbalat D.A., Bevziuk K.V. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) // Microchem. J. – 2018. – Vol. 142. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
5. Snigur D.V., Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Synievyd A., Bevziuk K.V. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination // Chem. Pap. – 2021. – Vol. 75. – P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
6. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies // Tetrahedron. – 2020. – Vol. 76. – P. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
7. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts // Russ. J. Gen. Chem. – 2020. – Vol. 90, N4. – P. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
8. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. М.: Химия, 1985. – 432 с.
9. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М.: Металлургия, 1977. – 400 с.
10. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. – М.: Наука, 1973. – 182 с.
11. Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. – 251 с.

Стаття надійшла до редакції 27.07.2022

D. V. Snigur, V. V. Shapovalenko, O. M. Zhukovetska, O. M. Guzenko,  
T. M. Shcherbakova

Odessa I. I. Mechnikov National University,  
Dvoryanska street, 2, Odessa, Ukraine, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

## INTERACTION OF HAFNIUM(IV) WITH 6,7-DIHYDROXY-4-CARBOXYL-2-PHENYLBENZOPYRYLLIUM SALTS IN BINARY SYSTEMS AND IN THE PRESENCE OF CATIONIC SURFACTANTS

In the current study, the peculiarities of the complexation of Hafnium(IV) with 6,7-dihydroxy-4-carboxyl-2-phenylbenzopyrylium salts (CDC) in binary systems and in the presence of cationic surfactants (Surf) were studied. The CDC was synthesized by condensation of pyrogallol A with benzoylpyruvic acid in an acetic acid medium in the presence of perchloric acid. To obtain KDC bromide and chloride, the synthesis was carried out in the presence of bromide acid or by sparging of dry hydrogen chloride, respectively. Using classical spectrophotometric methods of molar ratios and Bent-French, it was found that at pH 2.5 in binary system one complex with stoichiometry Hf(IV): CDC 1:2 was formed. Molar absorptivity coefficient was calculated for Hf(IV) complex with CDC and it was equal  $3,9 \cdot 10^4$ . It was shown that in the presence of cetylpyridinium chloride or cetyltrimethylammonium bromide complexes with a molar ratio of Hf(IV): CDC: Surf = 1:2:2 were formed. It is noted that the complexes were formed within 10–15 minutes, and the absorbance of the solutions remains constant for at least 2 hours. It was established that the nature of the anion, which is part of the reagent, does not significantly affect the characteristics of the analytical form. It is shown that in the presence of cationic surfactants, the optimal pH of complex formation shifts to a more acidic region. In addition, the introduction of cationic surfactants leads to a bathochromic shift of the absorption band by 10–15 nm and an increase in the molar absorptivity to  $5,8 \cdot 10^4$  and  $6,4 \cdot 10^4$  when cetylpyridinium chloride or cetyltrimethylammonium bromide were used respectively. It is noted that the found analytical forms can be used as a basis for the development of combined spectroscopic methods for determining trace amounts of Hafnium(IV).

**Key words:** spectrophotometry, 6,7-dihydroxy-4-carboxyl-2-phenylbenzopyrylium salts, complexation, Hafnium(IV), surfactants.

## REFERENCES

1. Savvin S.B., Mikhailova A.V., Shtykov S.N. *Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis*. Russ. Chem. Rev., 2006, vol. 75, no 4, pp. 341–349. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH001189>
2. Chebotarev O. M., Toporov S. V., Snigur D. V., Barbalat D. O. *Pohidni 6,7- ta 7,8-dygidroksybenzopiryliju: syntez, vlastyvoli ta analitychne zastosuvannja (ogljad)*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2021, vol. 26, no 2(78), pp. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829). (in Ukrainian).
3. Snigur D.V., Barbalat D.O., Zhukovetska O.M., Guzenko O.M., Shcherbakova T.M., Chebotarev O.M. *Spektrofotometrychne vyznachennja Vismutu(III) z perhloratom 6,7-dygidroksy-4-karboksyl-2-fenilbenzopiryliju*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 1(81), pp. 61–72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255832](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255832). (in Ukrainian).
4. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Dubovy V.P., Barbalat D.A., Bevziuk K.V. *Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI)*. Microchem. J. 2018, vol. 142. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
5. Snigur D.V., Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Synievyd A., Bevziuk K.V. *A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination*. Chem. Pap. 2021, vol. 75, pp. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
6. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. *Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies*. Tetrahedron, 2020, vol. 76, no 42, p. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>

7. Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Snigur D.V. *Anion nature influence on spectral and some physico-chemical properties of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium salts*. Russ. J. Gen. Chem., 2020, vol. 90, no 4, pp. 597–601. <https://doi.org/10.1134/S1070363220040064>
8. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance on photometric methods of analysis]. Moscow. Chemistry, 1985, 432 p. (in Russian).
9. Korostelev P.P. *Reaktivy i rastvory v metallurgicheskoy analize*. [Reagents and solutions in metallurgical analysis]. Moscow, Metallurgiya, 1977, 400 p. (in Russian).
10. Nazarenko V.A., Antonovich V.P. *Trioksisifluorony*. [Trioxysifluorones]. Moscow, Nauka, 1973, 182 p. (in Russian).
11. Savin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. *Poverhnostno-aktivnye veshchestva* [Surfactants]. Moscow. Nauka, 1991, 251 p. (in Russian).

УДК 543.4: 544.36:544.34

Р.Є. Хома<sup>1,2\*</sup>, Т.С. Бєньковська<sup>1,2</sup>, Є.Ю. Бугова<sup>2</sup>,  
Л.Т. Осадчий<sup>1</sup>, С.В. Водзінський<sup>1,2</sup>, С.В. Топоров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини  
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

\*e-mail: rek@onu.edu.ua

## КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ $\text{SO}_2 - \text{Am} (\text{KOH}) - \text{ТРОПЕОЛІН ООО} - \text{H}_2\text{O}$ (Am – ЕТАНОЛАМІНИ, МОРФОЛІН)

Здійснено спектрофото- та кольориметричне дослідження протеолітичних рівноваг в системах  $\text{SO}_2 - \text{Am} (\text{KOH}) - \text{Тропеолін ООО} (\text{TrOOO}) - \text{H}_2\text{O}$  (Am – етаноламіни, морфолін) при  $C_{\text{TrOOO}} = 1,12 \times 10^{-4}$  М,  $C_{\text{Am}(\text{KOH})} = 0,1$  М,  $T = 293$  К. Встановлено взаємозв'язок кольориметричних функцій (повної колірної відмінності та питомої колірної відмінності) систем  $\text{SO}_2 - \text{Am} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$  із молярною рефракцією Am, емпіричною функцією  $pK_a - \lg P_{\text{ow}}$ , що об'єднує їх основність та гідрофільність, константами утворення амонієвих сульфатів та гідросульфатів, характеристиками  $pH$ - $(dpH/dpQ_{\text{SO}_2})$ , редокс  $(dE/dpQ_{\text{SO}_2})$  і кондуктометричних ( $\Delta\kappa$ ) кривих титрування водних розчинів Am газоподібним оксидом сірки (IV).

**Ключові слова:** кольориметрія, етаноламіни, морфолін, водні розчини, оксид сірки (IV).

В продовження проведених нами раніше досліджень [1–9] щодо розробки хемосорбентів кислих газів з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності, у даній роботі приведені дані вивчення кислотно-основних властивостей модельних систем  $\text{SO}_2 - \text{KOH} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{SO}_2 - \text{Am} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{TrOOO}$  – тропеолін ООО; Am – діетаноламін (DEA), триетаноламін (TEA), N-метилмоноетаноламін (MMEA) та морфолін (Mf)) при 293 К за допомогою методів pH-метрії, спектрофотометрії та кольориметрії, подібно [8, 9]. Методика проведення експерименту детально описана в [8].

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Отримані дані спектрофотометричного дослідження кислотно-основної взаємодії в системах  $\text{SO}_2 - \text{Am}(\text{KOH}) - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$  наведені на рис. 1–5.

В електронних спектрах поглинання в системах  $\text{SO}_2 - \text{Am} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$  (Am = MMEA та TEA;  $pH \leq 7,5$ ;  $T = 293$  К) присутня виражена ізобестична точка при 415 нм (рис. 3-5), що вказує на наявність динамічної рівноваги між іон-молекулярними формами, подібно системі із моноетаноламіном (MEA) [8]. В області pH від 2 до 8 спостерігається смуга поглинання при 480 ÷ 500 нм (рис. 1 – 5; табл. 1). Крім того проявляється смуга з максимумом при 345 ÷ 375 нм, яка для систем  $\text{HCl} (\text{HClO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4) - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$  не є характерною [8].

DOI: [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3\(83\).268625](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268625)

43

© Р.Є. Хома, Т.С. Бєньковська, Є.Ю. Бугова, Л.Т. Осадчий, С.В. Водзінський,  
С.В. Топоров, 2022

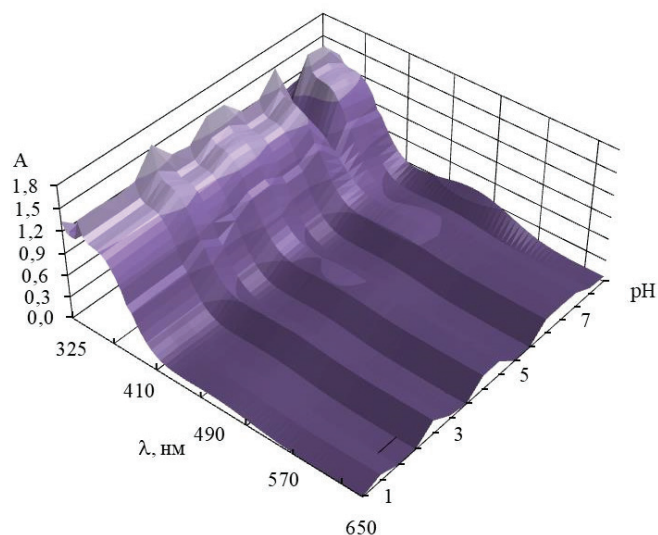


Рис. 1. Залежність спектрів поглинання системи  $\text{SO}_2 - \text{KOH} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$  від pH середовища.  $C_{\text{KOH}} = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

Fig. 1.  $\text{SO}_2 - \text{KOH} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$  system absorption spectra dependence on the pH medium.  $C_{\text{KOH}} = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

Таблиця 1

Положення максимумів у спектрах поглинання систем  
 $\text{SO}_2 - \text{Am}(\text{KOH}) - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$  при 293 K

Table 1

The maximums position in  $\text{SO}_2 - \text{Am}(\text{KOH}) - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$  systems  
absorption spectra at 293 K

| Основа  | I-ий максимум |           | II-ий максимум |           |
|---------|---------------|-----------|----------------|-----------|
|         | l             | pH        | l              | pH        |
| KOH     | 360           | 2,0 ÷ 9,0 | 485            | 2,0 ÷ 8,0 |
| MEA [8] | 370           | 2,0 ÷ 8,5 | 490            | 2,0 ÷ 7,5 |
| DEA     | 360           | 2,0 ÷ 9,5 | 495            | 7,0 ÷ 8,5 |
| TEA     | 345 ÷ 375     | 2,0 ÷ 9,0 | 480 ÷ 500      | 7,5 ÷ 8,5 |
| MMEA    | 345 ÷ 370     | 2,0 ÷ 9,5 | 500            | 9,5       |
| Mf      | 350           | 2,0 ÷ 8,5 | 490            | 2,0 ÷ 9,5 |

За шириною спектра поглинання (рис. 1–5) основи в області  $2,0 \leq \text{pH} \leq 8,0$  можна розташувати в наступний ряд:

$\text{MEA [8]} > \text{Mf} > \text{KOH} > \text{DEA} > \text{TEA} > \text{MMEA}$ .

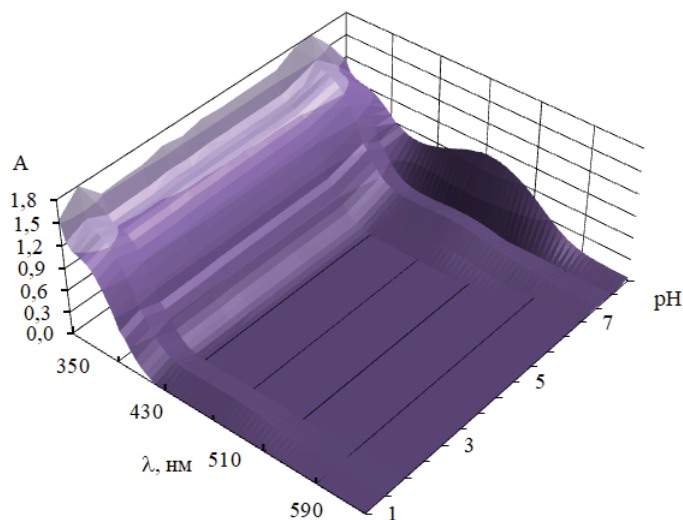


Рис. 2. Залежність спектрів поглинання системи  $\text{SO}_2$  – DEA – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  від pH середовища.  $C_{\text{DEA}} = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

Fig. 2.  $\text{SO}_2$  – DEA – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  system absorption spectra dependence on the pH medium.  $C_{\text{DEA}} = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

Щодо впливу на оптичну густина при 490 нм в області  $5,5 \leq \text{pH} < 9,0$  основи можна розташувати в наступний ряд:

$$\text{KOH} > \text{Mf} \geq \text{MEA} [8] > \text{DEA} \geq \text{TEA}.$$

У більш кислому середовищі ( $\text{pH} < 6,0$ ) для систем із KOH, MEA та Mf оптична густина при 490 нм не залежить від pH і основи:

$$\text{KOH} = \text{MEA} [8] = \text{Mf} > \text{DEA} = \text{TEA}.$$

За значеннями оптичної густини при 360 нм в області  $2,0 \leq \text{pH} < 8,5$  основи можна розташувати в наступний ряд:

$$\text{Mf} > \text{KOH} \geq \text{MEA} [8] \geq \text{DEA} > \text{MMEA} > \text{TEA}.$$

Кольорометричним методом розраховані значення повної колірної відмінності ( $\Delta E_{76}$ ) і питомої колірної відмінності (SCD) в залежності від pH (рис. 6). Згідно з отриманими даними константи кислотно-основної дисоціації в системі  $\text{SO}_2$  – Ам (KOH) – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  істотно залежать від будови і фізико-хімічних властивостей органічної основи та істотно відрізняються від таких у системах  $\text{HCl}$  ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) – MEA – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  [8].

Згідно даним [10–14], при хемосорбції оксиду сірки (IV) водними розчинами етаноламінів утворюються амонієві сульфіти (реакція 1), гідросульфіти та піросульфіти (реакції 2 та 3, відповідно):

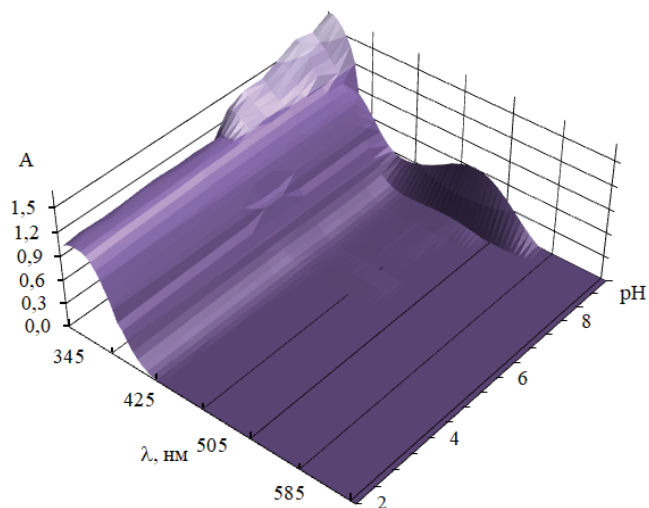


Рис. 3. Залежність спектрів поглинання системи  $\text{SO}_2$  – TEA – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  від pH середовища.  $C_{\text{TEA}} = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

Fig. 3.  $\text{SO}_2$  – TEA – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  system absorption spectra dependence on the pH medium.  $C_{\text{TEA}} = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

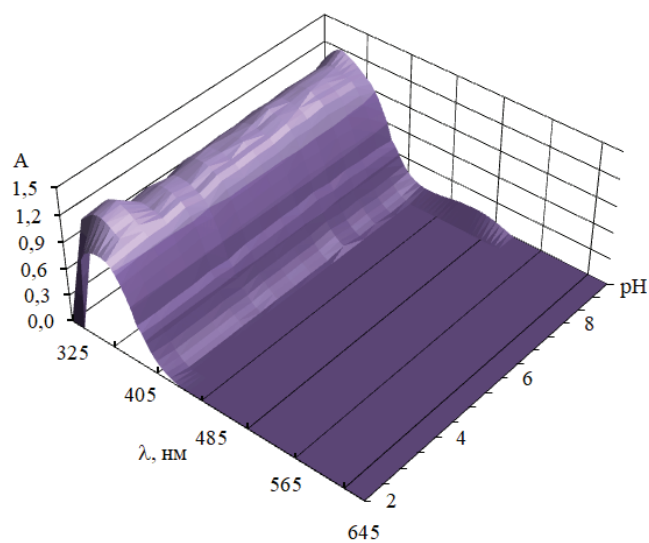


Рис. 4. Залежність спектрів поглинання системи  $\text{SO}_2$  – MMEA – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  від pH середовища.  $C_{\text{MMEA}} = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

Fig. 4.  $\text{SO}_2$  – MMEA – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  system absorption spectra dependence on the pH medium.  $C_{\text{MMEA}} = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .



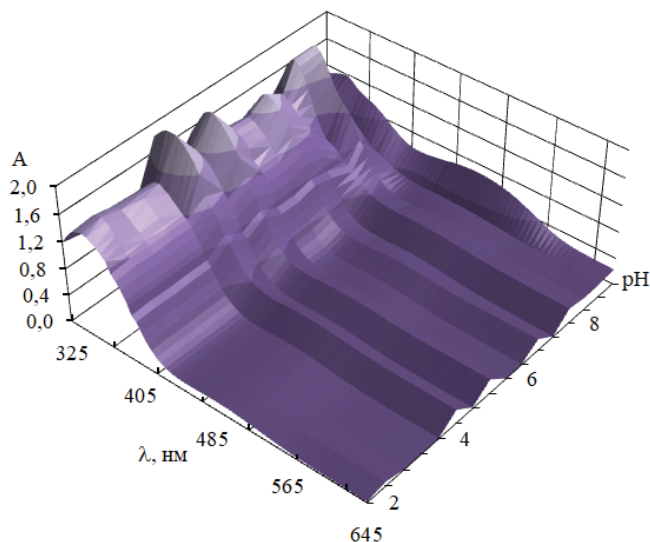
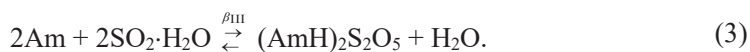
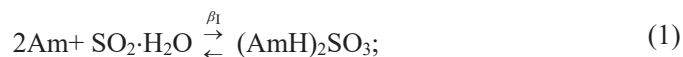


Рис. 5. Залежність спектрів поглинання системи  $\text{SO}_2$  – Mf – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  від pH середовища.  $C_{\text{Mf}} = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .

Fig. 5.  $\text{SO}_2$  – Mf – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  system absorption spectra dependence on the pH medium.  $C_{\text{Mf}} = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .



Раніше нами [12–16] були виявлені взаємозв'язки між відносною стійкістю  $(\text{AmH})_2\text{SO}_3$ ,  $(\text{AmH})\text{HSO}_3$  у водних розчинах та фізико-хімічними властивостями Am, що їх утворюють, а також характеристиками pH-, редокс- та кондуктометричних кривих титрування газоподібним оксидом сірки (IV) водних 0,1 M розчинів Am (табл. 2). При зіставленні даних табл. 2 з результатами кольорометрії (рис. 6) виявлено таке.

В області утворення амонієвих сульфітів ( $\text{pH} = 9,0$ ) [10–15] в ряду етаноламінів TEA – DEA – MEA – MMEA із підвищенням значень емпіричної функції  $(\text{pK}_a - \lg P_{\text{ow}})$ , що об'єднує основність та ліпофільність Am [17], відбувається зміцнення утворених амонієвих сульфітів (значення  $\text{p}\beta_1$ ), що супроводжується зменшенням значень кольорометричної функції  $\Delta E_{76}$ . Вказані залежності описуються рівняннями виду:

$$\Delta E_{76} = 390,59 - 35,19 \cdot (\text{pK}_a - \lg P_{\text{ow}}), \quad R^2 = 0,9105; \quad (4)$$

$$\Delta E_{76} = 296,49 + 14,449 \cdot \text{p}\beta_1, \quad R^2 = 0,9609. \quad (5)$$

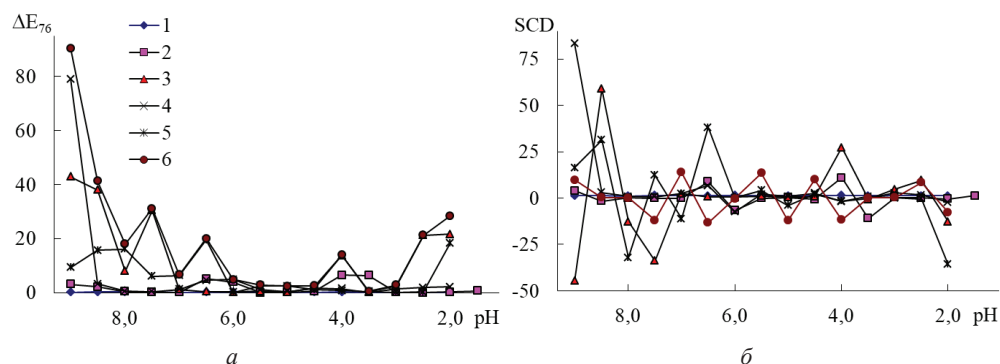


Рис. 6. Залежності величин кольориметричних функцій  $\Delta E_{76}$  (а) та SCD (б) систем  $\text{SO}_2\text{--Am(KOH)--TrOOO--H}_2\text{O}$  від pH середовища: (1); Am: MEA (2) [8], DEA (3), TEA (4), MMEA (5), Mf (6).

Fig. 6.  $\text{SO}_2\text{--Am(KOH)--TrOOO--H}_2\text{O}$  system colorimetric functions  $\Delta E_{76}$  (a) and SCD (b) dependences on the medium pH. KOH (1); Am: MEA (2) [8], DEA (3), TEA (4), MMEA (5), Mf (6).

Морфолін в указані ряди не входить, так як його амонієвий сульфід відрізняється високим ступенем дисоціації [14].

Для систем із MEA, DEA та TEA також спостерігаються взаємозв'язки кольориметричних функцій із характеристиками кондукто- і редоксметричних кривих (рівняння 6 та 7, відповідно) та ліпофільністю (рівняння 6).

$$\Delta E_{76} = -22,183 - 210,52 \cdot \Delta \kappa; \quad R^2 = 0,9999 \quad (6)$$

$$\text{SCD} = 118,74 + 0,2759 \text{dE/dpQ}_{\text{SO}_2}; \quad R^2 = 0,9048 \quad (7)$$

$$\text{SCD} = 375,24 + 289,59 \cdot \lg P_{\text{ow}}; \quad R^2 = 0,9873 \quad (8)$$

Також простежується залежність повної колірної відмінності розчинів MEA, DEA та TEA при pH 8,5 від характеристик диференціальних pH-метричних кривих та молярної рефракції:

$$\Delta E_{76} = -6,5581 + 0,527 \cdot \text{dpH/dpQ}_{\text{SO}_2}; \quad R^2 = 0,9826; \quad (9)$$

$$\Delta E_{76} = -28,17 + 1,6805 \cdot MR; \quad R^2 = 0,9826. \quad (10)$$

В області утворення амонієвих гідросульфідів (pH 4,5 [10–13, 15]) для Am, окрім TEA (вказана сіль необоротно гідролізується [15]), спостерігається залежність виду (11):

$$\Delta E_{76} = 15,493 - 1,358 \cdot (\text{pK}_a - \lg P_{\text{ow}}); \quad R^2 = 0,9295. \quad (11)$$

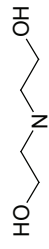
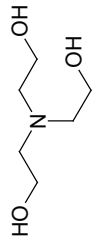
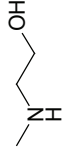
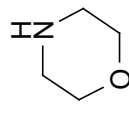
При цьому із зростанням основності етаноламінів:  $\text{TEA} < \text{DEA} < \text{MEA}$  збільшуються значення  $\text{pK}_a - \lg P_{\text{ow}}$  [16], що супроводжується зменшенням значень питомої колірної відмінності розчинів в указаних умовах:

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості етаноламінів і морфоліну; характеристики, що описують відносну стійкість амонійних сульфідів та гідросульфідів у водних розчинах

Table 2

Ethanolamines and morpholine physico-chemical properties; ammonium sulfites and hydrosulfites relative stability characteristics describing in aqueous solutions

| №<br>п/п | Амін | Формула                                                                             | $pK_a$       | $lg P_{ov}^{exp}$ [19] | $lg P_{ov}^{r}$ [16] | $MR, \text{\AA}$ [16] | $p\beta_1$ | $d\mu H/d\mu Q_{SO_2}$ | $dE/d\mu Q_{SO_2}$ | $\Delta k$    | $p\beta_n$ |
|----------|------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------|----------------------|-----------------------|------------|------------------------|--------------------|---------------|------------|
| 1.       | MEA  |  | 9,44<br>[16] | -1,31                  | -1,06                | 16,21                 | -19,74     | 22,8<br>[13]           | -334<br>[13]       | -0,12<br>[13] | -5,76      |
| 2.       | DEA  |  | 8,88<br>[16] | -1,59                  | -1,17                | 38,87                 | -17,38     | 15,3<br>[13]           | -621<br>[13]       | -0,31<br>[13] | -5,28      |
| 3.       | TEA  |  | 7,76<br>[16] | -0,91                  | -0,65                | 20,99                 | -15,23     | 14,8<br>[13]           | -182<br>[13]       | -0,48<br>[13] | -          |
| 4.       | MMEA |  | 9,85<br>[16] | -1,43                  | -1,09                | 27,28                 | -20,43     | 39,6<br>[13]           | нд                 | нд            | -7,09      |
| 5.       | Mf   |  | 8,36<br>[18] | -1,08                  | -0,55                | 23,77                 | -          | 90,9<br>[14]           | -79<br>[14]        | -0,06<br>[14] | нд         |

$$\text{SCD} = 17,547 - 1,924 \cdot \text{p}K_a; \quad R^2 = 0,991; \quad (12)$$

$$\text{SCD} = 16,176 - 1,5447 \cdot (\text{p}K_a - \lg P_{\text{ow}}); \quad R^2 = 0,954. \quad (13)$$

Згідно даним [15] відносна стійкість етаноламонійних гідросульфідів у водних розчинах, як і сульфідів, симбатно корелює із основністю Am, що, очевидно, спричинює залежність (12) при pH 5,0.

$$\text{SCD} = 14,643 + 2,5948 \cdot \text{p}\beta_{\text{II}}; \quad R^2 = 0,9607. \quad (14)$$

Таким чином, отримані спектрофотометричні та кольориметричні дані щодо хімізму взаємодії в системах  $\text{SO}_2 - \text{Am} - \text{H}_2\text{O}$  підтверджують і доповнюють наявну інформацію (отриману і узагальнену раніше). Виявлені закономірності можуть бути використані при розробці хемосорбентів кислих газів, зокрема оксиду сірки (IV), з індикацію “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Патент України на корисну модель UA 94660, МПК B01D39/00. *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А. А.-А., Хома Р. С., Длубовський Р. М., Абрамова Н. Н., Наумчак В. А. № u201405985; заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
2. Патент України на корисну модель UA 100331, МПК B01D39/00. *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А. А.-А., Хома Р. С., Длубовський Р. М., Абрамова Н. Н. № u201414213; заявл. 31.12.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. № 14.
3. Патент України на корисну модель UA 100677, МПК B01D39/00. *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А. А.-А., Хома Р. С., Длубовський Р. М., Абрамова Н. Н. № u201413733; заявл. 22.12.2014; опубл. 10.08.2015, Бюл. № 15.
4. Патент України на винахід UA 112848, МПК B01D39/00. *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А. А.-А., Хома Р. С., Длубовський Р. М., Абрамова Н. М., Березовська Т. І. № a201305812; заявл. 07.05.2013; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.
5. Патент України на корисну модель UA 119094, МПК C09K 21/10, B01D39/00, D06M 11/00. *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А. А.-А., Хома Р. С., Длубовський Р. М., Абрамова Н. М. № u201703108; заявл. 03.04.2017; опубл. 11.09.2017, Бюл. № 21.
6. Патент України на корисну модель UA 119763, МПК B01D39/00, C09K 21/00, D06M 11/00, D06M 13/00. *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А. А., Хома Р. С., Длубовський Р. М., Абрамова Н. М. № u201703119; заявл. 03.04.2017; опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19.
7. Патент України на корисну модель № 133560, МПК B01D39/00. *Склад для просочування фільтруючого матеріалу*. Еннан А. А., Хома Р. С., Захаренко Ю. С., Абрамова Н. М. № u201811398; заявл. 19.11.2018; опубл. 10.04.2019, Бюл. № 7.
8. Хома Р. С., Еннан А. А.-А., Бєньковська Т. С., Бугова Є. Ю., Осадчий Л. Т., Менчук К. М. Кислотно-основні властивості системи  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{Тропеолін ОО} - \text{H}_2\text{O}$  в присутності  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Вісник ОНУ. Хімія. – 2021. – Т. 26, № 4. – С. 26-38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).248292](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).248292)
9. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Dlubovskii R.M., Vodzinskii S.V., Mykhailova T.V. The impregnated fibrous chemisorbents for colorimetric detection of the sulfur dioxide. // Укр. хім. журн. – 2022. – Т. 87, № 1. – С. 35–48. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.01.2022.35-48>
10. Хома Р. Е., Шестака А. А., Гельмбольдт В. О. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов. // Питання хімії та хімічн. технолог. – 2009. – № 5. – С. 86–89.
11. Хома Р. Е., Шестака А. А., Гельмбольдт В. О. Взаимодействие оксида серы (VI) с водными растворами моноэтаноламина. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 12. – С. 34–44.
12. Хома Р. Е., Шестака А. А., Эннан А. А., Гельмбольдт В. О. О составе продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2011. – Т. 16, № 5. – С. 105–113.

13. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов. // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85, № 11. – С. 1656–1665. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110067>
14. Хома Р.Е. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами морфолина и N-алкилированных производных моноэтаноламина. // Питання хімії та хімічн. технолог. – 2015. – № 5. – С. 42–46.
15. Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Гельмбольдт В.О. Хемосорбция диоксида серы водными растворами этаноламинов в статических условиях // Журн. общей химии. – 2016. – Т. 86, № 8. – С. 1271–1279. <https://doi.org/10.1134/S1070363216080065>
16. Хома Р.Е., Эннан А.А.-А., Чеботарев А.Н., Водзинский С.В., Маянская А.О. Термодинамика диссоциации этаноламмонийных катионов в водных растворах. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2017. – Т. 22, № 1. – С. 6–19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94707](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707)
17. Хома Р.Е. Кисотно-основна взаємодія та сульфокиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів: Дис. ... докт. хім. наук: 02.00.01. 2019, Київ. – 427 с.
18. Christensen J.J., Izatt R.M., Wrathall D.P., Hansen L.D. Thermodynamics of proton ionization in dilute aqueous solution. Part XI.  $\text{pK}$ ,  $\Delta\text{H}^\circ$ , and  $\Delta\text{S}^\circ$  values for proton ionization from protonated amines at 25°. // J. Chem. Soc. – 1969. Vol A0, N0. – P. 1212–1223. <https://doi.org/10.1039/j19690001212>
19. Sangster J. Octanol-Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1989. – Vol. 18, N3. – P. 1111–1229. <https://doi.org/10.1063/1.555833>

Стаття надійшла до редакції 28.10.2022

**R. E. Khoma<sup>1,2\*</sup>, T. S. Bienkovska<sup>1</sup>, E. Yu Bugova<sup>2</sup>,  
L. T. Osadchiy<sup>1</sup>, S. V. Vodzinskii<sup>1,2</sup>, S. V. Toporov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of  
MES of Ukraine and NAS of Ukraine, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine;

<sup>2</sup>Odessa I. I. Mechnikov National University,  
Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

\*email: rek@onu.edu.ua

### **$\text{SO}_2$ – Am (KOH) – TROPEOLIN ООО – $\text{H}_2\text{O}$ (Am – ETHANOLAMINES, MORPHOLINE) SYSTEMS ACID-BASE PROPERTIES**

The study of data on acid-base properties of model systems  $\text{SO}_2$  – KOH – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$  – Am – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  (TrOOO – tropeoline ООО; Am – diethanolamine (DEA), triethanolamine (TEA), N-methylmonoethanolamine (MMEA) and morpholine (Mf) at 293 K using pH-, spectrophotometry and colorimetry methods are presented. There is a pronounced isosbestic point at 415 nm in the electronic absorption spectra of the systems  $\text{SO}_2$  – Am – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  (Am = MMEA, MEA and TEA;  $\text{pH} \leq 7.5$ ;  $T = 293$  K), which indicates the presence of a dynamic equilibrium between ion-molecular forms. According to the width of the absorption spectra, the bases in the region of  $2.0 \leq \text{pH} \leq 8.0$  can be arranged in the following row:  $\text{MEA} > \text{Mf} > \text{KOH} > \text{DEA} > \text{TEA} > \text{MMEA}$ . The bases can be arranged in the following rows for the effect on optical density at 490 nm:  $\text{KOH} > \text{Mf} \geq \text{MEA} > \text{DEA} \geq \text{TEA}$  (at  $5.5 \leq \text{pH} < 9.0$ );  $\text{KOH} = \text{MEA} = \text{Mf} > \text{DEA} = \text{TEA}$  (at  $\text{pH} < 6.0$ ).

According to the values of optical density at 360 nm in the region of  $2.0 \leq \text{pH} < 8.5$ , the bases can be arranged in the following row:  $\text{Mf} > \text{KOH} \geq \text{MEA} \geq \text{DEA} > \text{MMEA} > \text{TEA}$ .

The total color difference ( $\Delta E_{76}$ ) and specific color difference (SCD) values were calculated by colorimetric method as a function of pH. The acid-base dissociation constants in the  $\text{SO}_2$  – Am (KOH) – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  systems significantly depend on the structure and physicochemical properties of the organic base and differ significantly from those in the  $\text{HCl}$  ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) – MEA – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  systems.

The interrelation of colorimetric functions was established (total color difference and specific color difference) of  $\text{SO}_2$  – Am – TrOOO –  $\text{H}_2\text{O}$  systems with molar refraction Am, empirical

function  $pK_a - \lg P_{ow}$ , which combines the basicity and hydrophilicity of Am, formation constants of ammonium sulfites and hydrosulfites, pH- ( $dpH/dpQ_{SO_2}$ ), redox- ( $dE/dpQ_{SO_2}$ ) and conductometric ( $\Delta\kappa$ ) titration curves of Am aqueous solutions with gaseous sulfur dioxide.

**Keywords:** colorimetry, ethanolamines, morpholine, aqueous solutions, sulfur dioxide.

## REFERENCES

- Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 94660, publ. 25.11.2014 (in Ukrainian)
- Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnation of Filtering Material*. Patent UA, no 100331, publ. 27.07.2015. (in Ukrainian)
- Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 100677, publ. 10.08.2015. (in Ukrainian)
- Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Berezov's'ka T.I. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 112848, publ. 10.11.2016. (in Ukrainian)
- Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 119094, publ. 11.09.2017. (in Ukrainian)
- Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 119763, publ. 10.10.2017. (in Ukrainian)
- Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 133560, publ. 10.04.2019. (in Ukrainian)
- Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Ben'kov's'ka T.S., Bugova E. Yu., Osadchii L. T., Menchuk E. M. HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> – Tropeolin OOO – H<sub>2</sub>O system acid-basic properties in the presence of HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and SO<sub>2</sub> × H<sub>2</sub>O. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2021, vol. 26, no 4, pp. 26–38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4\(80\).248292](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.4(80).248292) (in Ukrainian)
- Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Dlubovskii R.M., Vodzinskii S.V., Mykhailova T.V. *The impregnated fibrous chemisorbents for colorimetric detection of the sulfur dioxide*. Ukr. Chem. J., 2022, vol. 87, no 1, pp. 35–48. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.01.2022.35-48>
- Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *The composition and the relative stability of products of sulfur(IV) oxide interaction with ethanolamines aqueous solutions*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii., 2009, no 5, pp. 86–89. (in Russian)
- Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *Sulphur dioxide interaction with monoethanolamine aqueous solutions*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 12, pp. 34–44. (in Russian)
- Khoma R.E., Shestaka A.A., Ennan A.A.-A., Gelmboldt V.O. *On the structure of interaction products of sulfur dioxide with ethanolamines in aqueous solutions*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2011, vol. 16, no 5, pp. 105–113. (in Russian)
- Khoma R.E., Shestaka A.A., Ennan A.A.-A., Gelmboldt V.O. *On interaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines*. Russ. J. Appl. Chem., 2012, vol. 85, no 11, pp. 1667–1675. <https://doi.org/10.1134/s1070427212110067>
- Khoma R.E. *The composition and the relative stability of products of sulfur dioxide interaction with morpholine and N-alkylated monoethanolamines derivatives aqueous solutions*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii., 2015, no 5, pp. 42–46.
- Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.O. *Chemisorption of sulfur dioxide by aqueous solutions of ethanolamines under static conditions*. Russ. J. Gen. Chem., 2016, vol. 86, no 8, pp. 1271–1279. <https://doi.org/10.1134/S1070363216080065>
- Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Chebotaryov A.N., Vodzinskii S.V., Mayans'kaya A.O. *Thermodynamics of ethanolammonium cationes dissociation in aqueous solutions*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 1, pp. 6–19. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94707](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94707) (in Russian)
- Khoma R.E. Acid-base interaction and sulfoxidation at chemisorption of sulfur dioxide by alkylamines aqueous solutions. Thesis of Doct. dissertation, 02.00.01. Kyiv, 2019, 427 p. (in Ukrainian)
- Christensen J.J., Izatt R.M., Wrathall D.P., Hansen L.D. *Thermodynamics of proton ionization in dilute aqueous solution. Part XI.  $pK$ ,  $\Delta H^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$  values for proton ionization from protonated amines at 25°*. J. Chem. Soc., 1969, vol A0, no 0, pp. 1212–1223. <https://doi.org/10.1039/j19690001212>
- Sangster J. *Octanol-Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry*. J. Phys. Chem. Ref. Data., 1989, vol. 18, no 3, pp. 1111–1229. <https://doi.org/10.1063/1.555833>

УДК 541.49+546.814

**О. Е. Марцинко<sup>1</sup>, І. Й. Сейфулліна<sup>1</sup>, О. А. Чебененко<sup>2</sup>, О. Г. Песарогло<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна<sup>2</sup>ТОВ «ІНСПЕКТОРАТ УКРАЇНА», пров. Удільний, 1, Одеса, 65044, Україна<sup>3</sup>Одеський державний аграрний університет, вул. Канатна, 99, Одеса, 65039, Україна

### ЗМІШАНОЛІГАНДНІ ГЕРМАНІЙ–ЛАНТАНІДНІ КОМПЛЕКСИ З 1-ГІДРОКСИЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА 2,2'-БІПІРИДИНОМ

Визначено шляхи отримання, встановлено склад, структуру та властивості шести різнометалічно-змішанолігандних комплексів германію і рідкісноземельних металів (Pr, Nd, Dy, Ho, Tm, Lu) з 1-гідроксиетилідендифосфоновою кислотою та 2,2'-біпіридином складу  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2][\text{Ge}(\mu\text{-hedp})(\mu\text{-OH})]_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Ln=Pr (1); Nd (2); Dy (3); Ho (4); Tm (5); Lu (6);  $n = 22$  (1, 2), 21 (3), 20 (4, 5), 19 (6). Їх охарактеризовано з використанням різних методів дослідження: елементний аналіз, мас-спектрометрія, електропровідність, термогравіметрія, ІЧ-спектроскопія. Доведено, що усі сполуки є кристалогідратами, відносяться до гетерометалічних змішанолігандних сполук з комплексними катіонами та аніонами. Їх формування відбувається завдяки електростатичній взаємодії  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2]^{3+}$  з гексаядерним  $[\text{Ge}(\mu\text{-hedp})(\mu\text{-OH})]_6^{6-}$ . Їх терморозклад включає дегідратацію, деаквацію, окисну термодеструкцію та утворення кінцевих продуктів суміші  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  та  $\text{GeP}_2\text{O}_7$ . Одержані сполуки представляють інтерес для подальшого дослідження, в якості нових люмінесцентних зондів.

**Ключові слова:** германій, лантаніди, 1-гідроксиетилідендифосфорова кислота, 2,2'-біпіридин.

Неспроможність традиційної фармацевтичної хімії ксенобіотиків (чужерідних до організму сполук, зокрема багатьох ліків) повністю задовільнити потреби суспільства в ефективних нетоксичних фармакологічних препаратах обумовлює необхідність розробки нових сполук біокоординаційної природи, подібних до існуючих у живому організмі. В цьому плані особливу увагу привертають гетерометалічні змішанолігандні біокомплекси на основі фосфонових комплексонів, які сконструйовані хімічною взаємодією двох різних за природою іонів металів і лігандів та виявляють ряд фармакологічних властивостей [1–3].

Особливе місце серед таких комплексонів займає 1-гідроксиетилідендифосфорова (етидронова) кислота ( $\text{H}_4\text{hedp}$ ), яка завдяки специфічній стереохімії та взаємному впливу фосфонових фрагментів володіє унікальними комплексоутворюючими властивостями. При цьому вона є помірно токсичною, її комплекси використовуються в медицині, наприклад з метою полегшення болю при метастазах ( $^{186}\text{Re}$ ) та діагностики ( $^{188}\text{Re}$ ) раку кісток [4].

На основі цього ліганду нами одержано значний ряд гідроксиетилідендифосфонатогерманатів s- та d-металів з унікальним за структурою гексаядерним аніоном [5]. Багато з них проявляють кардіотропну та гепатопротекторну дію [6]. З метою розширення спектру фармакологічної дії до складу одержаних комплексів окрім іншого металу було введено 2,2'-біпіридин та доведено, що останні сприяють структуроутворенню комплексів катіон-аніонного типу [7].



Метою даної роботи є розробка методики синтезу германій-лантанідних комплексів з  $H_4hedp$  і 2,2'-біпіридином, встановлення їхнього складу та будови сучасними фізико-хімічними методами.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними реагентами для синтезу сполук були обрані реактиви фірми Sigma-Aldrich:  $GeO_2$  (99,99%), 1-гідроксиетилідендифосфонова ( $C_2H_8O_7P_2$ ,  $H_4hedp$ ) кислота (99%, CAS7414-83-7), 2,2'-біпіридин ( $C_{10}H_8N_2$ , bipy, 99,5%, CAS366-18-7), нітрати та ацетати відповідних лантанідів  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99,9%),  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99,9%),  $Nd(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$  (99,9%),  $Dy(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  (99,9%),  $Ho(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  (99,9%),  $Tm(CH_3COO)_3 \cdot 3H_2O$  (99,9%),  $Lu(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$  (99,9%).

**Синтез сполук.** Суміш наважок  $H_4hedp$  (0,206 г, 1 ммоль) і  $GeO_2$  (0,1046 г, 1 ммоль) розчиняли в 100 мл води та кип'ятили. Одержаний розчин витримували на водяній бані та упарювали при 80 °С до об'єму 10 мл. Потім його охолоджували при кімнатній температурі (робочий розчин 1). Робочий розчин 2 готували шляхом змішування етанольного розчину відповідної солі лантаніду кількістю 1 ммоль  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (комплекс 1),  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (2),  $Nd(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$  (2'),  $Dy(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  (3),  $Ho(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  (4),  $Tm(CH_3COO)_3 \cdot 3H_2O$  (5),  $Lu(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$  (6) з 2,2'-біпіридином у мольному співвідношенні 1:3. Координаційні сполуки 1–6 отримували змішенням робочих розчинів 1 та 2, після чого протягом трьох – чотирьох діб при кімнатній температурі випадали дрібнокристалічні осади різного кольору (Pr – блідо-зелений, Nd – фіолетовий, Dy – білий, Ho – блідо-жовтий, Tm – білий, Lu – білий). Вихід 65–70%.

Вміст германію, фосфору та лантанідів визначено методом атомно-емісійної спектроскопії (Optima 2000 DV, PerkinElmer), нітрогену – на аналізаторі Elemental Analyzer CE-440.

На прикладі комплексу неодиму встановлено, що незалежно від його вихідної солі (оцтової або нітратної кислоти – сполука 2 та 2') утворюється одна і та ж речовина з однаковими фіолетовим кольором та складом. На підставі елементного аналізу 1–6 запропоновано відповідні брутто-формули (табл. 1).

Таблиця 1

Результати елементного аналізу комплексів 1–6

Table 1

The results of elemental analysis of complexes 1–6

| № | Брутто-формула комплексу               | Знайдено, % |       |       |      | Розраховано, % |       |       |      |
|---|----------------------------------------|-------------|-------|-------|------|----------------|-------|-------|------|
|   |                                        | Ge          | Ln    | P     | N    | M              | Ge    | C     | N    |
| 1 | $C_{52}H_{146}Ge_6N_8O_{78}P_{12}Pr_2$ | 13,53       | 8,75  | 11,60 | 3,50 | 13,60          | 8,69  | 11,55 | 3,48 |
| 2 | $C_{52}H_{146}Ge_6N_8O_{78}P_{12}Nd_2$ | 13,51       | 8,98  | 11,58 | 3,50 | 13,57          | 8,92  | 11,52 | 3,47 |
| 3 | $C_{52}H_{144}Ge_6N_8O_{77}P_{12}Dy_2$ | 13,51       | 10,30 | 11,49 | 3,40 | 13,49          | 10,00 | 11,46 | 3,45 |
| 4 | $C_{52}H_{142}Ge_6N_8O_{76}P_{12}Ho_2$ | 13,56       | 10,30 | 11,52 | 3,50 | 13,54          | 10,20 | 11,50 | 3,46 |
| 5 | $C_{52}H_{142}Ge_6N_8O_{76}P_{12}Tm_2$ | 13,59       | 10,40 | 11,41 | 3,40 | 13,51          | 10,42 | 11,47 | 3,45 |
| 6 | $C_{52}H_{140}Ge_6N_8O_{75}P_{12}Lu_2$ | 13,53       | 10,80 | 11,49 | 3,50 | 13,53          | 10,82 | 11,49 | 3,46 |

ІЧ спектри поглинання ( $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ) комплексів у вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer та розшифровували, виходячи з літературних даних щодо характеристичних смуг поглинання органічних лігандів та комплексних сполук [5, 8, 9]. Термоаналітичні криві (ДТА, ДТГ, ТГ) отримували на дериватографі Q-1500 Д системи Паулік-Паулік-Ердей. Швидкість нагрівання зразків –  $10\text{ град/хв}$ , навішування зразка –  $150\text{ мг}$ , еталон – прожарений оксид алюмінію, платиновий тигель, атмосфера статична повітряна, інтервал температур  $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ .

Електропровідність диметилформамідних розчинів комплексів **1–6** з концентрацією  $1\cdot 10^{-3}$  моль/л вимірювали за допомогою приладу «Економікс-експерт», тип електроліту визначали відповідно до таблиць [10]. Мас-спектри реєстрували на VG 7070 (VG Analytical, Великобританія). Десорбцію іонів з поверхні рідинної матриці (нітробензиловий спирт,  $M = 153\text{ г/моль}$ ) здійснювали пучком атомів аргону з енергією  $8\text{ кеВ}$ .

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За результатами елементного аналізу визначено, що в комплексах реалізується однакове мольне співвідношення  $\text{Ln}:\text{Ge}:\text{P}:\text{N} = 1:3:6:4$ , незалежно від іону лантаніду, тобто числа його f-електронів, належності до першої або другої половини ряду. Кількість гідратних молекул води визначено методом термогравіметрії: **1–22**, **2–22**, **3–21**, **4–20**, **5–20**, **6–19**.

За результатами вимірювання електропровідності диметилформамідних розчинів **1–6** можливо констатувати, що вони відносяться до потрійних електролітів ( $\lambda(1) = 131,3\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\lambda(2) = 138,8\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\lambda(3) = 145,8\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\lambda(4) = 151,1\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\lambda(5) = 158,3\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\lambda(6) = 162,7\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ) [10].

Катіон-аніонний тип комплексів **1–6** підтверджено в результаті аналізу мас-спектру комплексу **1** (рис. 1). Аналіз мас-спектру показав, що основний напрям розпаду комплексу пов'язаний з утворенням уламку комплексного катіону  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2]^{3+}$ , якому відповідає найбільш інтенсивний пік ( $m/z = 136$ ,  $I = 55\%$ ).

Поява в мас-спектрі менш інтенсивних піків свідчить про те, що в подальшому відбувається фрагментація гідроксиетилідендифосфонатогерманатного аніону з утворенням позитивно заряджених фрагментів розкладу.

Аналіз ІЧ-спектрів **1–6** проведено в порівнянні зі спектрами вихідної гідроксиетилідендифосфонової кислоти, 2,2'-біпіридину та одержаних раніше  $\text{Ln-Ge}$ -етидронатів [5, 7, 11]. Головну увагу було приділено смугам поглинання фосфонових груп, що відповідають за зв'язування з германієм. Визначено, що область смуг коливань в ІЧ-спектрах **1–6** (табл. 2) значно відрізняється від вихідної  $\text{H}_4\text{hedp}$ , для якої характерні смуги поглинання фосфонової групи, що знаходяться в області  $900\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ ;  $1030\text{--}1050\text{ см}^{-1}$  та  $900\text{--}950\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{P}(\text{OH})_2)$  і  $\nu_{\text{s}}(\text{P}(\text{OH})_2)$ ;  $1170\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  та  $1050\text{--}1090\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$  і  $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$  [4].

На відміну від ліганду  $\text{H}_4\text{hedp}$ , в ІЧ-спектрах комплексів **1–6** присутні тільки асиметричні та симетричні валентні коливання повністю депротонованих фосфонових груп ( $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ ). Поряд з цим, увагу привернула подібність цієї області коливань в ІЧ спектрах розглянутих комплексів. Виявилось, що всі

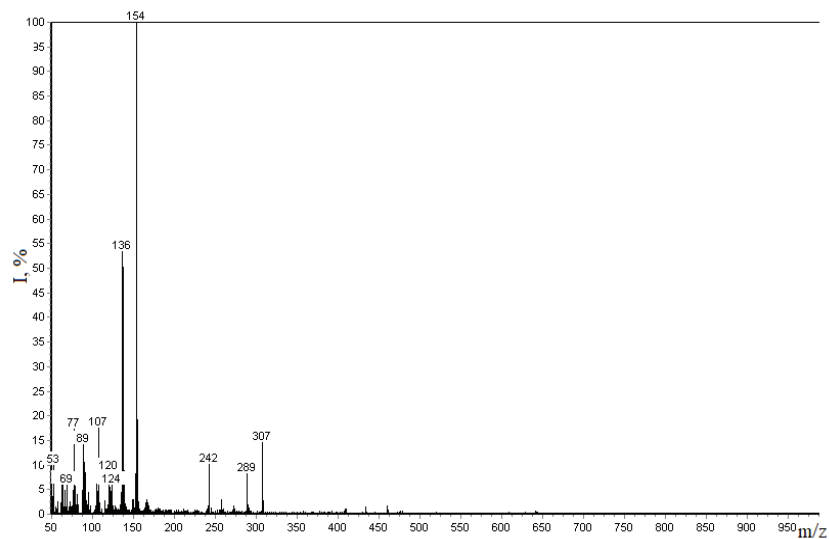


Рис. 1. Мас-спектр комплексу 1

Fig. 1. Mass spectrum of the complex 1

Таблиця 2

Вибрані смуги поглинання в ІЧ-спектрах комплексів 1-6

Table 2

Selected data for IR spectra of complexes 1-6

| Комплекс         | 1                                  | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|------------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Смуга поглинання | Частоти коливань, см <sup>-1</sup> |      |      |      |      |      |
| $\nu$            | 3401                               | 3401 | 3392 | 3401 | 3411 | 3392 |
| $\nu$            | 1161                               | 1152 | 1159 | 1191 | 1161 | 1161 |
| $\nu$            | 909                                | 908  | 914  | 919  | 984  | 999  |
| $\delta$         | 1536                               | 1536 | 1537 | 1504 | 1504 | 1504 |
| $\delta$         | 1384                               | 1369 | 1385 | 1321 | 1384 | 1376 |
| $\delta$         | 1082                               | 1083 | 1081 | 1064 | 1067 | 1066 |
| $\delta$         | 815                                | 815  | 818  | 816  | 818  | 816  |
| $\nu$            | 650                                | 650  | 673  | 672  | 668  | 671  |
| $\nu$            | 1459                               | 1459 | 1455 | 1455 | 1453 | 1454 |
| $\nu$            | 1634                               | 1634 | 1635 | 1625 | 1642 | 1624 |
| $\nu$            | 450                                | 450  | 458  | 468  | 456  | 462  |

вони містять практично однаковий набір смуг в області характеристичних коливань: молекул води  $\nu(\text{OH})$ , фосфонових груп  $\nu(\text{PO}_3)$ , метильної групи  $\delta(\text{CH}_3)$ , місткової гідроксильної  $\delta(\text{OH}_{\text{міст}})$ , деформаційних коливань  $\delta(\text{GeOH})$ , валентних  $(\text{Ge}-\text{O})$  та  $\nu(\text{Ln}-\text{N})$ , а також характеристичних частот, що притаманні біпіридину ( $1459 \text{ cm}^{-1}, 1453 \text{ cm}^{-1}, 1454 \text{ cm}^{-1}$ ) (табл. 2).

Аналіз кривих ДТА, ТГ, ДТГ, отриманих в результаті дослідження термічної стійкості **1–6** виявив їх однаковий характер. На кривих ДТА в інтервалі  $70\text{--}200^\circ\text{C}$  простежується перший ендотермічний ефект, який супроводжується зменшенням маси, що відповідає видаленню в газову фазу певної кількості кристалізаційних та координованих молекул води (табл. 3). На рис. 2 як приклад наведено термогравіграму комплексу **1**.

Відразу за ним відмічається різкий підйом кривої ДТА, досягає максимуму, який має вигляд плато в інтервалі  $200\text{--}450^\circ\text{C}$ , а потім плавно спускається до низу. Процеси, що відбуваються на даному етапі супроводжуються екзотермічними ефектами, зокрема перетворенням фрагменту  $\text{hedp}$ , що є типовим для етидронатів [5]:

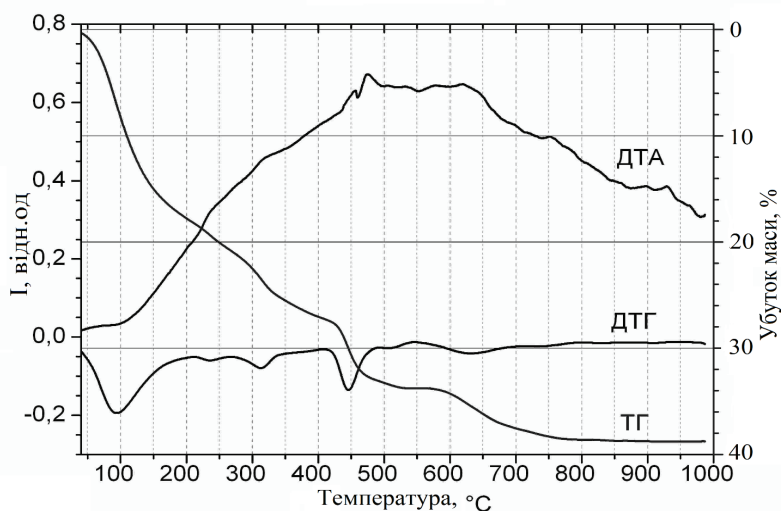
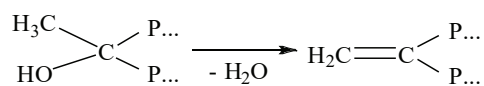


Рис. 2. Термогравіграма сполуки **1**

Fig. 2. Thermogravigram of the compound **1**

В подальшому відбувається руйнування кристалічної структури сполук і їхнє окиснення з елімінацією в газову фазу продуктів горіння органічної частини, що супроводжується убутком маси і утворенням кінцевих продуктів термодеструкції  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  та  $\text{GeP}_2\text{O}_7$ .

Таблиця 3

## Термічний розклад комплексів 1–6

Table 3

## The thermal decomposition of compounds 1–6

| № | Характер та температурні інтервали процесів |               |                           |                                                      |                |                                                                                |           |
|---|---------------------------------------------|---------------|---------------------------|------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|   | - n H <sub>2</sub> O                        |               |                           | Окисна термодеструкція                               |                | 6GeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +<br>Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (залишок) |           |
|   | t <sub>max</sub> <sup>*</sup><br>(ДТА), °C  | Δm<br>ТГ, %   | Δm<br>Р <sup>**</sup> , % | t <sub>max</sub><br>(ДТА), °C                        | Δm<br>ТГ, %    | М<br>ТГ, %                                                                     | М<br>Р, % |
| 1 | 70–200<br>(110↓)                            | 17,2<br>n=30  | 16,77                     | 200–400 (300) ↑<br>400–650 (450) ↑<br>650–980(780) ↑ | 10,20<br>12,00 | 39,00                                                                          | 39,40     |
| 2 | 70–200<br>(110↓)                            | 17,10<br>n=30 | 16,72                     | 200–400 (300) ↑<br>400–650 (450) ↑<br>650–980(780) ↑ | 10,50<br>12,09 | 39,20                                                                          | 39,60     |
| 3 | 70–200<br>(100↓)                            | 16,30<br>n=29 | 16,07                     | 200–400 (300) ↑<br>400–650 (450) ↑<br>650–980(780) ↑ | 10,80<br>12,20 | 39,50                                                                          | 39,10     |
| 4 | 70–200<br>(100↓)                            | 16,20<br>n=28 | 15,58                     | 200–400 (300) ↑<br>400–650 (450) ↑<br>650–980(780) ↑ | 10,90<br>12,00 | 39,00                                                                          | 39,10     |
| 5 | 70–200<br>(100↓)                            | 16,00<br>n=28 | 15,55                     | 200–400 (300) ↑<br>400–650 (450) ↑<br>650–980(780) ↑ | 10,90<br>12,05 | 39,00                                                                          | 38,90     |
| 6 | 70–200<br>(110↓)                            | 15,70<br>n=27 | 15,02                     | 200–400 (300) ↑<br>400–650 (450) ↑<br>650–980(780) ↑ | 11,20<br>12,00 | 39,10                                                                          | 38,90     |

\*↑ – ендо- (екзо)термічний ефект, \*\*Р – розраховане значення.

На підставі сукупності даних, одержаних зазначеними незалежними методами дослідження для комплексів **1–6** було запропоновано молекулярну формулу  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}(\mu\text{-hedp})(\mu\text{-OH})]_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Ln=Pr (**1**); Nd (**2**); Dy (**3**); Ho (**4**); Tm (**5**); Lu (**6**); n = 22 (**1**, **2**), 21 (**3**), 20 (**4**, **5**), 19 (**6**).

Таким чином, введення в реакційне середовище окрім полідентантної H<sub>4</sub>hedp бідентантного гетероциклічного аміну – 2,2'-біпіридину призводить до утворення гетерометалічних сполук катіон-аніонного типу, на відміну від раніше отриманих полімерних  $\{\text{Nd}_2[\text{NdGe}_6(\mu\text{-hedph})_6(\mu\text{-O})_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_n$  [11]. Відбувається це внаслідок конкуренції між 2,2'-біпіридином та етидреновою кислотою за зв'язування з лантанідом. Крім того, важливу роль відіграє стеричний фактор: неможливість розміщення об'ємного змішанолігандного комплексного катіону в каналах каркасної структури координаційних полімерів.

Енергетично більш вигідним є утворення окремих асоціатів – змішанолігандного катіону  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2]^{3+}$  (типового восьмивершинника) і гексаядерного аніону  $[\text{Ge}(\mu\text{-hedp})(\mu\text{-OH})]^{6-}$ , зв'язаних електростатичною взаємодією, схеми будови яких наведені на рис. 3, 4.

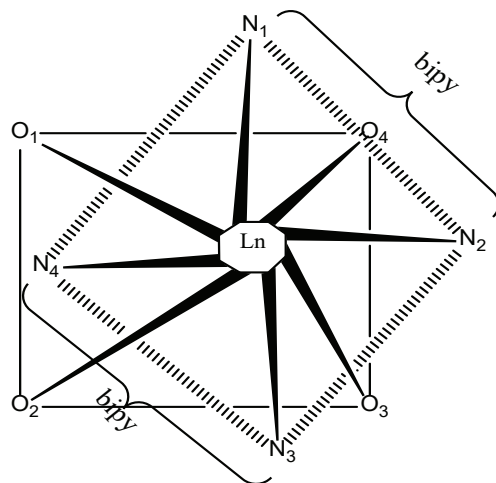


Рис. 3. Координаційний поліедр катіону  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2]^{3+}$ .

Fig. 3. The coordination polyhedron of the cation  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2]^{3+}$ .

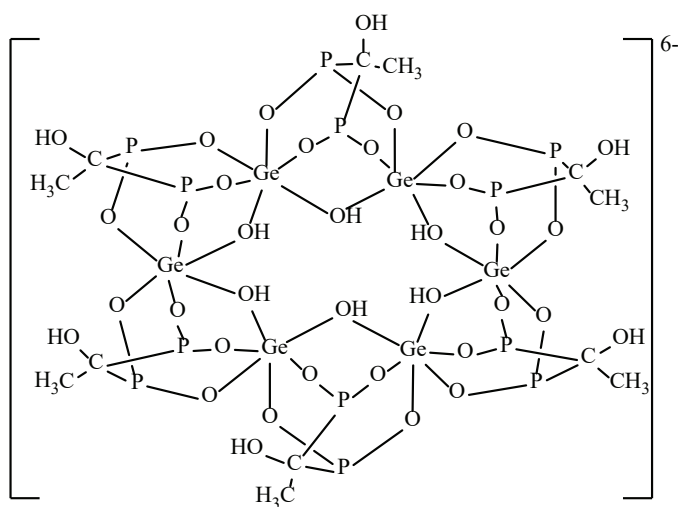


Рис. 4. Схема будови аніону  $[\text{Ge}(\mu\text{-hedp})(\mu\text{-OH})]^{6-}$

Fig. 4. Schemes of structures of the anion  $[\text{Ge}(\mu\text{-hedp})(\mu\text{-OH})]^{6-}$

Важливо зазначити, що при цьому відбувається тільки зміна кристалічної будови всієї молекули комплексу, а структура гексаядерного германійвмісного аніону зберігається практично такою, як в полімерних сполуках, з тією різницею, що місткову функцію в ньому виконують тільки гідроксильні ліганди.

Таким чином, порівнюючи запропоновані схеми будови 1–6 зі структурами синтезованих раніше гідроксietiлідендифосфонатогерманатів 3d-металів – «металів життя» [5], а також їх змішанолігандних з віру [7], простежується аналогія як у формуванні германійвмісного гексамерного аніону, так і в утворенні подвійних комплексних асоціатів катіон-аніонного типу.

Синтезовані сполуки представляють інтерес для подальшого дослідження спектральних властивостей, важливих для створення на їх основі діагностичних засобів, зокрема у флуоресцентному аналізі пухлин при захворюваннях раком різної етіології.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Saji H., Ogawa K., Kitamura Y. Kubota-Akizawa M., Kawashima H. Chemical Control of Biological Activity and Biodistribution of Metal Compounds: Drug Design of Metal Complexes with Biological Activity and Target-Specific Biodistribution // Biomed. Res. Trace Elements.– 2007.– Vol. 18.– P. 255–263. <https://doi.org/10.11299/brte.18.255>
2. Liao Z., Ling J., Reinke L., Szymanowski J., Sigmon G., Burns G. Cage clusters built from uranyl ions bridged through peroxo and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid ligands // Dalton Trans.– 2013.– Vol. 42.– P. 6793–6799. <https://doi.org/10.1039/c3dt33025g>
3. Hillner B.E., Ingle J.N., Berenson J.R., Janjan N.A. American Society of Clinical Oncology guideline on the role of bisphosphonates in breast cancer // J. Clin. Oncol.– 2000.– Vol. 18, N6.– P. 1378–1391. <https://doi.org/10.1200/JCO.2000.18.6.1378>
4. Petriev V.M. Influence of reactant concentrations and solution acidity on the complexation of  $^{188}\text{Re}$  with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid // Radiochem.– 2008.– Vol. 50.– P. 203–206. <https://doi.org/10.1134/S1066362208020227>
5. Марцинко О.Е. Синтез, структура та перспективи застосування гомо- і гетерометалічних 1-гідроксietiлідендифосфонатогерманатів // Укр. хім. журн.– 2014.– Т. 80, № 8.– С. 88–95.
6. Seifullina I.I., Martsinko, E.E., Afanasenko E.V. Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action // Вісник ОНУ. Хімія.– 2015.– Т. 20, № 4.– С. 6–17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
7. Марцинко О.Е., Сейфулліна І.Й. Подвійні Ge(IV)-Co(II) комплекси з 1-гідроксietiлідендифосфоновою кислотою та 2,2'-біпіридином // Вісник ОНУ. Хімія.– 2022.– Т. 27, № 1.– С. 31–38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255828](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255828)
8. Bellamy L.J. The Infra-red spectra of complex molecules.– London: Chapman and Hall, 1975.– 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
9. Гусев А.Н., Тополюва З.М., Мешкова С.Б. и др. Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка с азометиновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов // Укр. хим. журн.– 2011.– Т. 77, № 9.– С. 7–10.
10. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // Coord. Chem. Rev.– 1971.– N7.– P. 81–122.
11. Sergienko V.S., Martsinko E.E., Ilyukhin A.B., Seifullina I.I. Synthesis and crystal and molecular structure of three heterometallic polymeric compounds  $\{\text{Ln}_2[\text{LnGe}_6(\mu\text{-Oedph})_6(\mu\text{-O})_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$  [Ln = Nd, x ~ 26 (I); Er, x ~ 24 (II); Tm, x ~ 20 (III);  $\text{H}_4\text{Oedph}$  = 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid] // Crystallography Reports.– 2015.– Vol. 60, N2.– P. 204–209. <https://doi.org/10.1134/S1063774515020236>

Стаття надійшла до редакції 12.11.2022



E. E. Martsinko<sup>1</sup>, I. I. Seifullina<sup>1</sup>, E. A. Chebanenko<sup>2</sup>, A. G. Pesaroglo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Odesa Mechnikov National University, Dvoryanska St., 2, Odesa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup>LLC «INSPECTORAT UKRAINE», ave. Udilny, 1, Odesa, 65044, Ukraine

<sup>3</sup>Odesa State Agrarian University, Kanatna St., 99, Odesa, 65039, Ukraine

## MIXED-LIGAND GERMANIUM–LANTHANIDE COMPLEXES WITH 1-HYDROXYETHYLIDENEDIPHOSPHONIC ACID AND 2,2'-BIPYRIDINE

There were developed the novel methods for the synthesis of six mixed-metal and mixed-ligand complexes of germanium and rare earth metals (Pr, Nd, Dy, Ho, Tm, Lu) with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid and 2,2'-bipyridine. The compounds have been characterized using various research methods: elemental analysis, mass spectrometry, electrical conductivity, thermogravimetry, IR spectroscopy. It has proved that all complexes are crystal hydrates, belong to heterometallic mixed ligand compounds  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2][\text{Ge}(\text{m-hedp})(\text{m-OH})]_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Ln=Pr (1); Nd (2); Dy (3); Ho (4); Tm (5); Lu (6); n = 22 (1, 2), 21 (3), 20 (4, 5), 19 (6). Their formation occurs due to the electrostatic interaction of complex cations  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2]^{3+}$  with hexanuclear anions  $[\text{Ge}(\text{m-hedp})(\text{m-OH})]_6^{6-}$ .

According to the results of measuring the electrical conductivity of dimethylformamide solutions 1–6, it has been established that they belong to triionic electrolytes:  $\lambda$  (in  $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) for 1 = 131,3; 2 = 138,8; 3 = 145,8; 4 = 151,1; 5 = 158,3; 6 = 162,7. The cation-anionic type of complexes 1–6 has been confirmed as a result of the analysis of their mass spectrum. The analysis of the mass spectrum showed that the main decomposition direction of the complex is related to the formation of the complex cation fragment  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2]^{3+}$ , which corresponds to the most intense peak ( $m/z = 136$ , I = 55%).

The thermal decomposition of compounds 1–6 includes dehydration, deaquatation, oxidative thermal destruction and the formation of final products as a mixture of  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  and  $\text{GeP}_2\text{O}_7$ . On the DTA curves in the interval 70–200 °C the first endothermic effect can be traced, which is accompanied by the removal of a certain number of crystallization and coordination water molecules into the gas phase.

Absorption bands of the P–O bond have been detected at ~1053 and ~970  $\text{cm}^{-1}$ , that indicates the presence of the fully deprotonated  $\text{PO}_3^{2-}$  groups in the composition of complexes. Furthermore,  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{Ge–O})$ ,  $\delta(\text{Ge–OH})$  bands characteristic for all the previously synthesized compounds with  $[\text{Ge}_6(\text{m-OH})_6(\text{m-hedp})_6]^{6-}$  anion have been detected in the IR spectra of 1–6. A set of the bands usual for the aromatic molecules  $\nu(\text{C–C})$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ,  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ,  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}=\text{N})$  has been assigned with 2,2'-bipyridine in the structure of all compounds.

**Key words:** germanium, lanthanides, 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid, 2,2'-bipyridine.

## REFERENCES

1. Saji H., Ogawa K., Kitamura Y. Kubota-Akizawa M., Kawashima H. *Chemical Control of Biological Activity and Biodistribution of Metal Compounds: Drug Design of Metal Complexes with Biological Activity and Target-Specific Biodistribution*. Biomed. Res. Trace Elements, 2007, vol. 18, pp. 255–263. <https://doi.org/10.11299/brte.18.255>
2. Liao Z., Ling J., Reinke L., Szymanowski J., Sigmon G., Burns G. *Cage clusters built from uranyl ions bridged through peroxo and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid ligands*. Dalton Trans., 2013, vol. 42, pp. 6793–6799. <https://doi.org/10.1039/c3dt33025g>
3. Hillner B.E., Ingle J.N., Berenson J.R., Janjan N.A. *American Society of Clinical Oncology guideline on the role of bisphosphonates in breast cancer*. J. Clin. Oncol., 2000, vol. 18, no 6, pp. 1378–1391. <https://doi.org/10.1200/JCO.2000.18.6.1378>
4. Petriev V.M. *Influence of reactant concentrations and solution acidity on the complexation of  $^{188}\text{Re}$  with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid*. Radiochem., 2008, vol. 50, pp. 203–206. <https://doi.org/10.1134/S1066362208020227>
5. Martsinko E. E. *Syntez, struktura ta perspektyvy zastosuvannia homo- i heterometalichnykh 1-hidroksetylydendyfosfonatohermanativ*. Ukr. Khim. Zhurn., 2014, vol. 80, no 8, pp. 88–95. (in Ukrainian)

6. Seifullina I.I., Martsinko E. E., Afanasenko E. V. *Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 4, pp. 6–17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
7. Martsinko E.E., Seifullina I. I. *Double Ge(IV)-Co(II) complexes with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid and 2,2'-bipyridine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 1, pp. 31–38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255828](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255828) (in Ukrainian)
8. Bellamy L. J. *The Infra-red spectra of complex molecules*. London, Chapman and Hall, 1975, 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
9. Gusev A.N., Topilova Z.M., Meshkova S.B. i dr. *Sintez i lyuminestsentnyie svoystva kompleksov tsinka s azometinovymi proizvodnyimi 3-(piridin-2-il)-5-(2-aminofenil)-1N-1,2,4-triazolov*. Ukr. Him. Zhurn., 2011, vol. 77, no 9, pp. 7–10. (in Russian)
10. Geary W.J. *The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds*. Coord. Chem. Rev., 1971, no 7, pp. 81–122.
11. Sergienko V.S., Martsinko E. E., Ilyukhin A. B., Seifullina I. I. *Synthesis and crystal and molecular structure of three heterometallic polymeric compounds  $\{Ln_2[LnGe_6(\mu-Oedph)_6(\mu-O)_3(\mu-OH)_3(H_2O)_4] \cdot xH_2O\}_n$  [Ln = Nd, x ~ 26 (I); Er, x ~ 24 (II); Tm, x ~ 20 (III);  $H_4Oedph$  = 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid]*. Crystallography Reports., 2015, vol. 60, no 2, pp. 204–209. <https://doi.org/10.1134/S1063774515020236>

УДК 546(786+654):546.05:543.427.34

**О.Ю. Марійчак, А.О. Захарчук, Г.М. Розанцев, С.В. Радіо**Донецький національний університет імені Василя Стуса,  
НДЛ «Хімія поліоксометалатів і складнооксидних систем» НДЧ,  
вул. 600-річчя, 21–215А, Вінниця, 21027, Україна**СИНТЕЗ ЛАНТАН(III)-ВМІСНИХ ГЕТЕРОПОЛІСПОЛУК  
ІЗ АНІОНОМ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПІКОКА–УІКЛІ З ВОДНО–  
ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИНІВ**

Встановлено умови утворення La(III)-вмісних поліоксовольфраматів у підкислених до кислотності  $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$  розчинах системи  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--La}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_2\text{O}$ /органічний розчинник (ацетон, ацетонітрил, етанол; співвідношення вода: органічний розчинник = 50:50 об.%). Встановлено, що під час висолювання додаванням органічного розчинника відбувається кристалізація середніх солей  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 32\text{--}35$ ). Методом ІЧ-спектроскопії показано належність аніону  $[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  у складі виділених солей до структури Пікока–Уіклі та відсутність сольватних молекул у складі кристалічного продукту. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено однофазність синтезованих солей (за рівномірним контрастом поверхонь зразків під час сканування в режимі зворотнорозсіяних електронів та за результатами рентгеноспектрального мікроаналізу), визначено розміри зерен (від 140–300 нм для солі, виділеної з системи вода: ацетон, до 300–450 нм для солі, виділеної з системи вода: етанол). Проведене дослідження дозволило розширити перелік органічних розчинників, які можуть бути використані для синтезу середніх солей із гетерополіаніоном зі структурою Пікока–Уіклі з водно-органічних розчинів. Використання ацетонітрилу та етанолу для виділення  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  може бути застосоване для синтезу солей із іншими гетероатомами-лантаноїдами.

**Ключові слова:** поліоксометалат, гетерополіаніон, лантан, вольфрамат, ІЧ-спектроскопія, мікроморфологія поверхні, синтез, водно-органічний розчин.

**ВСТУП**

У наш час La(III)-вмісні поліоксометалати привертають увагу дослідників насамперед з огляду на прояв каталітичних [1–4] і люмінесцентних властивостей [5–6]. Наприклад: сіль із лакуарним аніоном зі структурою Кеггіна,  $\text{DA}_{11}[\text{La}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$  (DA – катіон децилтриметиламонію) є високоефективним і селективним каталізатором окислення різних субстратів, включаючи алкени, алкеноли, сульфіді, силан і спирт лише з одним еквівалентом  $\text{H}_2\text{O}_2$  у якості окислювача за 25 °C, а сам каталізатор можна легко відновлювати та повторно використовувати без зниження каталітичної активності, яка становитиме понад 95% [2]; координаційний полімер  $(\text{H}_3\text{O})[\text{Ag}_6\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6\text{L}_4(\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2)]$  на основі метавольфрамат-аніону  $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{6-}$  та 2-піразинкарбонової кислоти (L) демонструє фотолюмінесцентні властивості завдяки перенесенню заряду з ліганда на  $\text{La}^{3+}$  [6]. Крім цього, La(III)-вмісні поліоксометалати є новим типом протон-провідного матеріалу й мають перспективи використання у електрохімічних пристроях, наприклад,  $\text{La}_{0.67}(\text{H}_2\text{O})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})\}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [7] та  $\text{La-NH}_3\text{CH}_2\text{COO-Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}$  [8] демонструють високу протонну провідність.

Такі практично корисні властивості підвищують зацікавленість до способів отримання як ізополі- (наприклад, сіль  $\text{Na}_2\text{La}_2[\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]\cdot 44\text{H}_2\text{O}$  з димеризованим лакунарним метавольфрамат-аніоном зі структурою Кеггіна [9], сіль  $\text{K}_6\text{Na}_4[\text{H}_{32}\{\text{La}_4(\text{WO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{16}[\text{W}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_4\}_3]\cdot (\sim 105\text{H}_2\text{O})$  із дипероксо гептавольфрамат-аніоном [10]), так і гетерополівольфраматів (наприклад, сіль із трилакунарним похідним аніону зі структурою Кеггіна  $\text{Na}_{12}\text{H}_3[\{\text{La}_3\text{O}_3(\text{OH})_2\}(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  [11], сіль із аніоном зі структурою Пікока–Уїклі  $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_7[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  [12]), дослідження їхньої кристалічної будови та мікроморфології. Варто також зазначити, що публікації, спрямовані на дослідження умов синтезу та характеристику властивостей саме  $\text{La}(\text{III})$ -вмісних поліоксвольфраматів, порівняно з іншими лантаноїдами, наразі залишаються менш чисельними.

У представлений роботі встановлено умови синтезу солей із гетерополідекавольфрамолантанідат(III)-аніоном зі структурою Пікока–Уїклі з водно-органічних розчинів. Вперше для виділення таких солей використано ацетонітрil та етанол, що розширює базу органічних розчинників, за допомогою яких можуть бути синтезовані монокристалні зразки середніх солей  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Виділені сполуки досліджено методами ІЧ-спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

**Вихідні речовини.** Розчин  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  готували розчиненням  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.) у дистильованій воді. Розчин  $\text{HNO}_3$  готували з концентрованої  $\text{HNO}_3$  (х. ч.,  $w = 63\%$ ). Точну концентрацію  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  визначали гравіметрично (гравіметрична форма  $\text{WO}_3$ ,  $\delta = 0.5\%$ ), а  $\text{HNO}_3$  – титруванням точних наважок перекристалізованого натрію тетраборату  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (індикатор метиловий червоний,  $\delta = 0.5\%$ ) за методиками, використаними в попередніх роботах [13–15]. Розчин  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  готували розчиненням  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.) у дистильованій воді. Концентрацію  $\text{La}(\text{III})$  визначали прямим комплексометричним титруванням розчином трилону Б в ацетатному буферному розчині з рН 5.5 (74.8 г  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.), 1 фіксанал  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (індикатор ксиленоловий оранжевий).

**ІЧ-спектроскопічний аналіз.** Інфрачервоні (ІЧ) спектри повітряно-сухих зразків синтезованих солей записано на ІЧ спектрометрі з перетворювачем Фур'є FTIR «Spectrum BXII» (Perkin–Elmer) (діапазон хвильових чисел 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , масова частка зразка в матриці з кристалічного KBr (ос. ч) становила 0.5%).

**Атомно-абсорбційна спектроскопія.** Визначення вмісту  $\text{Na}(\text{I})$  в солях ( $\delta = 2\%$ ) проведено на атомно-абсорбційному спектрометрі «Сатурн-3» в полум'ї ацетилен–повітря, використовуючи в якості джерела резонансного випромінювання височастотну безелектродну лампу ВСБ-2 ( $\lambda = 589.6$  нм, сила струму  $I = 70$  мА).

**Мікроскопічний аналіз.** Мікроскопічні дослідження проведено методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) на мікроскопі JSM-6490LV (JEOL, Японія). Сканування поверхні порошків  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  здійснено для перетертих повітряно-сухих зразків, нанесених на графітовий скотч у режимі зворотно-розсіяних електронів (BEC) під час елементного аналізу, та в режимі вторинних електронів (SEI) під час дослідження мікроморфології поверхні одержаних солей. Матеріал катода – лантану гексаборид,  $\text{LaB}_6$ ; розмір зони збудження під час точ-

кового елементного аналізу становив  $d = 5$  мкм в діаметрі та до 5 мкм у глибину; під час сканування в режимі ВЕС використано прискорювальну напругу 20 кВ; під час сканування в режимі SEI прискорювальна напруга складала 10 кВ. Елементний аналіз виконано на енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments).

**Методика синтезу.** Для синтезу  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  було використано 0.05 М розчини  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , підкислені до кислотності  $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$ , до яких за ретельного перемішування по краплях додавали стехіометричну кількість розчину  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  відповідно до загальної схеми:



Такий підхід вже був раніше успішно використаний для синтезу ізоструктурних солей із гетерополіаніоном зі структурою Пікока–Уїклі та іншими  $\text{Ln}(\text{III})$ -гетероатомами,  $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) [13–17].

Після зливання компонентів у стехіометричному співвідношенні  $\text{La} : \text{W} = 1:10$  до розчинів системи додавали органічні розчинники (до 50 об.%): ацетон (ч.д.а.) (система 1), ацетонітрил (ч.д.а.) (система 2), етанол (ч.д.а., 96%) (система 3). Додавання органічного розчинника приводило до опалесценції системи й до утворення кристалічного осаду білого кольору, який з'являвся приблизно за добу. Протягом перших 4 годин після додавання органічного розчинника системи 1–3 перемішували на магнітній мішалці, після чого залишали за 279 К на 3 доби. Далі отримані осади білого кольору відокремлювали від маточного розчину фільтруванням через фільтр «синя стрічка», промивали холодними сумішами дистильована вода: ацетон (50:50 об.%, система 1), дистильована вода: ацетонітрил (50:50 об.%, система 2), дистильована вода: етанол (50:50 об.%, система 3), висушували на повітрі до постійної маси й досліджували методами хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії та SEM.

**Методика аналізу.** Хімічний аналіз виділених солей проводили за наступною методикою. Вміст води ( $\delta = 0.5\%$ ) у зразках синтезованих солей визначали за втраченою масою після прожарювання точних наважок за 773 К. Аналіз на вміст  $\text{W}(\text{VI})$ ,  $\text{Na}^+$  та  $\text{La}^{3+}$  у синтезованих солях проводили з однієї наважки повітряно-сухого зразка в декількох паралельних пробах. Наважки солей ( $\sim 0.2000$  г) обробляли сумішню концентрованих кислот  $\text{HCl}$  (15 мл) і  $\text{HNO}_3$  (5 мл) та упарювали на водяній бані до вологого залишку, потім додавали ще 10 мл  $\text{HNO}_{3(\text{к})}$  та знову випарювали майже досуха. Після цього приливали по 70 мл дистильованої води та витримували протягом 2 годин на водяній бані, що приводило до утворення осаду  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , тоді як катіони  $\text{La}(\text{III})$  та  $\text{Na}(\text{I})$  залишалися в розчині. Осад відокремлювали фільтруванням через подвійний знезолений фільтр «синя стрічка», промивали теплим 3%-ом розчином  $\text{HNO}_3$ , прожарювали за 1073 К до гравіметричної форми  $\text{WO}_3$ .

В отриманому фільтраті визначали вміст катіонів  $\text{La}(\text{III})$  та  $\text{Na}(\text{I})$  прямим комплексонометричним титруванням і методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Визначення вмісту  $\text{La}(\text{III})$  проводили комплексонометричним титруванням. Для цього фільтрат упарювали майже досуха, додавали дистильовану воду до кінцевого об'єму 100 мл й відбирали аліквоту (1.00 мл). Розчин випарювали до 20 мл

й додавали 30 мл ацетатного буферного розчину (рН 5.5), після чого проводили титрування окремих аліквот розчином трилона Б. Точку еквівалентності фіксували візуально за зміною забарвлення індикатора ксиленолового оранжевого з рожевого на жовте ( $\delta = 0.5\%$ ). У розчині, який залишався після відокремлення  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  визначали вміст  $\text{Na}^+$  ( $\delta = 1\%$ ) методом атомно-абсорбційної спектроскопії після попередньої побудови градуального графіка за стандартним розчином  $\text{NaCl}$ .

Знайдені за результатами хімічного аналізу масові проценти дозволили встановити брутто-формули отриманих солей. Результати хімічного аналізу солей, виділених із водно-органічних розчинів  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ /розчинник подано в табл. 1.

Таблиця 1

Результати хімічного аналізу солей,  
отриманих за  $Z = 0.80$  із водно-органічних розчинів систем 1–3

Table 1

The results of chemical analysis of salts isolated  
at  $Z = 0.80$  from aqueous-organic solutions for systems 1–3

| Результати хімічного аналізу                                                                   | w, мас. %             |                         |               |                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------|----------------------|
|                                                                                                | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{La}_2\text{O}_3$ | $\text{WO}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$ |
| Знайдено для осаду, виділеного з системи 1 (вода: ацетон, 50:50 об.%) за $Z = 0.80$            | 8.0                   | 4.7                     | 68.2          | 18.5                 |
| Розраховано для $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ | 8.2                   | 4.8                     | 68.4          | 18.6                 |
| Знайдено для осаду, виділеного з системи 2 (вода: ацетонітрил, 50:50 об.%) за $Z = 0.80$       | 8.2                   | 4.8                     | 69.0          | 17.6                 |
| Розраховано для $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ | 8.3                   | 4.9                     | 69.1          | 17.7                 |
| Знайдено для осаду, виділеного з системи 3 (вода: етанол, 50:50 об.%) за $Z = 0.80$            | 8.2                   | 5.0                     | 69.8          | 17.4                 |
| Розраховано для $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ | 8.4                   | 4.9                     | 69.5          | 17.3                 |

## РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

**Умови синтезу.** На даний час відомо три способи синтезу солей із гетерополіде кавольфрамолантанідат(III)-аніоном,  $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ). Перший спосіб, запропонований у 1971 р. [18], полягає у підкисленні розчину  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ацетатною кислотою до рН 6.5–7.5 та додаванні розчинів нітратів або хлоридів лантанодів за 90 °С та ретельного перемішування. Одержання кристалічного осаду відбувається під час повільної кристалізації за кімнатної температури або за охолодження розчину до 5 °С. Солі, які отримують за допомогою такого способу, часто не є середніми, а найчастіше містять два протони в катіонній підґратці:  $\text{M}_7\text{H}_2[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Na, K, Cs, CH}_3\text{N}_3$ ) [1, 18]. Проте, у [19] було показано, що використання цього способу приводить до отримання суміші трьох солей – двох гетерополівольфраматів (з аніоном зі структурою Пікока–Уїклі та з асиметричним гетерополіаніоном із лакуарними похідними від аніонів зі структурою Ліндквіста та Кеггіна) та натрію паравольфрамату Б  $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ , а не до одержання однофазного продукту.



Другий спосіб, запропонований у 2006 р. [20], полягає у підкисленні розчину до необхідної кислотності  $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80\text{--}1.30$  та стабілізації рН шляхом введення ацетатного буферного розчину зі значенням рН, яке відповідає кислотності  $Z$  отримання гетерополіаніону з заданою кількістю протонів, та додаванні надлишку розчину талію нітрату. Використання даного способу [20–21] дозволило цілеспрямовано виділяти тільки аморфні талієві солі з Ho(III)- і Nd(III)-гетероатомами, як середні, так і з заданим числом протонів:  $\text{Ti}_{9-n}\text{H}_n[\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2\text{--}4$ ,  $m = 7\text{--}9$ ) [20] та  $\text{Ti}_{9-n}\text{H}_n[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1\text{--}3$ ,  $m = 7\text{--}11$ ) [21]. Третій спосіб, запропонований у [13–17], передбачає використання стехіометричних кількостей реагентів ( $\nu(\text{Ln}^{3+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{H}^+) = 1 : 10 : 8$ ). При цьому введення  $\text{H}^+$  досягається додаванням сильної нітратної кислоти, що виключає утворення буферного розчину і дозволяє розглядати введений з кислотою іон  $\text{H}^+$  як реагент, який повністю витрачається у реакції самозбирання аніону  $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . Завдяки використанню даної методики у [13–17] було цілеспрямовано виділено ізоструктурні середні солі  $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) [13–17] з середовища вода: ацетон (50:50 об.%).

У даній роботі з середовища вода: ацетон (50/50 об.%, система 1) так само було виділено  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  (табл. 1). Також було встановлено, що заміна ацетона на інший органічний розчинник, такий як ацетонітрил (система 2) або етанол (система 3), приводить до виділення кристалічних осадів білого кольору  $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (див. табл. 1).

Характер коливань каркасу Вольфрам–Оксиген в ІЧ-спектрах повітряно-сухих зразків солей свідчить про наявність у їхньому складі гетерополіаніону 10-го ряду зі структурою Пікока–Уїклі,  $[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  (рис. 1). При цьому коливання, які б свідчили про наявність кристалосольватних молекул органічного розчинника, в ІЧ-спектрах відсутні, що підтверджує саме кристалогідратний склад виділених солей.

Такий набір коливань в ІЧ-спектрах виділених солей є характерним для сайт-групи гетерополіаніона  $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  ( $\text{Ln} = \text{La}\text{--}\text{Lu}$ ) і є ідентичним до ІЧ-спектрів солей, будова яких була досліджена методом рентгеноструктурного аналізу [16–17].

### Мікроморфологія поверхні

Мікроскопічний аналіз, виконаний у режимі SEI, показав, що поверхні зерен  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  мають нечіткі розмиті границі. Розміри зерен зразків знаходяться у межах 140–300 нм (для солі, виділеної з системи 1), 200–400 нм (для солі, виділеної з системи 2) та 300–450 нм (для солі, виділеної з системи 3) (рис. 2).

Рівномірний контраст поверхонь зразків у режимі BEC свідчить про однофазність одержаних сполук (рис. 3).

На мікрофотографіях порошків  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 35, 33, 32$ ) у характеристичному рентгенівському випромінюванні відсутні зони з різною морфологією поверхні та спостерігається рівномірний розподіл La, Na, W, O без сегрегацій і ліквідацій, що підтверджує однофазність продуктів синтезу (рис. 4–6).



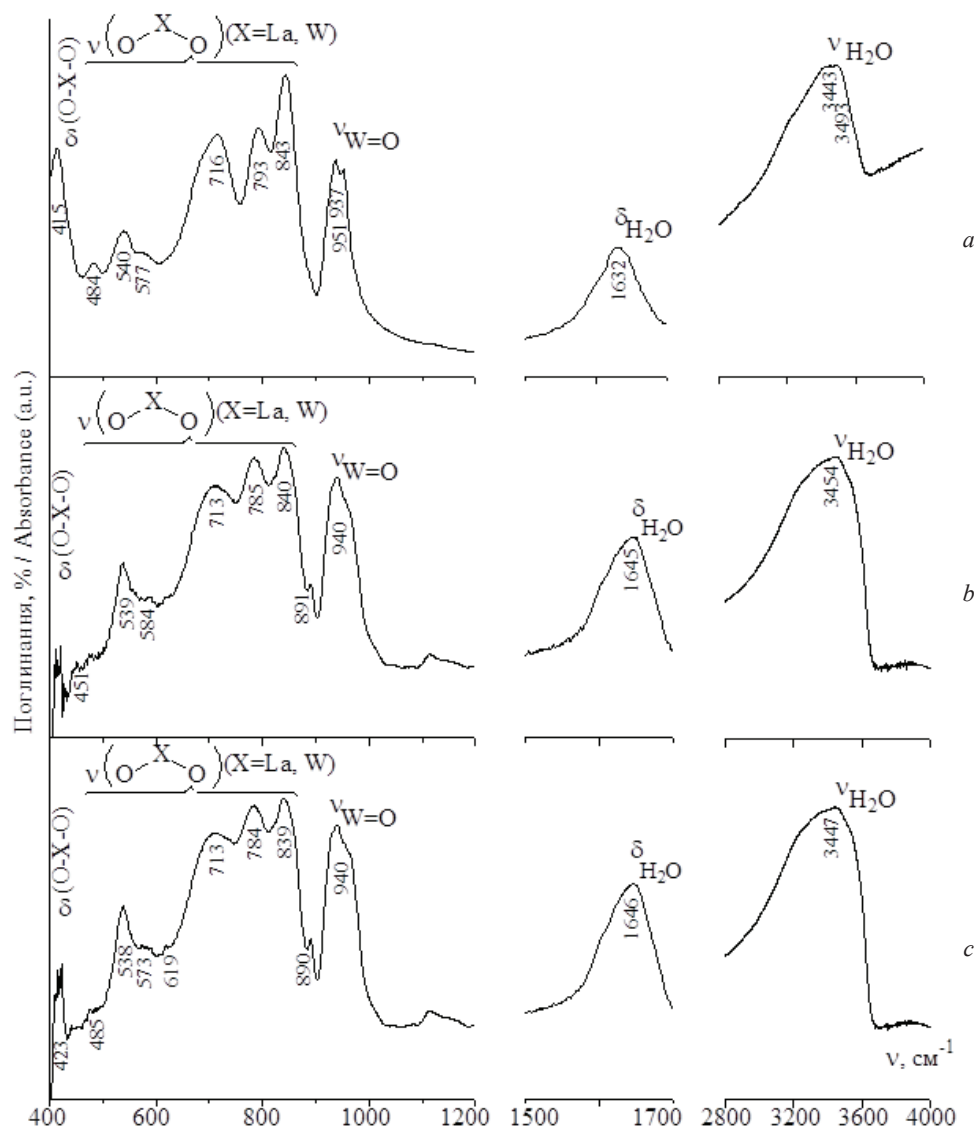


Рис. 1. ІЧ-спектри солей  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : *a* – віділено з системи 1,  $n = 35$ ; *b* – віділено з системи 2,  $n = 33$ ; *c* – віділено з системи 3,  $n = 32$

Fig. 1. FT-IR spectra for  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : *a* isolated from system 1,  $n = 35$ ; *b* – isolated from system 2,  $n = 33$ ; *c* – isolated from system 3,  $n = 32$

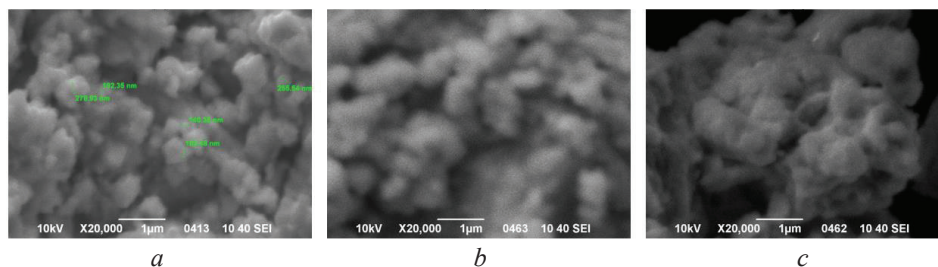


Рис. 2. SEM-зображення поверхні порошків  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  у режимі SEI ( $\times 20\,000$  разів):  
*a* – сіль, виділена з системи 1,  $n = 35$ ; *b* – сіль, виділена з системи 2,  $n = 33$ ; *c* – сіль, виділено з системи 3,  $n = 32$ .

Fig. 2. SEM image for  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  powder surfaces in SEI mode ( $\times 20\,000$ ):  
*a* – isolated from system 1,  $n = 35$ ; *b* – isolated from system 2,  $n = 33$ ;  
*c* – isolated from system 3,  $n = 32$ .

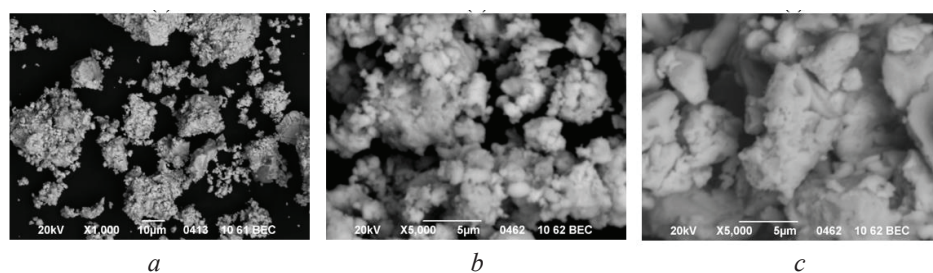


Рис. 3. SEM-зображення поверхні порошків  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  у режимі BEC ( $\times 1\,000$  та  $\times 5\,000$  разів): *a* – сіль, виділена з системи 1,  $n = 35$ ; *b* сіль, виділена з системи 2,  $n = 33$ ; *c* – сіль, виділено з системи 3,  $n = 32$

Fig. 3. SEM image for  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  powder surfaces in BEC mode ( $\times 1\,000$  and  $\times 5\,000$ ): *a* – isolated from system 1,  $n = 35$ ; *b* – isolated from system 2,  $n = 33$ ; *c* – isolated from system 3,  $n = 32$

Незначні відхилення від однорідності зображення поверхні, які спостерігаються на сумарних картах (наведено ліворуч на рис. 4–6), обумовлені екрануванням від рельєфу поверхні досліджуваних зразків.

Рентгеноспектральний мікроаналіз, проведений у різних областях поверхні порошків із різною площею, підтвердив результати хімічного аналізу (див. табл. 1) та склав для усіх зразків  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  мольне відношення елементів La: Na: W = 1:9:10.

Отже, проведене дослідження дозволило розширити перелік органічних розчинників, які можуть бути використані для синтезу середніх солей із гетерополіаніоном зі структурою Пікока–Уіклі з водно-органічних розчинів. Використання

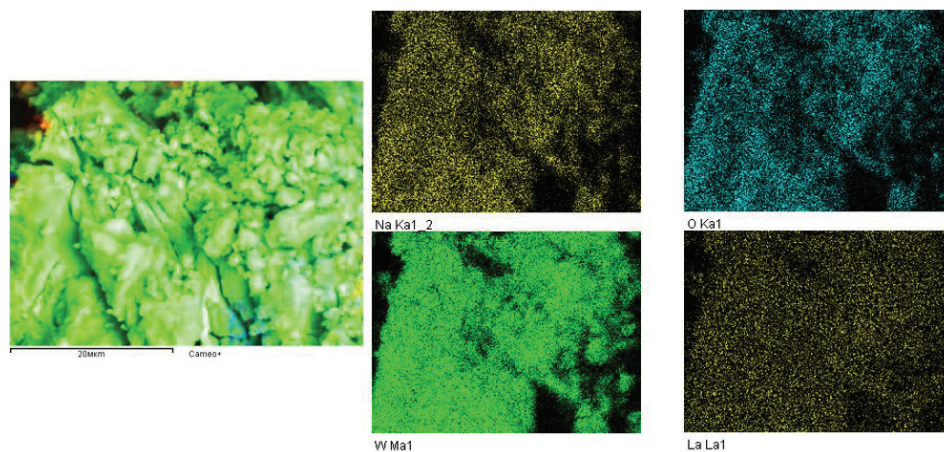


Рис. 4. Зображення поверхні порошку  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  в характерному рентгенівському випромінюванні

Fig. 4. Image of the  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  powder surface in the characteristic X-ray radiation

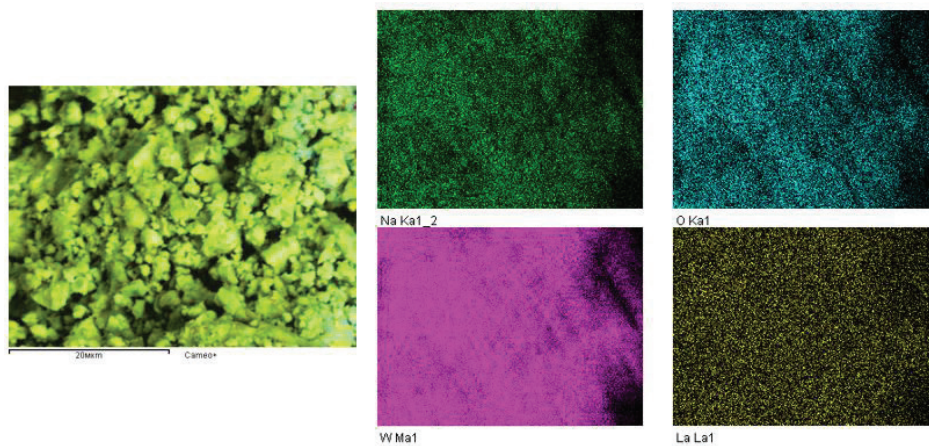


Рис. 5. Зображення поверхні порошку  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$  в характерному рентгенівському випромінюванні

Fig. 5. Image of the  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$  powder surface in the characteristic X-ray radiation

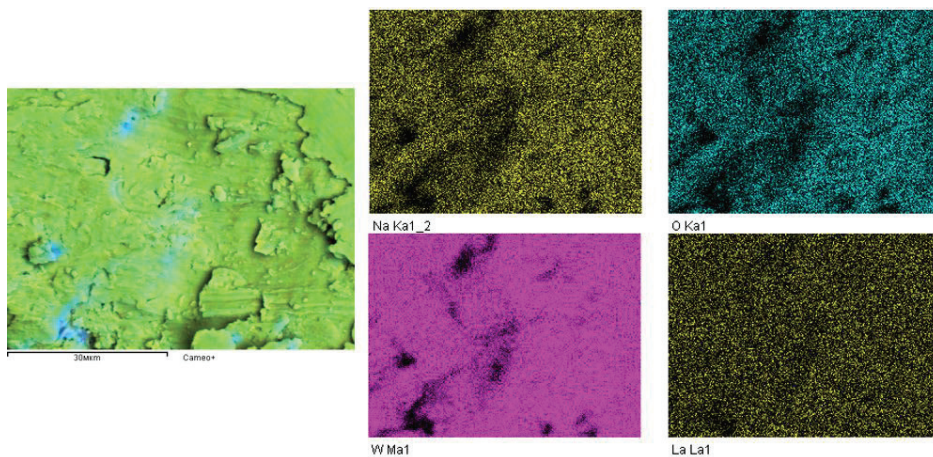


Рис. 6. Зображення поверхні порошку  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  в характеристичному рентгенівському випромінюванні

Fig. 6. Image of the  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  powder surface in the characteristic X-ray radiation

ацетонітрилу та етанолу для виділення  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  може бути застосоване для синтезу солей із іншими гетероатомами-лантанідами.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено умови утворення La(III)-вмісних поліоксовольфраматів у підкислених до кислотності  $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$  розчинах системи  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ /органічний розчинник (співвідношення вода: органічний розчинник (ацетон, ацетонітрил, етанол) = 50:50 об.%). Встановлено, що під час висолювання додаванням органічного розчинника відбувається кристалізація середніх солей  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 32-35$ ).

2. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що аніон  $[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  у складі виділених солей належить до структури Пікока-Уіклі. В ІЧ-спектрах сполук відсутні валентні та деформаційні коливання, які б могли свідчити про наявність сольватних молекул органічних сполук у складі кристалічного продукту.

3. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено однофазність синтезованих солей і визначено розміри зерен синтезованих зразків (від 140–300 нм для солі, виділеної з системи вода: ацетон, до 300–450 нм для солі, виділеної з системи вода: етанол).

## ПОДЯКА

Робота виконана у відповідності до програми фундаментальних досліджень Міністерства освіти і науки України (проект 0122U000762).



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Chen Y., Zhao Sh., Song Y.-F. An efficient heterogeneous catalyst based on highly dispersed  $\text{Na}_7\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  nanoparticles on mesoporous silica for deep desulfurization // *Appl. Catal. A-Gen.* – 2013. – Vol. 466. – P. 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.030>
2. Zhao S., Jia Y., Song Y.-F. Highly efficient and selective oxidation of various substrates under mild conditions using a lanthanum-containing polyoxometalate as catalyst // *Appl. Catal. A-Gen.* – 2013. – Vol. 453. – P. 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.014>
3. Lotfian N., Heravi M. M., Mirzaei M., Daraie M. Investigation of the uncommon basic properties of  $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) by changing central lanthanoids in the syntheses of pyrazolopyranopyrimidines // *J. Mol. Struct.* – 2020. – Vol. 1199. – Art. No. 126953. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126953>
4. Lu Y., Yue Ch., Liu B., Zhang M., Li Y., Yang W., Lin Y., Pan Y., Sun D., Liu Y. The encapsulation of POM clusters into MIL-101(Cr) at molecular level:  $\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ , an efficient catalyst for oxidative desulfurization // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2021. – Vol. 311. – Art. No. 110694. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110694>
5. Shi X., Wang Z., Takei T., Wang X., Zhu Q., Li X., Kim B.-N., Sun X., Li J.-G. Selective Crystallization of Four Tungstates ( $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_4\text{W}_8\text{O}_{45}$ , and  $\text{La}_6\text{W}_{10}\text{O}_{55}$ ) via Hydrothermal Reaction and Comparative Study of  $\text{Eu}^{3+}$  Luminescence // *Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 57, N11. – P. 6632–6640. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00807>
6. Lv Y., Chen Y.-G., Li X.-M. A Ag–La coordination polymer with metatungstate and 2-pyrazinecarboxylic acid. Synthesis, structure and luminescence // *Inorg. Chem. Comm.* – 2014. – Vol. 45. – P. 33–35. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.03.044>
7. Khan S. U., Liu B.-L., Akhtar M., Du J., Peng J., Zhao X., Xi W. G., Zang H.-Y., Li Y.-G. Proton conductive watery channels constructed by in situ generated 3D lanthanide connected monolacunary polyoxometalate // *Inorg. Chem. Comm.* – 2018. – Vol. 97. – P. 187–190. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.09.036>
8. Yan T.-T., Xuan Zh.-X., Wang Sh., Zhang X., Luo F. Facile one-pot construction of Polyoxometalate-based lanthanide-amino acid coordination polymers for proton conduction // *Inorg. Chem. Comm.* – 2019. – Vol. 105. – P. 147–150. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.003>
9. Ismail A. H., Dickman M. H., Kortz U. 22-Isopolytungstate Fragment  $[\text{H}_2\text{W}_{22}\text{O}_{74}]^{14-}$  Coordinated to Lanthanide Ions // *Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 48, N4. – P. 1559–1565. <https://doi.org/10.1021/ic801946m>
10. Song L., Zhang D., Ma P., Liang Zh., Wang J., Niu J. Lanthanide-containing peroxoisopolytungstate with tetrahedral  $\text{WO}_4^{2-}$  template core,  $[\text{Ln}_4(\text{WO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{16}\{\text{W}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2\}_4]^{14-}$  // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – Vol. 15, N23. – P. 4597–4600. <https://doi.org/10.1039/C3CE40343B>
11. Tomsa A.-R., Muresan L., Koutsodimou A., Falaras P., Rusu M. Synthesis and characterisation of two new lanthanide sandwich-type heteropolyoxometalates // *Polyhedron.* – 2003. – Vol. 22, N21. – P. 2901–2909. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00456-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00456-X)
12. Almeida Paz F. A., Balula M. S. S., Cavaleiro A. M. V., Klinowski J., Nogueira H. I. S. A lanthanum(III) complex with a lacunary polyoxotungstate:  $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_2[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  // *Acta Crystallogr. E.* – 2005. – Vol. E61. – P. i28–i31. <https://doi.org/10.1107/S1600536805003557>
13. Mariichak O. Yu., Ivantsova E. S., Rozantsev G. M., Radio S. V. Thulium-Containing Heteropoly Tungstate With Peacock-Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology // *Питання хімії та хімічної технології.* – 2015. – № 3. – С. 38–44.
14. Марійчак А.Ю., Розанцев Г.М., Радіо С.В. Синтез, ИК-спектроскопический анализ и микроморфология поверхности  $\text{Ce}(\text{III})$  и  $\text{Ce}(\text{IV})$ -содержащих гетерополивольфраматов с анионом со структурой Пикока-Уикли // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2017. – Т. 22, № 3 (63). – С. 42–52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3\(63\).109388](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3(63).109388)
15. Марійчак О.Ю., Олексій Ю.А., Розанцев Г.М., Радіо С.В. Синтез, ІЧ-спектроскопічний аналіз і микроморфологія поверхні  $\text{Ho}(\text{III})$ -вмісних поліоксовольфраматів // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2020. – Т. 25, № 3 (75). – С. 63–75. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211723](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211723)
16. Mariichak O. Yu., Ignatyeva V. V., Baumer V. N., Rozantsev G. M., Radio S. V. Heteropoly decatungstolanthanidates(III) with Peacock-Weakley type anion: Synthesis and crystal structure of isostructural salts  $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Er}$ ) // *J. Chem. Crystallogr.* – 2020. – Vol. 50, N3. – P. 255–266. <https://doi.org/10.1007/s10870-020-00845-2>
17. Mariichak O. Y., Kaabel S., Karpichev Y. A., Rozantsev G. M., Radio S. V., Pichon C., Bolvin H., Sutter J.-P. Crystal Structure and Magnetic Properties of Peacock-Weakley Type Polyoxometalates  $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}$ ): Rare Example of  $\text{Tm}(\text{III})$  SMM // *Magnetochem.* – 2020. – Vol. 6, N4. – Art. No. 53. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040053>

18. Peacock R. D., Weakley T. J. R. Heteropolytungstate Complexes of the Lanthanide Elements. Part I. Preparation and Reactions // J. Chem. Soc. A. – 1971. – P. 1836–1839. <https://doi.org/10.1039/J19710001836>
19. Ortiz-Acosta D., Feller R. K., Scott B. L., Del Sesto R. E. Isolation of an Asymmetric Lanthanide Polyoxometalate,  $\text{Na}_{12}\text{H}[(\text{W}_5\text{O}_{19})\text{Tb}(\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{39})]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$ , Containing Two Distinct Isopolyanions // J. Chem. Crystallogr. – 2012. – Vol. 42, N7. – P. 651–655. <https://doi.org/10.1007/s10870-012-0311-z>
20. Rozantsev G. M., Ignatyeva V. V. Mathematical Modeling of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions // Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 51, N9. – P. 1509–1515. <https://doi.org/10.1134/S0036023606090166>
21. Rozantsev G. M., Ignatyeva V. V. Ionic Equilibria for Hetero-10-tungstateodimates: Study and Modeling // Russ. J. Coord. Chem. – 2007. – Vol. 33, N9. – P. 641–647. <https://doi.org/10.1134/S1070328407090035>

Стаття надійшла до редакції: 15.11.2022

**O. Yu. Mariichak, A. O. Zakharchuk, G. M. Rozantsev, S. V. Radio**

Vasyl' Stus Donetsk National University, Research Laboratory «Chemistry of Polyoxometalates and Complex Oxide Systems» of the Department for Research, vul. 600-richchia, 21–601, Vinnytsia, 21027, Ukraine

#### SYNTHESIS OF LANTHANUM(III)-CONTAINING HETEROPOLY COMPOUNDS WITH THE PEACOCK-WEAKLEY TYPE ANION FROM AQUEOUS-ORGANIC SOLUTIONS

Conditions necessary for the formation of La(III)-containing polyoxotungstates in solutions of the system  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}/\text{Solvent}$  (Solvent = acetone, acetonitrile, ethanol; 50/50 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$ : Solvent ratio) acidified to acidity  $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 0.80$  were elaborated. It was established that during salting out, the addition of an organic solvent leads to the crystallization of normal salts,  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 32-35$ ). Using FT-IR spectroscopy, it was shown that the anion  $[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  in the composition of the isolated salts belongs to the Peacock–Weakley type of structure and the absence of solvent molecules in the composition of the crystalline product was established. Using the method of scanning electron microscopy, the single-phase nature of the synthesized salts was established (according to the uniform contrast of the surface of the samples during scanning in the backscattered electron mode and according to the results of energy dispersive X-ray microanalysis), and the grain sizes were determined (from 140–300 nm for the salt isolated from the  $\text{H}_2\text{O}$ : acetone medium, to 300–450 nm for the salt isolated from the  $\text{H}_2\text{O}$ : ethanol system). Microphotographs of powders of  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  salts powders in characteristic X-ray emission do not show zones with different surface morphology, and demonstrate uniform distributions of Na, La, W, and O without segregation, which confirms the single-phase nature of the samples isolated from aqueous-organic solutions. The conducted research made it possible to expand the list of organic solvents that can be used for the synthesis of normal salts with a heteropoly anion with a Peacock–Weakley type of structure from aqueous-organic solutions. The use of acetonitrile and ethanol for  $\text{Na}_9[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  isolating can be extended to the synthesis of salts with other lanthanide heteroatoms.

**Key words:** polyoxometalate, heteropoly anion, Lanthanum, tungstate, FT-IR spectroscopy, surface micromorphology, synthesis, aqueous-organic media.

## REFERENCES

1. Chen Y., Zhao Sh., Song Y.-F. *An efficient heterogeneous catalyst based on highly dispersed  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  nanoparticles on mesoporous silica for deep desulfurization*. Appl. Catal. A-Gen. 2013, vol. 466, pp. 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.030>
2. Zhao S., Jia Y., Song Y.-F. *Highly efficient and selective oxidation of various substrates under mild conditions using a lanthanum-containing polyoxometalate as catalyst*. Appl. Catal. A-Gen. 2013, vol. 453, pp. 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.014>
3. Lotfian N., Heravi M. M., Mirzaei M., Daraie M. *Investigation of the uncommon basic properties of  $[\text{Ln}(\text{W}_3\text{O}_{18})_3]^{9-}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) by changing central lanthanoids in the syntheses of pyrazolopyranopyrimidines*. J. Mol. Struct. 2020, vol. 1199, Art. No. 126953. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126953>
4. Lu Y., Yue Ch., Liu B., Zhang M., Li Y., Yang W., Lin Y., Pan Y., Sun D., Liu Y. *The encapsulation of POM clusters into MIL-101(Cr) at molecular level:  $\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ , an efficient catalyst for oxidative desulfurization*. Micropor. Mesopor. Mat. 2021, vol. 311, Art. No. 110694. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110694>
5. Shi X., Wang Z., Takei T., Wang X., Zhu Q., Li X., Kim B.-N., Sun X., Li J.-G. *Selective Crystallization of Four Tungstates ( $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$ , and  $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{13}$ ) via Hydrothermal Reaction and Comparative Study of  $\text{Eu}^{3+}$  Luminescence*. Inorg. Chem. 2018, vol. 57, no 11, pp. 6632–6640. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00807>
6. Lv Y., Chen Y.-G., Li X.-M. *A Ag–La coordination polymer with metatungstate and 2-pyrazinecarboxylic acid. Synthesis, structure and luminescence*. Inorg. Chem. Comm. 2014, vol. 45, pp. 33–35. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.03.044>
7. Khan S. U., Liu B.-L., Akhtar M., Du J., Peng J., Zhao X., Xi W. G., Zang H.-Y., Li Y.-G. *Proton conductive watery channels constructed by in situ generated 3D lanthanide connected monolacunary polyoxometalate*. Inorg. Chem. Comm. 2018, vol. 97, pp. 187–190. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.09.036>
8. Yan T.-T., Xuan Zh.-X., Wang Sh., Zhang X., Luo F. *Facile one-pot construction of Polyoxometalate-based lanthanide-amino acid coordination polymers for proton conduction*. Inorg. Chem. Comm., 2019, vol. 105, pp. 147–150. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.003>
9. Ismail A. H., Dickman M. H., Kortz U. *22-Isopolytungstate Fragment  $[\text{H}_3\text{W}_{22}\text{O}_{74}]^{14-}$  Coordinated to Lanthanide Ions*. Inorg. Chem., 2009, vol. 48, no 4, pp. 1559–1565. <https://doi.org/10.1021/ic801946m>
10. Song L., Zhang D., Ma P., Liang Zh., Wang J., Niu J. *Lanthanide-containing peroxoisopolytungstate with tetrahedral  $\text{WO}_4^{2-}$  template core,  $[\text{Ln}_4(\text{WO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{16}\{\text{W}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2\}_4]^{14-}$* . CrystEngComm. 2013, vol. 15, no 23, pp. 4597–4600. <https://doi.org/10.1039/C3CE40343B>
11. Tomsa A.-R., Muresan L., Koutsodimou A., Falaras P., Rusu M. *Synthesis and characterisation of two new lanthanide sandwich-type heteropolyoxometalates*. Polyhedron. 2003, vol. 22, no 21, pp. 2901–2909. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00456-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00456-X)
12. Almeida Paz F. A., Balula M. S. S., Cavaleiro A. M. V., Klinowski J., Nogueira H. I. S. *A lanthanum(III) complex with a lacunary polyoxotungstate:  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_2[\text{La}(\text{W}_3\text{O}_{18})_3] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$* . Acta Crystallogr. E. 2005, vol. E61, pp. i28–i31. <https://doi.org/10.1107/S1600536805003557>
13. Mariichak O. Yu., Ivantsova E. S., Rozantsev G. M., Radio S. V. *Thulium–Containing Heteropoly Tungstate With Peacock–Weakley Anion: Synthesis, Properties, And Surface Micromorphology*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. 2015, no 3, pp. 38–44.
14. Mariichak O. Yu., Rozantsev G. M., Radio S. V. *Synthesis, FTIR spectroscopy, and surface micromorphology of Ce(III) and Ce(IV)-containing heteropoly tungstates with Peacock–Weakley structure of anion*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 3(63), pp. 42–52. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3\(63\).109388](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2017.3(63).109388) (in Russian)
15. Mariichak O. Yu., Oleksii Yu. A., Rozantsev G. M., Radio S. V. *Synthesis, FT–IR spectroscopy and surface micromorphology of Ho(III)-containing polyoxotungstates*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2020, vol. 25, no 3(75), pp. 63–75. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211723](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211723) (in Ukrainian)
16. Mariichak O. Yu., Ignatyeva V. V., Baumer V. N., Rozantsev G. M., Radio S. V. *Heteropoly decatungstolanthanidates(III) with Peacock–Weakley type anion: Synthesis and crystal structure of isostructural salts  $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_3\text{O}_{18})_3] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Er}$ )*. J. Chem. Crystallogr. 2020, vol. 50, no 3, pp. 255–266. <https://doi.org/10.1007/s10870-020-00845-2>



17. Mariichak O.Y., Kaabel S., Karpichev Y.A., Rozantsev G.M., Radio S.V., Pichon C., Bolvin H., Sutter J.-P. *Crystal Structure and Magnetic Properties of Peacock–Weakley Type Polyoxometalates  $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}$ ): Rare Example of  $\text{Tm(III)}$  SMM*. Magnetochem. 2020, vol. 6, no 4, Art. No. 53. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040053>
18. Peacock R. D., Weakley T.J.R. *Heteropolytungstate Complexes of the Lanthanide Elements. Part I. Preparation and Reactions*. J. Chem. Soc. A. 1971, pp. 1836–1839. <https://doi.org/10.1039/J19710001836>
19. Ortiz-Acosta D., Feller R. K., Scott B. L., Del Sesto R. E. *Isolation of an Asymmetric Lanthanide Polyoxometalate,  $\text{Na}_{12}\text{H}[(\text{W}_5\text{O}_{19})\text{Tb}(\text{H}_2\text{W}_{11}\text{O}_{39})]\cdot 42\text{H}_2\text{O}$ , Containing Two Distinct Isopolyanions*. J. Chem. Crystallogr. 2012, vol. 42, no 7, pp. 651–655. <https://doi.org/10.1007/s10870-012-0311-z>
20. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. *Mathematical Modeling of Equilibria and the State of Holmium Heteropolytungstate ions*. Russ. J. Inorg. Chem. 2006, vol. 51, no 9, pp. 1509–1515. <https://doi.org/10.1134/S0036023606090166>
21. Rozantsev G.M., Ignatyeva V.V. *Ionic Equilibria for Hetero-10–tungstoneodimates: Study and Modeling*. Russ. J. Coord. Chem. 2007, vol. 33, no 9, pp. 641–647. <https://doi.org/10.1134/S1070328407090035>

УДК 541.64

**O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova**

I. I. Mechnikov Odesa National University,  
Department of Organic and Pharmaceutical Chemistry,  
Dvorianska St., 2, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: ovchev@ukr.net

### CHELATES OF 3-ALLYLPENTAN-2,4-DIONE FOR THE SYNTHESIS OF BRANCHED THERMOSTABLE POLYMETHYL METHACRYLATE

Radical polymerization of methyl methacrylate with the addition of Cu(II), Ni(II), Co(II) 3-allylpentan-2,4-dione chelates was carried out. It is shown that in the case of the cobalt complex, the process occurs at rates comparable to those of the traditional radical initiator, benzoyl peroxide. The resulting polymethyl methacrylate has large molecular weights and contains fragments of  $\beta$ -diketonates in the polymer, which graft side chains. The branched structure of the polymer is proven based on the calculation of the Zimm-Stockmeier factor. It has been established that the branched polymethyl methacrylate obtained on the basis of chelates has a higher thermal stability compared to the sample obtained using benzoyl peroxide.

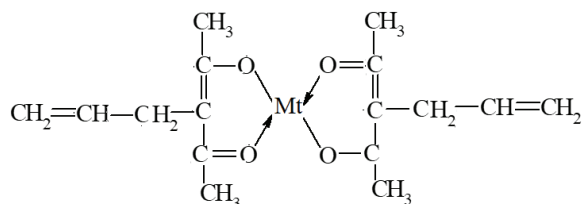
**Keywords:** polymethyl methacrylate, unsaturated  $\beta$ -diketonates of transition metals, thermo-oxidative destruction, branched polymers.

Polymethyl methacrylate (PMMA) is a transparent thermoplastic that is widely used as a structural material in many industries: construction, automotive, medicine, etc. In industry, the main methods of its extraction are mass radical polymerization and emulsion polymerization. The addition of various additives to PMMA ensures the creation of composites, which allows modification of the physicochemical and mechanical properties of this polymer. Therefore, the search for new inexpensive initiators for the synthesis of PMMA, which are also able to improve its properties, is an actual direction of polymer chemistry.

In our previous studies, it was shown that some unsaturated  $\beta$ -diketonates of transition metals, primarily cobalt(II), can initiate radical polymerization of vinyl monomers, while simultaneously acting as metallomonomers [1]. The introduction of chelate groups into the macromolecule provokes the formation of side branches, which can give such materials improved properties. Thus, in work [2], using polystyrene as an example, it was shown that the method of metal-containing polymers synthesis directly affects their structure and ability to thermo-oxidative destruction. It is also known that  $\beta$ -diketonates, added as compounds to the finished PMMA, are able to increase its stability to thermo-oxidative destruction [3]. The presented work investigated the possibility of using 3-allylpentane-2,4-dionates of some transition metals (APD-Mt, where Mt = Cu(II), Ni(II), Co(II)) for the synthesis of PMMA, their influence on the structure and thermo-oxidative properties of products.

## MATERIALS AND RESEARCH METHODS

3-Allylpentan-2,4-dione and its metal chelates APD-Mt were synthesized according to the methods [4, 5], respectively. Cobalt(II) and nickel(II) complexes contain  $\beta$ -diketone ligand and two water molecules in the coordination sphere and are octahedra, APD-Cu has a planar-square structure.



3-allylpentan-2,4-dionate (APD-Mt),  
Mt = Cu(II), Ni(II), Co(II)

Radical polymerization of MMA was carried out in a block at a temperature of 70 °C with APD-Mt concentrations, mol/l: Cu, Co –  $(3,0-0,25) \cdot 10^{-2}$ ; Ni –  $(1,0-0,1) \cdot 10^{-2}$ . The upper concentration limit depends on the solubility of chelates in MMA. Initiation with cobalt chelate was carried out in a wider temperature range – 50–85 °C, and also with the use of some solvents: toluene, methyl ethyl ketone (MEK) and dimethylformamide (DMFA), while  $[MMA] = 3,54$  mol/l. The calculation of the initial rate of polymerization ( $V_0$ ) was carried out graphically by the tangent of the inclination angle to the curve of the dependence of conversion on time in the stationary section at a conversion (S) of approximately 10%. The content of metals ( $\omega_{Mt}$ ) was determined on the «Saturn» atomic adsorption spectrophotometer, having previously burned the organic part in a mixture of nitric and perchloric acids. The molecular weights of  $M_w$  and  $M_n$  were determined by gel permeation chromatography using a liquid chromatograph «Waters 200» on styrogel columns with exclusion limits of  $10^3$ , 500 and 200 Å (Set A) and  $3 \cdot 10^3$ ,  $3 \cdot 10^4$  and  $3 \cdot 10^5$  Å (Set B), eluent – tetrahydrofuran, speed – 1,0 ml/min. The characteristic viscosity  $[\eta]$  of PMMA was measured in benzene. The study of the thermo-oxidative destruction process was carried out by the method of dynamic thermogravimetry on the Derivatograph Q-1500D System F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey in the temperature range of 20–700 °C in the air atmosphere with the simultaneous removal of gaseous products of destruction. Heating speed – 10 degrees/min. Sample weight was 50 mg. Based on the analysis of TG and DTA curves, thermogravimetric characteristics were calculated:  $T_B$  and  $T_E$  – temperatures of the beginning and the end of thermo-oxidative destruction, respectively.

## RESULTS AND DISCUSSION

Kinetic studies revealed that the polymerization rate of MMA depends on the nature of the metal:  $Cu < Ni < Co$  (Table 1). At the same time, in comparison with the most widely used radical initiator – benzoyl peroxide (PB), at the same concentrations, cobalt(II) chelate shows comparable rates of the process. Polymerization of MMA under the influence of  $\beta$ -diketonates of transition metals occurs with induction periods ( $\tau_{ind}$ ), which is due to the ability of chelates to form intermolecular complexes with the carbonyl group of the monomer.

Table 1

Kinetic parameters of MMA polymerization and the amount of metal in polymers under the influence of initiators APD-Mt.  $[APD-Mt] = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/l

| Initiator | Polymerization conditions | T, °C | $V_0 \cdot 10^5, \frac{\text{mol}}{(\text{l} \cdot \text{sek})}$ | $*V \cdot 10^5, \frac{\text{mol}}{(\text{l} \cdot \text{sek})}$ | S, % | $\tau_{\text{ind}}, \frac{\text{min}}{\text{min}}$ | $\omega, 10^{\frac{\text{Mg}}{\text{Mg}}}$ |
|-----------|---------------------------|-------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| APD-Cu    | blok                      | 70    | 13,0                                                             | 1,5                                                             | 9,3  | 34                                                 | 2,5                                        |
| APD-Ni    |                           | 70    | 16,2                                                             | 1,8                                                             | 9,6  | 10                                                 | 3,8                                        |
| APD-Co    |                           | 70    | 34,5                                                             | 3,9                                                             | 9,4  | 230                                                | 2,6                                        |
|           |                           | 60    | 17,4                                                             | 2,0                                                             | 7,9  | 810                                                | 2,0                                        |
|           |                           | 85    | 78,3                                                             | 8,8                                                             | 10,4 | 39                                                 | 7,0                                        |
|           | toluene                   | 70    | 28,8                                                             | 8,1                                                             | 9,1  | 164                                                | 7,0                                        |
| MEK       | 93,0                      |       | 26,3                                                             | 5,9                                                             | 31   | 4,0                                                |                                            |
| DMFA      | 9,4                       |       | 2,7                                                              | 7,8                                                             | 105  | -                                                  |                                            |
| PB        | blok                      |       | 44,3                                                             | 5,0                                                             | 9,8  | 0                                                  | -                                          |

$$*V = V_0/[M]$$

It is possible to reduce  $\tau_{\text{ind}}$  and increase the reaction speed by using a donor solvent and higher synthesis temperatures, which was shown on the example of cobalt chelate (Fig. 1).

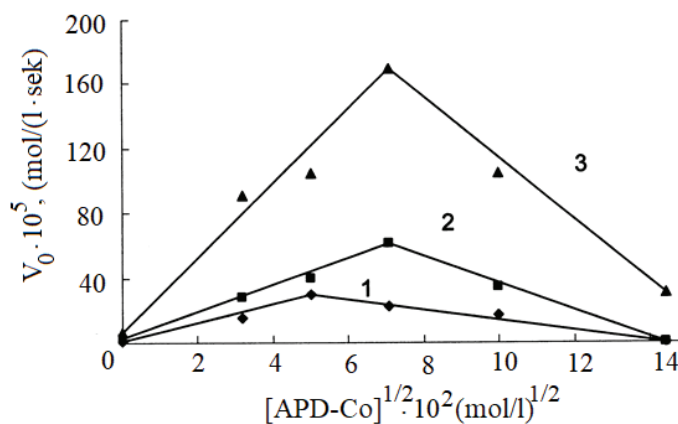


Fig.1. Dependence of MMA polymerization rate on APD-Co concentration.  
T, °C: 1–60; 2–70; 3–85.

The logarithmic dependence of the polymerization rate on the concentration of chelate for APD-Cu and APD-Ni is linear (Fig. 2), the order of chelate is 0,5 and 0,3, respectively, which indicates the course of the process according to the usual free-radical mechanism. Initiation with cobalt chelate, as can be seen from Fig. 1, 2, has a certain feature, which is manifested in the nonlinear dependence of the polymerization rate on the concentration

of the initiator. This indicates the presence of polymerization inhibition after exceeding a certain concentration ( $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l), which begins to prevail over initiation. Therefore, determining the reaction order is possible only on the straight section of curve 1 (Fig. 2), which is in the concentration interval  $(0,1-1,0) \cdot 10^{-2}$  mol/l. Inhibition is associated with a greater tendency of cobalt atoms to form complexes with free radicals, which makes their further activity in initiation impossible. A similar phenomenon was observed by us during the polymerization of styrene, which is known to have the donor character of radicals, so the inhibition for it is expressed to an even greater degree [1].

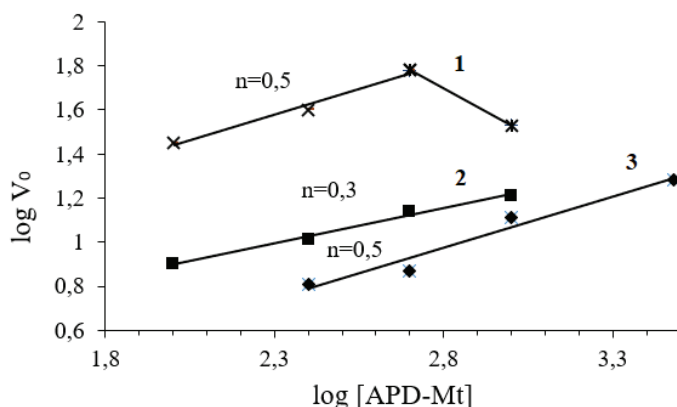


Fig.2. Logarithmic dependence of MMA polymerization rate on APD-Mt concentration:  
1 – Co; 2 – Ni; 3 – Cu. T = 70 °C

Inhibition leads to a decrease in the metal content in the polymer, since a significant part of the metal is lost with low molecular weight fractions and is removed from the system. This is well illustrated by fig. 3 (curves 1, 2): APD-Co chelate, for which inhibition was observed, has a maximum metal content ( $\omega_{Mt}, \%$ ), which coincides with the maximum of the reaction rate (Fig. 3, curve 1). For APD-Cu, the course of polymerization is not complicated by inhibition, the  $[APD-Mt] - \omega_{Mt}$  dependence is linear (Fig. 3, line 3). From fig. 3 also shows that it is possible to increase the metal content in the polymer and shift the concentration limit if the reaction temperature is increased.

The presence of a significant amount of metal in the polymers proves that APD-Mt probably enters the macromolecule not only as an initiator, but also as a comonomer, since it has a double bond in the ligand. This fact can be indicated by an increase in the amount of metal with an increase in the polymerization temperature, as well as a reduced order according to the initiator (in the case of APD-Ni). Molecular masses (MM) of PMMA obtained with the participation of APD-Ni with the maximum concentration were  $M_N = 5,44 \cdot 10^5$ ;  $M_w = 9,78 \cdot 10^5$ ;  $PDI = M_w/M_N = 1,80$ . Therefore, it can be seen that this chelate provides the formation of high-molecular PMMA with high, almost millions, MM with a low PDI, while the polymerization rates are also sufficiently high. Measurement of the metal content of the polymer showed that PMMA contains 0,038% of nickel, which, taking into account the  $M_w$  value, is 7 fragments of APD-Ni per one macromolecule. That is, the chelate simultaneously exhibits the functions of initiator and comonomer. Entering

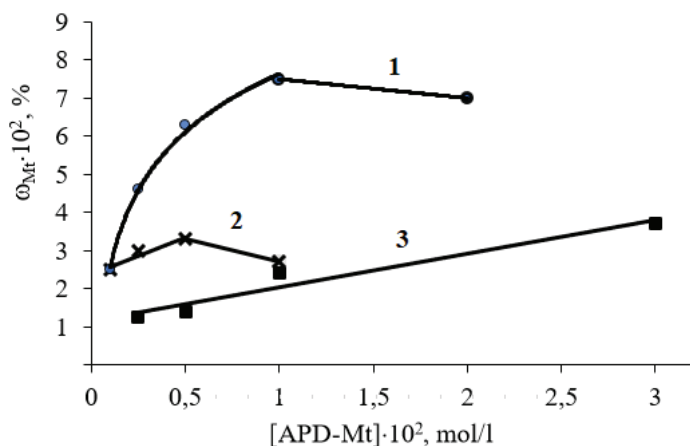


Fig. 3. Dependence of the amount of metal in br-PMMA on the initial concentration of chelates APD-Mt: 1 – Co (1, 2); 2 – Cu (3). T, °C: 1–85; 2–70 (2,3)

the chain as a comonomer, the chelate begins to initiate grafting of side chains, which determines the growth of the macromolecule from several sides, that is, the formation of branched PMMA (br-PMMA) with a high MM.

The branched structure of the formed products is also confirmed by the value of the Zimm-Stockmeier factor ( $g'$ ), which is a measure of the polymer chain branching and is calculated as the ratio of the characteristic viscosities of the branched ( $[\eta]_{br}$ ) and linear ( $[\eta]_l$ ) products with the same MM [6]. The deviation of  $g'$  from 1 characterizes the degree of chain branching. To confirm the branched structure of PMMA, the  $g'$  factor was calculated for some samples, the value of which was 0,58–0,96 (table 2).

Table 2

**Molecular mass characteristics and the Zimm-Stockmayer factor of br-PMMA samples synthesized by polymerization in a block with the participation of APD-Co. T=50 °C**

| [APD-Co] · 10², mol/l | $\omega_{Co}$ · 10², % | $M_N \cdot 10^{-5}$ | $M_W \cdot 10^{-5}$ | $\frac{M_W}{M_N}$ | * $[\eta]_{br}$ , dl/g | $[\eta]_l$ , dl/g | $g'$ |
|-----------------------|------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|------------------------|-------------------|------|
| 3,0                   | 21,9                   | 1,19                | 2,92                | 2,48              | 0,7377                 | 0,7700            | 0,96 |
| 1,0                   | 33,0                   | 0,92                | 1,96                | 2,12              | 0,7166                 | 0,9891            | 0,72 |
| 0,5                   | 21,6                   | 1,23                | 2,49                | 2,03              | 0,6869                 | 1,1864            | 0,58 |

\* $[\eta]_{br}$  is measured experimentally,  $[\eta]_l$  calculated from  $M_w$ , using  $K=4,3 \cdot 10^{-5}$ ;  $\alpha=0,77$  [7] for linear PMMA.

PMMA samples synthesized using APD-Mt were tested for resistance to thermo-oxidative destruction in order to determine the influence of  $\beta$ -diketonate fragments and branching of the chain on the temperature interval of decomposition. TG and DTA curves

of PMMA obtained with the participation of chelates with a similar metal content are shown in Fig. 4, a-c. The determined temperatures of the beginning ( $T_B$ ) and the end ( $T_E$ ) of the samples destruction were compared with the corresponding parameters of linear PMMA synthesized under similar conditions using PB (Fig. 4, d). The summarized results are presented in Table 3.

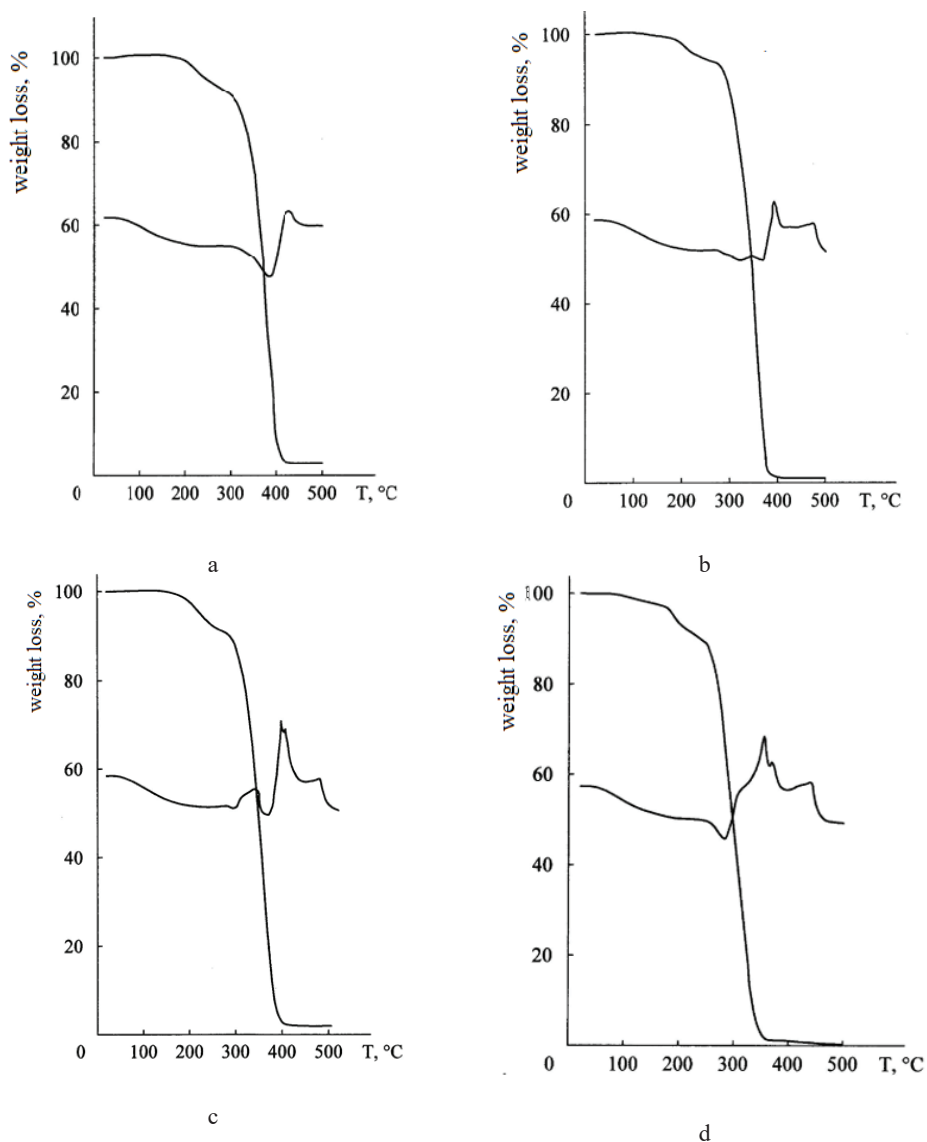


Fig. 4. TG and DTA curves of br-PMMA synthesized under the action of APD-Mt: *a* – Co; *b* – Ni; *c* – Cu; *d* – PB.  $[APD-Mt]=[PB]=1 \cdot 10^{-2}$  mol/l.  $S \sim 10\%$ .  $T = 70^\circ C$ .



Based on the results, it can be concluded that the presence of metal chelates in PMMA, regardless of the nature of the metal, significantly increases their resistance to thermo-oxidative destruction.  $T_B$  increases by 20–30 °C, and  $T_E$  – by 13–23 °C. The analysis of several PMMA samples with different cobalt content shows a clear tendency to increase  $T_B$  and  $T_E$  with an increase in the number of chelate fragments in the chain (Fig. 5)

Table 3

**The temperature of the beginning ( $T_B$ ) and end ( $T_E$ ) of destruction  
br-PMMA, synthesized during the initiation of APD-Mt and PB.  
[Initiator] =  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l. Conversion ~ 10%. The temperature is 70 °C**

| Initiator | $\omega_{Mt} \cdot 10^2, \%$ | $T_B, ^\circ\text{C}$ | $T_E, ^\circ\text{C}$ |
|-----------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| APD -Co   | 2,6                          | 280                   | 405                   |
| APD -Cu   | 2,5                          | 269                   | 415                   |
| APD -Ni   | 3,8                          | 270                   | 405                   |
| PB        | 0                            | 250                   | 392                   |

The influence of metal  $\beta$ -diketonates can be observed in a change in the mechanism of destruction, primarily in the initial stages, because it is known that the destruction of PMMA begins in the range of 120–200 °C [8]. It is initiated by the splitting of anomalous sequences of links built according to the «head-to-head» principle, which are formed as a result of chain breakage by recombination. Further (200–300 °C),  $\beta$ -bonds are broken at the end links, which contain C=C bonds, formed as a result of breaking by disproportionation. Presumably, the presence of chelating fragments at the ends of the chains prevents these processes. In addition, branching can interfere with the diffusion of oxygen deep into the polymer ball, which also slows down degradation.

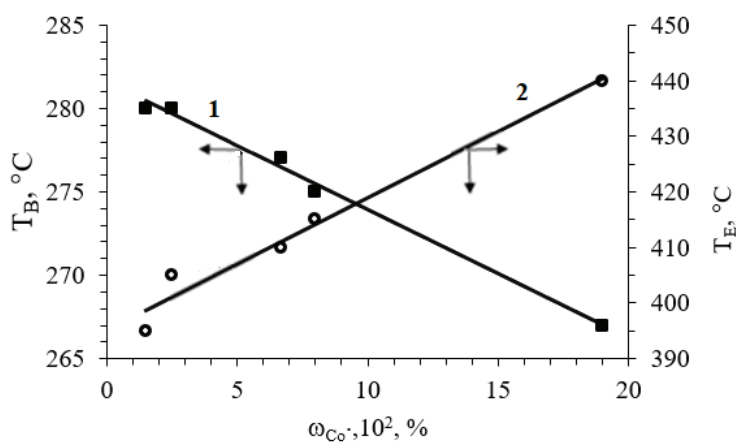


Fig.5. Graphical dependence of temperature of the beginning ( $T_B$ ) (1) and the end ( $T_E$ ) (2) of br-PMMA destruction on the amount of cobalt

Thus, it was found in our work that the use of 3-allylpentan-2,4-dionates Cu(II), Ni(II), Co(II) as initiators of MMA polymerization leads to the entry of chelates into the polymer chain in an amount proportional to the original metal complex. This contributes to the formation of PMMA with a branched structure. Cobalt chelate has the best initiator properties. The presence of a branched structure and metal  $\beta$ -diketonate fragments in the chain improves the resistance of PMMA to thermo-oxidative destruction compared to the linear product obtained using the industrial radical initiator PB.

## REFERENCES

1. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилоилацетоната кобальта (II) // Полімерний журнал. – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 76–81.
2. Шевченко О.В., Буренкова К.В. Термогравіметричні дослідження полістиролу, який модифікований 5-метил-5-гексен-2,4-діонатом кобальту // Вісник ОНУ. Хімія. – 2020. – Т. 25, № 1. – С. 54–64. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198314](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198314)
3. Troitskii B. B., Domrachev G. A., Khokhlova L. V., Denisova V. N., Novikova M. A., Khorshev S. Ya. Effect of Metal Diketonates on Thermo-oxidative Destruction of Copolymers of Methyl Methacrylates with Methacrylic Acid. // J. Gen. Chem. – 2004. – Vol. 74, N5. – P. 684–686. <https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000039078.01821.9a>
4. Voloshanovskii I.S., Manaeva T.I., Shevchenko O.V., Mamontov V.P. Synthesis of functional monomers based on  $\beta$ -diketonates // Rus. J. Appl. Chem. – 2000. – Vol. 73, N2. – P. 296–300
5. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Бережницкая А.С., Краснова Е.А. Комплексы меди (II), никеля (II), кобальта (II) с непредельными  $\beta$ -дикетонами // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 5. – С. 5–10.
6. Ramakrishnan L., Sivaprakasam K. Synthesis and characterization of branched polymers by a free radical approach using a novel 'macroiniferter' // Polymer. – 2005. – Vol. 46, N5. – P. 5506–5513. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.078>
7. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. – К.: Наукова думка, 1971. – 536 с.
8. Салимгареева В.Н., Колесов С.В. Термическая деструкция и стабилизация полиметилметакрилата // Известия ВУЗов. – 2007. – Т. 50, № 7. – С. 3–11.

Стаття надійшла до редакції 23.10.2022

**О.В. Шевченко, К.В. Буренкова**

Одесський національний університет імені І.І. Мечникова,  
кафедра органічної та фармацевтичної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна; e-mail: ovchev@ukr.net

## ХЕЛАТИ 3-АЛІЛПЕНТАН-2,4-ДИОНУ ДЛЯ СИНТЕЗУ РОЗГАЛУЖЕНОГО ТЕРМОСТІЙКОГО ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

Здійснено радикальну полімеризацію метилметакрилату із додаванням хелатів Cu(II), Ni(II), Co(II) 3-алілпентан-2,4-діону. Процес відбувається зі швидкостями, що залежать від природи металу, і збільшуються в ряду: Cu < Ni < Co. Показано, що у випадку кобальтового комплексу полімеризація в блоці здійснюється зі швидкостями співставними з традиційним радикальним ініціатором – пероксидом бензоїлу, але має певну особливість – швидкості полімеризації нелінійно залежать від концентрації ініціатора, що обумовлено взаємодією хелату із радикалами росту. Визначено, що граничну концентраційну межу можна зсунути у бік більших концентрацій, збільшивши температуру реакції та використавши розчинник донорного характеру. Подібним чином можна регулювати і вміст металу у полімері, який збільшується з температурою, що вказує на участь металокомплексів як комономерів.

Поліметилметакрилати (РММА), що утворюються, мають великі молекулярні маси та містять у складі полімерів фрагменти  $\beta$ -дикетонатів, кількість яких прямопропорційно зростає із збільшенням вихідної концентрації  $\beta$ -дикетоната. В ході синтезу полімеру вони прищеплюють бічні ланцюги, внаслідок цього РММА мають розгалуження. Розгалужена будова полімерів доведена на підставі розрахунку фактора Зімма-Штокмайєра. Встановлено, що розгалужений РММА, отриманий на основі хелатів, незалежно від природи металу в хелаті має збільшену стійкість до термоокиснювальної деструкції порівняно зі зразком, отриманим за допомогою пероксиду бензоїлу. Температури початку деструкції збільшуються на 20–30 °С, кінцеві – на 13–20 °С. На прикладі хелату кобальту встановлена тенденція до зростання цих показників з підвищенням вмісту металу у полімері, що прямо доводить вплив  $\beta$ -дикетонатних фрагментів на термостабільність РММА. Зазначені вірогідні причини збільшення термостійкості поліметилметакрилату, отриманих під впливом хелатів.

**Ключові слова:** поліметилметакрилат, ненасичені  $\beta$ -дикетонати металів, термоокиснювальна деструкція, розгалужені полімери

## REFERENCES

1. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V. *Osobennosti radikalnoy polimerizatsii stirola v prisutstvii polifunktsionalnogo komponenta protsessa – metakrilolatsetonata kobalta (II)*. Polimernyy zhurnal, 2011, vol. 33, no 1, pp. 76–81. (in Russian).
2. Shevchenko O.V., Burenkova K.V. *Termogravimetrichni doslidzhennya polistirolyu, yakij modifikovaniy 5-metil-5-geksen-2,4-dionatom kobal'tu* // Visnik ONU. Himiya, 2020, vol. 25, no 1, pp. 54–64. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1\(73\).198314](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.1(73).198314) (in Ukrainian).
3. Troitskii B.B., Domrachev G.A., Khokhlova L.V., Denisova V.N., Novikova M.A., Khorshev S. Ya. *Effect of Metal Diketonates on Thermooxidative Destruction of Copolymers of Methyl Methacrylates with Methacrylic Acid*. Russ. J. Gen. Chem., 2004, vol. 74, no 5, pp. 684–686. <https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000039078.01821.9a>
4. Voloshanovskii I.S., Manaeva T.I., Shevchenko O. V., Mamontov V.P. *Synthesis of functional monomers based on  $\beta$ -diketones*. Rus. J. Appl. Chem., 2000, vol. 73, no 2, pp. 296–300. (in Russian).
5. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O. V., Berezhnitskaya A. S., Krasnova E. A. *Kompleksyi medi (II), nikel'ya (II), kobalta (II) s nepredelnyimi  $\beta$ -diketonami*. Ukrainian Chem. J., 2001, vol. 67, no 5, pp. 5–10. (in Russian).
6. Ramakrishnan L., Sivaprakasam K. *Synthesis and characterization of branched polymers by a free radical approach using a novel 'macroiniferter'* // Polymer, 2005, vol. 46, no 15, pp. 5506–5513. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.078>
7. Lipatov Yu.S., Nesterov A.E., Gricenko T.M., Veselovskij R.A. *Spravochnik po himii polimerov*. Kiyv, Naukova dumka, 1971. 536 p. (in Russian).
8. Salimgareeva V.N., Kolesov S.V. *Termicheskaya destrukiya i stabilizaciya polimetilmetakrilata*. Izvestiya VUZov, 2007, vol. 50, no 7, pp. 3–11. (in Russian).

## ДАТИ. ПОДІЇ. ФАКТИ

### ДО ЮВІЛЕЮ СЕЙФУЛЛІНОЇ ІННИ ЙОСИПІВНИ – ВИДАТНОГО ВЧЕНОГО-ХІМІКА, ПРОФЕСОРА КАФЕДРИ НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ ОНУ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА

Дана стаття – коротка доповідь про життєвий шлях та науковий доробок Інни Йосипівни Сейфулліної – видатного вченого-хіміка, Заслуженого діяча науки і техніки України, доктора хімічних наук, професора кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. Як автор більш ніж 500 наукових робіт, зокрема 40 науково-методичних праць, 174 статей, що входять до наукометричних баз даних Scopus та WoS, 26 патентів Сейфулліна І. Й. внесла суттєвий вклад у розвиток хімічної науки в Україні та світі.



Інна Йосипівна СЕЙФУЛЛІНА – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти народилася 21 жовтня 1937 р. у м. Дніпродзержинську в родині фармацевтів. У 1960 р. отримала диплом про вищу освіту у Запорізькому фармацевтичному інституті. В період з 1960 по 1967 рр. працювала хіміком у контрольно-аналітичній лабораторії лікарських засобів, а в 1967 р. стала аспіранткою кафедри неорганічної хімії Одеського державного університету імені І.І. Мечникова (науковий керівник – доцент О.М. Белоусова). Кандидатську дисертацію на тему «Комплекси тетрахлориду германію з деякими азотвміщуючими ароматичними та гетероциклічними сполуками» за спеціальністю «неорганічна хімія» Інна Йосипівна захистила на засіданні Вченої ради хімічного факультету ОДУ у 1970 р.

Далі працювала асистентом (1970–1972 рр.), старшим викладачем (1973–1974 рр.), доцентом кафедри неорганічної хімії та кафедри загальної хімії та полімерів (1974–1991 рр.), професором (1991–1992 рр.), а з 1992 р. до 2021 р. – завідувачкою кафедри загальної хімії та полімерів. З 2021 р. Інна Йосипівна – професор кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І.І. Мечникова.

Починаючи з 1974 р. Сейфулліна І. Й. – автор більше ніж 40 науково-дослідних проектів та постійний керівник госпдоговірних та державних наукових тем. Докторську дисертацію на тему «Розчинюючі та комплексоутворюючі функції органічних кислот у направленому синтезі координаційних сполук» захистила на засіданні Спеціалізованої вченої ради Фізико-хімічного інституту Академії наук України у 1990 р.

За період своєї викладацької діяльності І.Й. Сейфулліна підготувала та видала 40 науково-методичних видань, в тому числі 12 учбових посібників (2 з грифом МОН України), створила методичне забезпечення та розробила різнопланові курси лекцій з хімії: «Неорганічна хімія», «Хімія рідкісних елементів», «Фізико-хімічні методи дослідження неорганічних сполук», «Історія хімії», «Координаційна хімія», «Комплексоутворення в розчині і методи його дослідження», «Синтез, будова і властивості координаційних сполук», «Комплекси металів в медицині», «Біонеорганічна хімія», «Металоорганічна хімія» тощо.

Інна Йосипівна в числі перших на факультеті хімії та фармації почала займатися хімією координаційних сполук і стала провідним спеціалістом в цій галузі. Опублікувала понад 500 наукових праць, в тому числі 174 статті, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Wo S.

Сейфулліна І.Й. є відомим на Україні і за її межами керівником наукової школи «Координаційна хімія металів з органічними молекулами», діяльність якої спрямована на розвиток науки і техніки в пріоритетному напрямку «Нові речовини та матеріали». Нею розроблено концепцію управління процесами спрямованого синтезу великого ряду нових комплексних сполук, яким на відміну від звичайних притаманні унікальні властивості. Під керівництвом Інни Йосипівни отримано понад 400 нових однорідно- і гетероядерних комплексних та супрамолекулярних сполук Германію, Стануму, Кобальту, Нікелю, Купруму тощо. На їх основі розроблені нові функціональні матеріали, в тому числі біологічно активні речовини, які необхідні для виробництва: робочих тіл хемосенсорів, датчиків, газоаналізаторів, скла в оптоелектроніці, а також ефекторів ферментів. Створено новий клас лікарських препаратів з широким спектром фізіологічної дії: антигіпоксантів, мембранопротекторів, антиоксидантів, гепатопротекторів. Має 26 патентів України на винаходи та корисні моделі. Приймала участь у понад 100 конференціях за фахом.

На сьогодні Інна Йосипівна є гарантом освітньо-наукової програми «Хімія» за спеціальністю 102 «Хімія» третього рівня вищої освіти. Підготувала 14 кандидатів і 1 доктора хімічних наук. Наразі підготована до захисту дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія» аспірантки Афанасенко Елеонори «Синтез, структура, біологічна активність супрамолекулярних координаційних тартрато-, малатогерманатів, станнатів».

Інна Йосипівна була членом спеціалізованої Вченої ради з захисту дисертацій у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України (до 2018 р.) та членом трьох разових спеціалізованих рад в ОНУ (2021–2022 рр.), експертної ради Вищої Атестаційної Комісії України з проблеми “Хімія” (2002–2006 рр.), експерт від України Європейського проекту Тасіс “Технічна допомога у плануванні менеджменту басейну Нижнього Дністра (2006–2007 рр.), член Наукової Ради МОН за фаховим напрямом “Хімія” (2009–2019рр.). Є членом Наукової Ради НАН України з проблеми “Неорганічна хімія”. З 2000р. – науковий редактор журналу “Вісник Одеського національного університету. Хімія”.

Сейфулліна І.Й. є Заслуженим діячем науки і техніки України (2007), нагороджена Грамотою Верховної Ради України «За заслуги перед українським народом» (розп. № 682 від 24.05.2005), Знаком «За наукові досягнення»; від МОН України (посв. № 1258, наказ № 235-П від 14.06.2010), Медаллю «Ветеран труда» (рішення

ісполкому Одеської обласної Ради № 271 від 19.07.1988), Подякою Вищої атестаційної комісії України (2006 р.), Почесними відзнаками Голови Одеської обласної державної адміністрації (2008), Одеського міського голови «Трудова слава», а також грамотами Одеської обласної державної адміністрації (1998 р.), Управління освіти і науки Одеської обласної державної адміністрації (2001 р.), Південного наукового центру НАН України і Міністерства освіти і науки України та Ради ректорів ВНЗ Одеського регіон (2005 р.), Одеської обласної ради (2017 р.).

Наукові досягнення доктора хімічних наук, професора Сейфулліної І.Й. відображені у книгах «Очерки развития науки в Одессе» (НАН України, 1995 р.), «Жінки України» (2001 р.), «Професори Одеського (Новоросійського) університету» (2005 р., 2010 р.), «Видатні вчені Одеси» (2005 р.).

## ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

### 1. ПРОФІЛЬ ЖУРНАЛУ

1.1. «Вісник Одеського національного університету. Хімія» здійснює такі типи публікацій:

- 1) наукові статті,
- 2) короткі повідомлення,
- 3) матеріали конференцій,
- 4) бібліографії,
- 5) рецензії,
- 6) матеріали з історії науки.

1.2. У певному конкретному випуску один автор має право надрукувати тільки одну самостійну статтю.

1.3. Мови видання – українська, російська, англійська.

1.4. До редакції «Вісника ...» подається:

1. Текст статті з анотацією – 2 роздрукованих примірники (рисунки та підписи до них, таблиці розміщувати по тексту після першого посилання на них);

2. Резюме – 2 примірники;

3. Колонтитул;

4. Рекомендація кафедри або наукової установи до друку;

5. Відомості про авторів;

6. Відредагований і узгоджений з редколегією текст статті, записаний на диску у редакторі Word (кегль 14; відстані між рядками 1,5 інтервали; поля сторінок: ліве, верхнє та нижнє – не менш 20 мм, праве – 10 мм).

### 2. ПІДГОТОВКА СТАТТІ – ОБОВ'ЯЗКОВІ СКЛАДОВІ

Оригінальна стаття має включати:

2.1. Вступ.

2.2. Матеріали і методи дослідження.

2.3. Результати дослідження.

2.4. Аналіз результатів дослідження (можливе поєднання третього і четвертого розділів).

2.5. Висновки (у разі необхідності).

2.6. Анотація (мовою статті) та резюме (двома іншими мовами).

2.7. Ключові слова (до п'яти).

2.8. Колонтитул.

### 3. ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСУ. ОБСЯГ. ПОСЛІДОВНІСТЬ РОЗТАШУВАННЯ ОБОВ'ЯЗКОВИХ СКЛАДОВИХ СТАТТІ

3.1. Граничний обсяг статті – 12 сторінок, 6 рисунків, 4 таблиці, 20 джерел у списку літератури; листів в редакцію – 4 сторінки; оглядів – 20 сторінок (оглядові статті замовляються редколегією).

3.2. Послідовність друкування окремих складових наукової статті має бути такою:

1. УДК – зліва.

2. Ініціали та прізвище авторів (згідно з паспортом) – нижче УДК зліва.

3. Назва наукової установи (в тому числі відділу, кафедри, де виконано дослідження).



4. Повна поштова адреса (за міжнародним стандартом), E-mail (обов'язково), телефон для співпраці з авторами на окремому аркуші.

5. Назва статті. Вона повинна точно відбивати зміст дослідження, бути короткою, містити ключові слова.

6. Анотація мовою оригіналу друкується перед початком статті після інтервалу 20 мм від лівого поля.

7. Під анотацією друкуються ключові (основні) слова (не більше п'яти, мовою оригіналу статті).

8. Текст статті і список літератури.

9. Анотації друкуються на окремих аркушах паперу та включають: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, текст анотації та ключові слова. Кожна публікація не англійською мовою супроводжується анотацією англійською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова. Кожна публікація не українською мовою супроводжується анотацією українською мовою обсягом не менш як 1800 знаків, включаючи ключові слова.

3.3. Другий екземпляр статті повинен бути підписаний автором (або авторами).

#### **4. МОВНЕ ОФОРМЛЕННЯ ТЕКСТУ: ТЕРМІНОЛОГІЯ, УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ, ПОСИЛАННЯ, ТАБЛИЦІ, СХЕМИ, РИСУНКИ**

4.1. Автори несуть повну відповідальність за бездоганне мовне оформлення тексту, особливо за правильну українську наукову термінологію (її слід звіряти за фаховими термінологічними словниками).

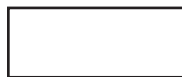
4.2. Якщо часто повторювані у тексті словосполучення автор вважає за потрібне скоротити, такі абревіатури при першому вживанні обумовлюють у дужках.

4.3. Посилання на літературу подаються у тексті статті, обов'язково у квадратних дужках, арабськими цифрами. Цифра в дужках позначає номер публікації у списку літератури.

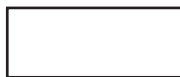
4.4. Цифровий матеріал, по можливості, слід зводити у таблиці і не дублювати у тексті. Таблиці повинні бути компактними, мати порядковий номер; графі, колонки мають бути точно визначеними логічно і графічно.

4.5. Рисунки повинні бути представлені в двох ідентичних екземплярах, виконаних на комп'ютері (на диску – файли з розширенням tif, psx, jpg, bmp). Підписи на них повинні бути короткими, їх слід по можливості замінити цифрами чи буквами, котрі розшифровуються в підписах до них; криві нумеруються арабськими цифрами. Однотипні криві повинні бути виконані в однаковому масштабі на одному рисунку. Рекомендується застосовувати декілька масштабних шкал для об'єднання різних кривих в один рисунок. Зображення на рисунках структурних та других формул небажано. Всі ілюстрації повинні бути пронумеровані в послідовності, яка відповідає згадуванню їх у рукописі, та номерами прив'язані до підписуваних підписів.

При об'єднанні декількох рисунків чи фотографій в один рисунок рекомендується позначати кожен з них прописними літерами низу. Наприклад:



*a*



*б*

Рис. Підпис рисунку.

4.6. У розділі «Результати досліджень» (якщо цей розділ не поєднаний з «Аналізами результатів», див. 2.4.) необхідно викласти лише виявлені ефекти без коментарів – всі коментарі та пояснення подаються в «Аналізі результатів». При викладі результатів слід уникати повторення змісту таблиць та рисунків, а звертати увагу на найважливіші факти та певні закономірності, що з них випливають.

4.7. У розділі «Аналіз результатів» необхідно показати причинно-наслідкові зв'язки між встановленими ефектами, порівняти отриману інформацію з даними літератури і наголосити на виявлених нових даних. При аналізі слід посилаватися на ілюстративний матеріал статті. Аналіз має закінчуватися відповіддю на питання, поставлені у вступі.

## 5. ЛІТЕРАТУРА

Список літератури друкується мовою оригіналу відповідної публікації. Він оформлюється згідно з ГОСТом і повинен містити тільки назви праць, на які посилається автор. Назви праць у списку літератури розташовуються в порядку згадування та оформлюються за правилами ВАКу. Список літератури подається з зазначенням ініціалів та прізвищ всіх авторів (не допускаються записи та інші, и др., et al.). Слід привести DOI для тих видань, для котрих він доступний.

### Приклади бібліографічних описів

#### Книги, монографії

1. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 224 с.
2. *Очистка производственных сточных вод* / Под ред. Ю.И. Турского. – Л.: Химия, 1967. – 331 с.
3. *Скопенко В.В., Григорьева В.В.* Координационная химия. Практикум. – К., 1984. – 232 с.
4. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A., Weiss E.T.* Organic Analysis. Vol.1. – New York, 1953. – P. 127.

#### Статті із журналів (з назвою статті)

1. *Сейфуллина И.И., Скороход Л.С. Андреянов А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфофосфорной кислотой в водно-диоксановых смесях // Ж. общ. химии. – 1985. – Т.55, № 11. – С.2559.
2. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А., Скрылева Т.Л.* Флотационное выделение катионных ПАВ алкилкарбоксилатами калия // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, №3. – С. 311-316.
3. *Malinka E.A., Kamalov G.L., Vodzinskii S.V., Melnik V.I., Zhilina Z.I.* Hydrogen production from water by visible light using zinc porphyrin-sensitized platinized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1995. – Vol. 90, N 4. – P. 153-158. [http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030\(95\)04093-u](http://dx.doi.org/10.1016/1010-6030(95)04093-u).

#### Збірки

1. *Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М.* Особенности динамики адсорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом катионитом КУ-2-8 из водных сред // Сб научн. тр. Международной. научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ». Т.1. – Одесса, 2001. – С.193-195.

2. Хома Р.С., Гавриленко М.І., Нікітін В.І. Вивчення взаємодії діоксиду сірки з водними розчинами карбаміду // Тез. доп. XV Укр. конф. з неорг. хімії за міжнародною участю. – Київ, 2001. – С. 91.

3. Rakitskaya T.L., Bandurko A.Yu., Ennan A.A., Paina V.Ya. Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition // International symposium on Mesoporous Molecular Sieves: Book of abstracts. – Quebec (Canada), 2000. – P.31.

#### **Авторські свідоцтва СНД, патенти зарубіжних країн**

1. Пат. 4894296 США, МКИ Н 01 М 4/00. Cathod for zinc air cells / A. Borbely, G. Molla; Duracell Inc. – № 113708. Заявл. 27.10.87; Опубл. 16.01.90.

#### **Автореферати дисертацій**

1. Скороход Л.С. Комплексообразование кобальта (II), никеля (II), меди (II) с производными нафталинсульфокислот // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Одесса, 1991. 21 с.

#### **Депоновані наукові роботи**

1. Чеботарев А.Н., Малахова Н.М. Активизация мыслительной деятельности студентов в процессе обучения аналитической химии. Одесса: Деп. НИИ ПВШ № 161, 1987.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ ЛАТИНИЦЕЮ – REFERENCES**

Список літератури в латиниці – References подається в кінці статті

#### **Опис статті із журналу:**

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article (транслітерація). Title of Journal (переклад англійською), 2005, vol. 10, no. 2, pp. 49-53.

#### **Приклад**

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timonov A.V., Kardymon D.V. Technical and economic optimization of hydrofracturing design. Neftyanoe khozyaistvo, Oil Industry, 2008, no. 11, pp. 54-57 (in Russian).

#### **Опис статті із електронного журналу:**

Swaminathan V., Lepkoswka-White E., Rao B.P. Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange. Journal of Computer-Mediated Communication, 1999, vol. 5, no. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol5/issue2/> (Accessed 28 April 2011).

#### **Опис статті з DOI:**

Zhang Z., Zhu D. Experimental research on the localized electrochemical micro-machining. Russian Journal of Electrochemistry, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 926-930. <http://dx.doi.org/10.1134/S1023193508080077>

#### **Опис матеріалів конференцій:**

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing. Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resursosberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi» [Proc. 6th Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, 2007, pp. 267-272. (in Russian).

**Опис книги (монографії, збірки):**

Kanevskaya R.D. *Matematicheskoe modelirovanie gidrodinamicheskikh protsessov razrabotki mestorozhdenii uglevodorodov* [Mathematical modeling of hydrodynamic processes of hydrocarbon deposit development]. Izhevsk, 2002. 140 p. (in Russian).

Izvekov V.I., Serikhin N.A., Abramov A.I. *Proektirovanie turbogeneratorov* [Design of turbo-generators]. Moscow, MEI Publ., 2005, 440 p. (in Russian).

Latyshev, V.N., *Tribologiya rezaniya*. Kn. 1: *Friksionnye protsessy pri rezanie metallov* (Tribology of Cutting, Vol. 1: Frictional Processes in Metal Cutting), Ivanovo: Ivanovskii Gos. Univ., 2009. (in Russian).

**Опис дисертації чи автореферату дисертації:**

Semenov V.I. *Matematicheskoe modelirovanie plazmy v sisteme kompaktnyi tor*. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Mathematical modeling of the plasma in the compact torus. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Moscow, 2003. 272 p. (in Russian).

Grigor'ev Iu.A. *Razrabotka nauchnykh osnov proektirovaniia arkhitektury raspredelennykh sistem obrabotki dannykh*. Diss. dokt. tekhn. nauk [Development of scientific bases of architectural design of distributed data processing systems. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 1996. 243 p. (in Russian).

**Опис патенту:**

Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N. *Composition for Impregnating Fil-ter Materials*. Patent UA, no 113022, publ. 10.01.2017 (in Ukrainian)

На сайті <http://www.translit.ru/> можна безкоштовно скористатися програмою транслітерації російського тексту в латиницю. Програма дуже проста, її легко використовувати як для готових посилань, так і для транслітерації різних частин описань.

**6. АНОТАЦІЯ. РЕЗЮМЕ. КОЛОНТИТУЛ. АВТОРСЬКЕ РЕЗЮМЕ.**

**6.1 Анотація** (коротка стисла характеристика змісту праці) подається мовою статті, містить не більше 50 повнозначних слів і передує (окремим абзацом) основному тексту статті.

**6.2 Резюме** (короткий висновок з основними положеннями праці) подаються двома мовами (виключаючи мову статті), кожне містить не більше 50 повнозначних слів і друкується на окремому аркуші.

**6.3 Колонтитул** (короткий або скорочений чи видозмінений заголовок статті для друкування зверху на кожній сторінці тексту праці) подається мовою статті разом із прізвищем та ініціалами автора на окремому аркуші.

**6.4 Авторське резюме** (реферат) подається англійською мовою окремим файлом та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та ключові слова.

Авторське резюме є коротким резюме більшої за обсягом роботи, що має науковий характер, може публікуватися самостійно, отже має бути зрозумілим без звернення до самої публікації. З авторського резюме читач повинен визначити, чи варто звертатися до повного тексту статті для отримання більш докладної інформації.

Авторське резюме до статті є основним джерелом інформації у вітчизняних та зарубіжних інформаційних системах і базах даних, що індексують журнал.

Авторське резюме розміщується на сайті журналу для загального огляду в мережі Інтернет та індексується мережевими пошуковими системами.

Авторське резюме англійською мовою включається в англомовний блок інформації про статтю, який завантажується на англомовний варіант сайту журналу і готується для зарубіжних реферативних баз даних і аналітичних систем (індексів цитування).

Авторське резюме повинне містити істотні факти роботи, і не повинне перебільшувати або містити матеріал, який відсутній в основній частині публікації.

Рекомендується структура анотації, що повторює структуру статті і включає вступ, мету і завдання, методи, результати, висновок (висновки).

Однак предмет і тема дослідження вказуються в тому випадку, якщо вони не зрозумілі з заголовку статті; метод або методологію проведення роботи доцільно описувати в тому випадку, якщо вони відрізняються новизною або представляють інтерес з точки зору даної роботи.

Результати роботи повинні описуватись точно і інформативно. Наводяться основні теоретичні та експериментальні результати, фактичні дані, виявлені взаємозв'язки і закономірності. При цьому віддається перевага новим результатам і даним довгострокового значення, важливим відкриттям, висновкам, які спростовують існуючі теорії, а також даним, які, на думку автора, мають практичне значення.

Висновки можуть супроводжуватися рекомендаціями, оцінками, пропозиціями, гіпотезами, описаними в статті.

Відомості, що містяться в заголовку статті, не повинні повторюватися в тексті авторського резюме. Слід уникати зайвих вступних фраз (наприклад, «автор статті розглядає...»). Історичні довідки, якщо вони не становлять основний зміст документа, опис раніше опублікованих робіт і загальновідомі положення в авторському резюме не наводяться.

У тексті авторського резюме слід вживати синтаксичні конструкції, властиві мові наукових і технічних документів, уникати складних граматичних конструкцій.

Авторське резюме повинне містити ключові слова з тексту статті.

Скорочення і умовні позначення, крім загальноновживаних, застосовують у виняткових випадках або дають їх розшифровку та визначення при першому вживанні в авторському резюме.

Текст авторського резюме повинен бути зв'язаним з використанням слів «отже», «більш того», «наприклад», «в результаті» і т.д. («Consequently», «moreover», «for example», «the benefits of this study», «as a result» etc.), розрізнені положення повинні логічно впливати один на одного. Необхідно використовувати активний, а не пасивний залог, тобто «The study tested», але не «It was tested in this study» (часта помилка російських анотацій).

Текст авторського резюме повинен бути лаконічним і чітким, вільним від другорядної інформації, зайвих вступних слів, загальних і незначущих формулювань.

В авторському резюме не робляться посилання на номер публікації в списку літератури до статті.

Обсяг тексту авторського резюме визначається змістом публікації (обсягом відомостей, їх науковою цінністю та/або практичним значенням), але не повинен бути менше 100-250 слів (для російськомовних публікацій рекомендується більший об'єм).

Верстка В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 30.12.2022 р. Формат 70х108/16.  
Ум. друк. арк. 8,75. Тираж 50 прим. Зам. № 2514.

Видавець і виготовлювач  
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
Свідцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.  
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна  
Тел.: (048) 723 28 39  
e-mail: druk@onu.edu.ua