

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

Odesa National University Herald

•  
Вестник Одесского  
национального университета

# ВІСНИК ОДЕСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

*До 85-річчя хімічного факультету*

*Серія: Хімія*

Науковий журнал

Виходить 4 рази на рік

Серія заснована у липні 2000 р.

**Том 23, випуск 3(67) 2018**

Одеса

ОНУ

2018

**Засновник та видавець:**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

**Редакційна колегія журналу:**

І.М. Коваль (головний редактор), О.В. Запорожченко (заступник головного редактора), В.О. Іваниця (заступник головного редактора), В. М. Хмарський (заступник головного редактора), С.М. Андрієвський, Ю.Ф. Ваксман, В.В. Глебов, Л.М. Голубенко, Л.М. Дунаєва, В.В. Заморов, В. Є.Круглов, В.Г. Кушнір, В.В. Менчук, О.В. Сминтина, В.І. Труба, О.В. Тюрін, С. А. Черкез, С.М. Черноіваненко

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

**Редакційна колегія серії:**

С. А. Андронаті, акад. НАН України, д-р хім. наук; В. Ф. Анікін, д-р хім. наук, професор; В. П. Антонович, д-р хім. наук, професор; А. А. Еннан, 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; В. Є. Кузьмін, чл.-кор. НАН України, д-р хім. наук, професор; Т. В. Кокшарова, д-р хім. наук, доцент; О. Е. Марцинко, д-р хім. наук, доцент; Т. Л. Ракитська, д-р хім. наук, професор (науковий редактор); В. Ф. Сазонова, д-р хім. наук, професор; І. Й. Сейфулліна, д-р хім. наук, професор (науковий редактор); О. О. Стрельцова, д-р хім. наук, професор; Р. Є. Хома, канд. хім. наук, доцент (відповідальний секретар); Н. Ф. Федько, канд. хім. наук, доцент (технічний секретар)

**Закордонні члени редакційної колегії серії:**

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; Lukov Vladimir, Dr, Full Professor, Rostov-on-Don, Russian Federation; Muratov Eugen, Dr, Research Assistant Professor, NC, USA; Nefedov Sergey, DrSc., Full Professor, Moscow, Russian Federation; Panyushkin Viktor, Dr, Full Professor, Krasnodar, Russian Federation; 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 КВ № 11461 від 7.07.2006 р.

Затверджено до друку вченою радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Протокол № 10 від 26 червня 2018 р.

Відповідно до наказу МОН України № 1021 від 07.10.2015 р.  
науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія»  
входить до Переліку наукових фахових видань України

## ЗМІСТ

<b>В. Ф. Зінченко, В. В. Менчук</b> ВПЛИВ ГІДРАТАЦІЇ НА ОСНОВНО-КИСЛОТНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ ЕЛЕМЕНТІВ .....	6
<b>Р. Є. Хома, О. М. Чеботарьов, К. М. Калараш, Л. Т. Осадчий</b> ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ N-АЛКІЛОВАНИХ ПОХІДНИХ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТИ .....	16
<b>О. І. Сафронов, О. О. Папейкін, І. О. Венгер, Л. Ю. Бодачівська</b> ВИКОРИСТАННЯ АМІДАМІНІВ ОЛІЙ В ЯКОСТІ ПРИСАДОК ДО МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ .....	29
<b>О. С. Карпенко, О. О. Бойко, М. О. Шибінська, Н. А. Кутузова, С. А. Ляхов</b> СИНТЕЗ ТА АФІНІТЕТ ДО ДНК 1-ДІАЛКІЛАМІНО-3-ІНДОЛО- [2,3-b]ХІНОКСАЛІН-6-ІЛ-ПРОПАН-2-ОЛІВ .....	40
<b>Я. С. Тищенко, С. М. Лакіза, В. П. Редько, О. В. Дуднік</b> ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$ ПРИ 1400 °С .....	50
<b>А. О. Зульфїгаров, О. О. Андрійко, О. М. Фесенко, А. Г. Гребенюк, В. А. Потаскалов</b> СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК КОБАЛЬТУ(III)- НІКЕЛЮ(II) З ДІЕТАНОЛАМІНОМ .....	58
<b>І. В. Говор, О. М. Обухова, А. Л. Татарець, О. С. Колосова, Л. Д. Паценкер</b> ВПЛИВ КОНФОРМАЦІЙНИХ ЗМІН У МОЛЕКУЛІ АЛЬБУМІНУ (BSA) НА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ СКВАРАЇНОВОГО ТА ДИЦІАНОМЕТИЛЕН- СКВАРАЇНОВОГО БАРВНИКІВ .....	67
<b>О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, Н. В. Чумак, Д. В. Снігур</b> ЕЛЕКТРОНОДОНОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРОГЕНВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ У ВОДНО-ЕТАНОЛЬНИХ І ВОДНО-АЦЕТОНОВИХ РОЗЧИНАХ .....	80
<b>О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко, І. Й. Сейфулліна, В. В. Дьяконенко, С. В. Шишкіна, Ю. Р. Кім, М. І. Громова</b> РІЗНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ГЕРМАНІЮ(IV) З МИГДАЛЬНОЮ, ГАЛОВОЮ КИСЛОТАМИ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ АМІНАМИ .....	86
ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ .....	96

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>В. Ф. Зинченко, В. В. Менчук</b> ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИИ НА ОСНОВНО-КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ.....	6
<b>Р. Е. Хома, А. Н. Чеботарев, К. Н. Калараш, Л. Т. Осадчий</b> ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ N-АЛКИЛОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ .....	16
<b>О. И. Сафронов, А. А. Папейкин, И. А. Венгер, Л. Ю. Бодачевская</b> ПРИМЕНЕНИЕ АМИДАМИНОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ.....	29
<b>А. С. Карпенко, А. А. Бойко, М. О. Шибинская, Н. А. Кутузова, С. А. Ляхов</b> СИНТЕЗ И АФФИНИТЕТ К ДНК 1-ДИАЛКИЛАМИНО-3-ИНДОЛО-[2,3- <i>b</i> ] ХИНОКСАЛИН-6-ИЛ-ПРОПАН-2-ОЛОВ .....	40
<b>Я. С. Тищенко, С. Н. Лакиза, В. П. Редько, Е. В. Дудник</b> ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ПРИ 1400 °С .....	50
<b>А. О. Зульфигаров, А. А. Андрийко, Е. М. Фесенко, А. Г. Гребенюк, В. А. Потаскалов</b> СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА(III)-НИКЕЛЯ(II) С ДИЭТАНОЛАМИНОМ .....	58
<b>И. В. Говор, Е. Н. Обухова, А. Л. Татарец, О. С. Колосова, Л. Д. Паценкер</b> ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В МОЛЕКУЛЕ АЛЬБУМИНА (BSA) НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СКВАРАИНОВОГО И ДИЦИАНОМЕТИЛЕН-СКВАРАИНОВОГО КРАСИТЕЛЕЙ .....	67
<b>А. Н. Чеботарёв, Е. М. Рахлицкая, Н. В. Чумак, Д. В. Снигур</b> ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ И ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ..	80
<b>Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко, И. И. Сейфуллина, В. В. Дьяконенко, С. В. Шишкина, Ю. Р. Ким, М. И. Громова</b> РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕРМАНИЯ(IV) С МИНДАЛЬНОЙ, ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТАМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧНЫМИ АМИНАМИ .....	86
ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ.....	96

## CONTENT

<b>V. F. Zinchenko, V. V. Menchuk</b> THE EFFECT OF HYDRATION ON THE BASIC-ACID PROPERTIES OF OXIDES OF ELEMENTS.....	6
<b>R. E. Khoma, A. N. Chebotaryov, K. N. Kalarash, L. T. Osadchiy</b> CONDUCTIVITY OF AMINOMETHANESULPHONIC ACIDS N-DERIVATIVES AQUEOUS SOLUTIONS .....	16
<b>O. I. Safronov, O. O. Papeikin, I. O. Venher, L. Yu. Bodachivska</b> APPLICATION OF AMIDEAMINES OF VEGETABLE OILS AS ADDITIVES TO LUBRICANTS .....	29
<b>O. S. Karpenko, O. O. Boyko, M. O. Shibinskaya, N. A. Kutuzova, S. A. Lyakhov</b> SYNTHESIS AND DNA AFFINITY OF 1-DIALKYLAMINO-3-INDOLO [2,3-b] QUINOXALINE-6-YLPROPAN-2-OLS.....	40
<b>I. S. Tyshchenko, S. M. Lakiza, V. P. Red'ko, E. V. Dudnik</b> ISOTHERMAL SECTION OF THE $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$ PHASE DIAGRAM AT 1400 °C.....	50
<b>A. O. Zul'figarov, A. A. Andriiko, E. M. Fesenko, A. G. Grebenjuk, V. A. Potaskalov</b> SPECTROSCOPIC STUDIES OF COMPLEX COMPOUNDS OF COBALT(III) -NICKEL(II) WITH DIETANOLAMINE .....	58
<b>I. V. Hovor, O. M. Obukhova, A. L. Tatarets, O. S. Kolosova, L. D. Patsenker</b> THE IMPACT OF CONFORMATIONAL CHANGES IN ALBUMIN MOLECULE (BSA) ON THE SPECTRAL PROPERTIES OF SQUARINE AND DICYANOMETHYLENE SQUARINE DYES.....	67
<b>A. N. Chebotarev, E. M. Rakhlytskaya, N. V. Chumak, D. V. Snigur</b> THE ELECTRON DONATING PROPERTIES OF NITROGEN-CONTAINING ORGANIC BASES IN WATER-ETHANOL AND WATER-ACETONE SOLUTIONS .....	80
<b>E. E. Martsinko, E. A. Chebanenko, I. I. Seifullina, V. V. Dyakonenko, S. V. Shishkina, J. R. Kim, M. I. Gromova</b> DIFFERENT-LIGAND COMPLEXES OF GERMANIUM(IV) WITH MANDELIC, GALLIC ACIDS AND HETEROCYCLIC AMINES .....	86
INFORMATION FOR AUTHORS .....	96

УДК 543

**В. Ф. Зинченко<sup>1</sup>, В. В. Менчук<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
86 Люстдорфская дорога, г.Одесса, 65080, Украина, e-mail: vfzinchenko@ukr.net<sup>2</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
2, Дворянская ул., г.Одесса, 65082, Украина, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

## ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИИ НА ОСНОВНО-КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Установлен общий характер влияния гидратации основных и кислотных оксидов на соотношение их основно-кислотных свойств по Луксу-Флуду. В качестве параметра, отображающего выраженность кислотных свойств, предложена величина эффективной электроотрицательности оксидов и гидроксидов элементов. Показано преобладание кислотных свойств над основными у воды как амфотерного соединения. Установлен факт постепенного уменьшения электроотрицательности кислотных оксидов и ее увеличение для основных оксидов. Предложено качественное объяснение выравнивающей роли воды по отношению к оксидам.

**Ключевые слова:** основно-кислотные свойства, электроотрицательность, оксиды и гидроксиды, гидратация.

### ВВЕДЕНИЕ

Вопросы основности-кислотности, наряду с такими понятиями, как ионность-ковалентность, окисление-восстановление являются основополагающими в химической науке в целом. Чаще всего в привычном для химиков исследовательском либо лабораторном процессе приходилось иметь дело с основно-кислотными свойствами водных растворов, в частности, с константами основности ( $pK_o$ ) либо кислотности ( $pK_k$ ) соответствующих оснований (щелочей), кислот и амфотерных гидроксидов, а также константами гидролиза ионов (катионов или анионов). Однако, с развитием химии солевых расплавов и твердофазных систем довольно длительное время происходит дивергенция принципов и понятий последних, с одной стороны, и водных систем – с другой. Особо чувствительными к такого рода различиям оказались именно понятия основности-кислотности. Так, для водных растворов в основе определения основности-кислотности по Брэнстеру-Лоури лежит способность веществ к передаче (отдаче либо принятию) протона (иона  $H^+$ ): основность (В) – это способность к принятию  $H^+$ , а кислотность (А) – это способность к отдаче  $H^+$ . Методом спектроскопии ранее получены данные о средстве к протону ряда молекул и ионов в газообразном состоянии [1]. Из них следует, что наибольшим средством к  $H^+$  обладают, ионы  $N^{3-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ , в то время как для молекул  $NF$ ,  $NCI$ ,  $NBr$ ,  $NI$  и  $CO_2$  его величина значительно ниже.

Для конденсированного состояния, в первую очередь, твердофазных реакций с участием оксидов, мерой выраженности основно-кислотных свойств, по определению Лукса-Флуда, является способность к передаче (отдаче либо принятию) иона  $O^{2-}$ . При этом основанием считается вещество-донор  $O^{2-}$ , а кислотой – акцептор. В этом плане представляются важными разработки, связанные с определени-

ем т.н. «оксокислотности» в солевых расплавах, с использованием электрических цепей с кислородным электродом [2]. Интересным также является т.н. метод «металлоиндикаторов», развитый в работах Даффи [3-5]. Этим методом установлен ряд основности оксидов металлов  $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{B}_2\text{O}_3$ .

Определенным мостиком между указанными подходами может служить определение по Льюису, в соответствии с которым основно-кислотные свойства определяются передачей (отдачей либо принятием) электронной пары. При этом основанием считается вещество – донор электронной пары, а кислотой вещество – акцептор электронной пары. В этом аспекте передача иона  $\text{O}^{2-}$  является, по сути, передачей электронной пары, а ионов  $\text{H}^+$  – передачей ее «дефекта».

Впервые универсальный подход к количественному определению параметров основности-кислотности, преимущественно, для оксидов, на основе термодинамических данных (энтальпии образования) предложен в работе авторов [6]. Ими же показаны общие закономерности изменения основности-кислотности в соответствии с периодическим законом, а также сделана попытка объяснить имеющиеся аномалии. В указанной работе также подчеркнута роль воды как универсального растворителя и вещества амфотерной природы. Однако, полностью преодолеть границу раздела между водными системами (растворами) и конденсированными веществами (расплавы, жидкости, твердые фазы) пока не удалось.

#### Основно-кислотные свойства воды

Общеизвестно, что вода является амфотерным оксидом, т.е. проявляет как основные, так и кислотные свойства. Этот факт подтверждается значением сродства  $\text{H}_2\text{O}$  к протону [1], составляющего 724 кДж/моль и занимающего промежуточное значение между таковыми для типично основного соединения  $\text{NH}_3$  (858 кДж/моль) и кислотного –  $\text{CO}_2$  (530 кДж/моль).

На микроскопическом уровне амфотерность также проявляется в автопротолизе молекул воды:



т.е. диссоциации с последующей гидратацией образующихся ионов. Однако, доля ионизированных молекул составляет пренебрежительно малую величину, и подавляющая часть воды остается в молекулярном состоянии.

Для оценки выраженности основных либо кислотных свойств воды, а также влияния гидратации на основно-кислотные параметры соединений воспользовались удачным приемом Л.Полинга при разработке т.н. термодинамической шкалы электроотрицательности [7]. Однако, если в случае элементных веществ электроотрицательность отражает выраженность неметаллических свойств, то для соединений соответствующая величина эффективной электроотрицательности ( $\chi$ ) может быть взята для характеристики кислотности. В случае кислотно-основных реакций в оксидных системах роль переносчика играет ион  $\text{O}^{2-}$ . В качестве реперной точки предложен  $\text{SO}_3$ , поскольку термодинамические данные для сульфатов металлов определены весьма надежно и для широкого круга соединений. Значение  $\chi$  оксидов металлов рассчитано по формуле:

$$\chi = \chi_{\text{SO}_3} - \sqrt{|\Delta H_{\text{обр}, 298}^0|} \quad (2)$$

где  $\chi_{\text{SO}_3} = 3.0$ , а значение  $\Delta H_{\text{обр}, 298}^0$  (эВ/ $\text{O}^{2-}$ ) =  $\Delta H_{\text{обр}, 298}^0$  (Дж/моль  $\text{O}^{2-}$ )/96485.

В нашей книге [6] приведены значения  $\chi$  для большого числа оксидов металлов и неметаллов (последние получены вторичным расчетом). Выяснилось, что основные оксиды обладают невысокими (от 0.4 до 1.7÷1.8) значениями  $\chi$ , в то время как для кислотных оксидов они ограничиваются значениями от 2.0 до 3.1. Оказалось, что для последних указанная величина зависит от формы (орто-, мета-, пиро- и др.) соответствующего сложного соединения, а также (для амфотерных соединений) – от катионной (основной) либо анионной (кислотной) функции простого оксида. Не является исключением и  $\text{H}_2\text{O}$ , правда, в этом случае, катионной функции соответствует более высокое значение электроотрицательности ( $\chi = 2.04$ ), чем для анионной ( $\chi = 1.77$ ) функции. Причина этого явления пока остается невыясненной. Возникает резонный вопрос, какие же свойства – основные или кислотные – являются преобладающими у воды.

С позиций оксокислотности Лукса-Флуда суть основных свойств воды заключается в отдаче иона  $\text{O}^{2-}$  по схеме:



с их последующим присоединением к молекуле А:



Проявление же кислотных свойств, напротив, заключается в присоединении  $\text{O}^{2-}$  к молекуле воды:



с последующим присоединением к катиону:



Оценим энергетические балансы описанных выше схем основного и кислотного процессов по разностям эффективных электроотрицательностей. Для процессов (3) и (4) получим:  $\Delta\chi_1 = \chi_{\text{Cl}_2\text{O}_7} - \chi_{\text{H}_2\text{O}, \text{к}} = 3.14 - 2.04 = 1.1$ , что соответствует энергии 1.20 эВ/ $\text{O}^{2-}$ , или ~116 кДж/моль. Для процессов (5) и (6) максимальное значение разности  $\Delta\chi_2 = \chi_{\text{H}_2\text{O}, \text{а}} - \chi_{\text{CS}_2\text{O}} = 1.77 - 0.34 = 1.43$ . В пересчёте на энергетические единицы это составляет:  $\Delta E_1 = 1.43^2 = 2.03$  эВ/ $\text{O}^{2-}$ , или ~196 кДж/моль. Таким образом, с энергетических позиций основные свойства  $\text{H}_2\text{O}$  почти в 1.7 раза уступают кислотным.

Представляет интерес оценить вклады каждого из процессов в общий энергетический баланс. Рассмотрим схему (5) и попытаемся оценить энергию процесса в газообразном состоянии, исходя их энергий средства к протону. Известно, что  $-\Delta H$  присоединения  $\text{H}^+$  к ионам  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  составляют, соответственно, 2548 и 1671 кДж/моль. Запишем схемы процессов:





Как несложно заметить, уравнение (5) легко преобразовать к виду – [(7) + (8)], откуда  $\Delta H_1 = -(\Delta H_7 + \Delta H_8) = + 4219$  кДж/моль, т.е. процесс отрыва иона  $O^{2-}$  от молекулы  $H_2O$  является сильно эндотермическим.

Аналогичным образом, уравнение (3) сводится к следующей комбинации уравнений (7) и (8), т.е. –[(8) - (7)], откуда следует, что  $\Delta H_3 = \Delta H_8 - \Delta H_7 = +877$  кДж/моль.

Таким образом, хотя присоединение иона  $O^{2-}$  к молекуле  $H_2O$  также является эндотермическим процессом, однако, гораздо более выгодным энергетически по сравнению с отрывом иона  $O^{2-}$  от молекулы  $H_2O$ .

Для нивелирования столь значительных энергетических затрат требуется энергетическая компенсация за счет сопряженных процессов. Как несложно рассчитать, она составляет -4335 и -1073 кДж/моль для процессов (4) и (6), соответственно. Эти значения указывают на значительную перестройку структуры молекул кислотного оксида после взаимодействия с молекулами  $H_2O$ . Так, в случае  $SO_3$  имеет место образование фактически новой структуры с «зачатками» ионной, а именно,  $2H^+SO_4^{2-}$ , что дает значительный энергетический выигрыш. Это проявляется, в частности, в резком увеличении температуры кипения  $H_2SO_4$  по сравнению с  $SO_3$  (от 45 до 280°C). В случае превращения  $HClO_4$  из  $Cl_2O_7$ , по сути, эндотермического соединения, происходит заметная стабилизация во вполне устойчивое соединение.

При присоединении  $O^{2-}$  к молекуле  $H_2O$  и последующего образования гидроксида металла из оксида особого превращения структуры не происходит. Так, например,  $Na_2O$  сам по себе, как и продукт его гидратации,  $NaOH$  обладают ионной структурой. Поэтому температуры их кипения различаются не столь кардинально (1250 и 1380°C, соответственно).

Дополнительным аргументом в пользу большей выраженности кислотных свойств  $H_2O$  по сравнению с основными являются данные об энергиях гидратации ионов металлов и неметаллов. Поскольку катионы  $M^{Z+}$  *a priori* являются носителями кислотных свойств, а анионы  $A^{Z-}$  – основных, энергии их взаимодействия с молекулами воды (энтальпии гидратации) при сопоставимых ионных радиусах и одинаковых зарядах ионов могут дать качественную оценку соотношения кислотности-основности.

В табл. 1 представлены сравнительные данные для пар типа  $M^+A^-$ .

Таблица 1

**Значения энтальпии гидратации катионов и анионов с близкими размерами и зарядами**

Катион	Ионный радиус, Å	$-\Delta H_{гидр.}^{\circ}$ , кДж/моль	Анион	Ионный радиус, Å	$-\Delta H_{гидр.}^{\circ}$ , кДж/моль
Na <sup>+</sup>	1.16	423	F <sup>-</sup>	1.19	485
Rb <sup>+</sup>	1.66	314	Cl <sup>-</sup>	1.67	351
Cs <sup>+</sup>	1.81	280	Br <sup>-</sup>	1.82	318

С первого взгляда заметно преобладание  $-\Delta H_{гидр.}^{\circ}$  для анионов над таковой величиной для катионов (~на 11-12 %) [8]. Если же учесть несколько большие значения ионных радиусов анионов (на 0.01-0.03Å), то это различие станет еще

больше (если пересчитать на радиус соответствующих катионов). Отсюда следует, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  сильнее взаимодействуют с анионами (основаниями), чем с катионами (кислотами), т.е. это говорит о заметно более сильной выраженности кислотных свойств по сравнению с основными. По-видимому, это обусловлено особенностями электронного и пространственного строения молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , водородных межмолекулярных связей между молекулами, характером ассоциации и др.

### Влияние гидратации кислотных и основных оксидов

При взаимодействии основного и кислотного оксида, в целом, можно предположить, что электроотрицательность образующегося сложного соединения будет принимать некоторое промежуточное значение. Это положение должно соблюдаться и для процессов гидратации как частного случая основно-кислотного взаимодействия. Исходя из чисто формальных соображений, при гидратации кислотных оксидов полученный продукт реакции (гидрат любого состава) приобретает значение  $\chi$  в диапазоне между  $\chi$  оксида и 2.04 ( $\chi_{\text{к}}$  воды). Как следует из табл. 2, рассчитанные значения электроотрицательностей закономерно уменьшаются при повышении гидратного числа, т.е. увеличении соотношения  $m_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{MxOy}}$  при переходе от мета- к орто-формам кислот и, далее, к водным растворам наиболее гидратированных форм. Наблюдается корреляция между значениями электроотрицательности исходных кислотных оксидов и соответствующих гидратированных форм. Так, по мере усиления кислотности оксидов слева направо (табл. 2) возрастают значения электроотрицательности соответствующих мета-форм кислот. То же можно сказать об изменении указанного параметра для орто-форм – там, где они имеются ( $\text{B}(\text{OH})_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ ) либо соответствующих им гидратов мета-форм ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Следует отметить, что формулы последних могут быть записаны в виде солей оксония [8]:  $\text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \text{BO}_2^-$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \text{PO}_3^-$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \text{HSO}_4^-$ ;  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$ .

Преобразование структуры вещества при гидратации особенно заметно в случае последнего из соединений: так, если  $\text{HClO}_4$  является подвижной, легкоплавкой жидкостью ( $T_{\text{пл.}} \approx -100^\circ\text{C}$ ), то ее моногидрат является твердым веществом с  $T_{\text{пл.}} \approx 50^\circ\text{C}$ . Основу структуры последнего составляет анион  $\text{ClO}_4^-$ , представляющий собой правильный тетраэдр, что придает ей особую устойчивость.

Повышение устойчивости структур оксидов неметаллов в процессе гидратации, несомненно, ослабляет их способность к дальнейшему принятию анионов  $\text{O}^{2-}$ , т.е. уменьшают их кислотные свойства и, наоборот, усиливает основные свойства. Что касается водных растворов кислотных гидроксидов, значения их электроотрицательностей уже достаточно близки к таковым для  $\text{H}_2\text{O}$ , особенно для  $\text{B}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\sim 2.1$ ). Аналогичное, только с обратным знаком, влияние гидратации на основно-кислотные свойства наблюдается в случае основных оксидов металлов (щелочных и щелочноземельных). Исходя из предположения (см. выше) о большей выраженности кислотных свойств  $\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с основными, следовало бы ожидать более значительного результата процессов гидратации в данном случае. По понятным причинам усреднение значений электроотрицательности основных оксидов и воды должно ожидаемо приводить к ее увеличению до

Таблица 2

Изменение электроотрицательности оксидов элементов при их гидратации

$\chi_{\text{н.о}} = 1.77$					$\chi_{\text{н.о}} = 2.04$		
$\text{Э}_2\text{О}$	$\text{ЭО}$	$\text{Э}_2\text{О}_3$	$\text{ЭО}_2$	$\text{Э}_2\text{О}_5$	$\text{ЭО}_3$	$\text{Э}_2\text{О}_7$	
Li <sub>2</sub> O 0.97 LiOH 1.43 LiOH <sub>2</sub> O 1.79 [LiOH] 1.89		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.60a(м) 2.29к(о) 2.35a(о) HBO <sub>2</sub> 2.42 B(OH) <sub>3</sub> 2.15 [B(OH) <sub>3</sub> ] 2.11		N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2.87 HNO <sub>3</sub> 2.56			
Na <sub>2</sub> O 0.65 NaOH 1.35 [NaOH] 1.81		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.76к 2.20a Al(OH) <sub>3</sub> 2.08a 1.88к		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2.82 HPO <sub>3</sub> 2.52 H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 2.47 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2.40 [H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] 2.10	SO <sub>3</sub> 3.00 H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 2.89 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.56 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O 2.42 [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] 2.32	Cl <sub>2</sub> O 3.14 HClO <sub>4</sub> 3.11 HClO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O 2.60	
K <sub>2</sub> O 0.43 KOH 1.25 [KOH] 1.78	CaO 1.07 Ca(OH) <sub>2</sub> 1.56 [Ca(OH) <sub>2</sub> ] 1.88						
	SrO 0.90 Sr(OH) <sub>2</sub> 1.38 Sr(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O 1.64 [Sr(OH) <sub>2</sub> ] 1.69						
			ZrO <sub>2</sub> 2.16a Zr(OH) <sub>2</sub> 2.16 ZrO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 2.16±0.21				

Примечание: о – орто-форма, м – мета-форма, (к – в форме катиона, а – в форме аниона); квадратные дужки обозначают водный раствор соединения.

значений, свойственных анионной форме воды, т.е. до  $\sim 1.8$ . Величина же этого эффекта определяется разностью  $\chi_{\text{H}_2\text{O},\text{к}} - \chi_{\text{MxOy}}$ .

Действительно, изменение  $\chi$  при превращении оксидов в гидроксиды, как  $\chi$  самих гидроксидов происходит закономерным образом: величина  $\chi_{\text{Me(OH)}_x}$  в целом значительно выше по сравнению с  $\chi$  оксидов и уменьшается сверху вниз, в то время как  $\Delta\chi$  возрастает. Таким образом, с усилением основных свойств оксидов эффект процесса гидратации усиливается, однако, ряд основности (хотя и в не столь выраженном, как для оксидов, виде) в целом, сохраняется. Начиная с  $\text{Na}_2\text{O}$  и, далее, к  $\text{K}_2\text{O}$ , изменение  $\chi$  превышает его значение для исходных оксидов. Эффект дальнейшей гидратации при переходе к растворам гидроксидов металлов уже не столь значителен, однако, все же больше, чем в случае кислотных оксидов. Возникает резонный вопрос, в чем заключается причина столь драматического влияния  $\text{H}_2\text{O}$  на основно-кислотные свойства основных оксидов.

Дело в том, что, в отличие от взаимодействия кислотных оксидов с водой в случае гидратации основных оксидов в их структуре происходит замена ионов  $\text{O}^{2-}$  на ионы  $\text{OH}$ , обладающие, в силу меньшего заряда, значительно меньшей основностью и большей кислотностью. В силу большей ионности связей металл-неметалл в гидроксидах щелочных металлов по сравнению с их оксидами энергетический эффект заметнее, чем в гидроксидах щелочноземельных металлов.

Наиболее запутанная картина наблюдается с гидратацией амфотерных оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.) из-за неопределённости основно-кислотной функции воды. В итоге, определённых выводов о влиянии гидратации на электроотрицательность сделать весьма затруднительно. Во всяком случае, эффект в этом случае весьма незначителен из-за наложения амфотерности  $\text{H}_2\text{O}$  на аналогичные свойства оксидов.

Следует обратить внимание на еще один аспект, а именно, взаимосвязь электроотрицательности оксидов и гидроксидов, с одной стороны, и параметров основности ( $\text{p}K_o$ ) и кислотности ( $\text{p}K_k$ ) водных растворов гидроксидов [9].

В табл. 3 представлены данные об указанных параметрах основных и кислотных гидроксидах (дополнительно приведены и данные об оксидах).

Из приведенных данных видно, что с увеличением основности гидроксидов металлов симбатно уменьшаются значения  $\text{p}K_o = -\lg K_o$ , т.е. усиливаются основные свойства водных растворов. Некоторое несоответствие в случае  $\text{Sr(OH)}_2$  по-видимому, связано со ступенчатым характером диссоциации этого двухкислотного основания. То же, очевидно, касается и  $\text{Ca(OH)}_2$ , обладающего завышенным значением  $\text{p}K_o$ . При рассмотрении ряда кислотных гидроксидов (кислот) симбатность в изменении  $\chi$  и  $\text{p}K_k$  не вызывает сомнений. Действительно, наиболее сильная из кислородсодержащих кислот,  $\text{HClO}_4$  обладает наиболее высокой электроотрицательностью.

## ВЫВОДЫ

Рассмотрены основно-кислотные свойства оксидов элементов с позиций концепции Лукса-Флуда («оксокислотности») и предложен параметр электроотрицательности для их количественной характеристики. Ее значения закономерным образом изменяются в зависимости от положения элемента в периодической си-

Таблица 3

**Взаимосвязь электроотрицательности оксидов / гидроксидов элементов  
и основно-кислотных параметров их водных растворов**

Основания			Кислоты		
Соединение	$\chi$	$pK_o$	Соединение	$\chi$	$pK_o$
$Li_2O$	0.97		$Cl_2O_7$	3.14	
$LiOH$	1.47	0.36	$HClO_4$	3.11	-8.0
$Na_2O$	0.65		$N_2O_5$	2.87	
$NaOH$	1.35	-0.18	$HNO_3$	2.77	-1.43
$K_2O$	0.43		$SO_3$	3.00	
$KOH$	1.25	-0.46	$H_2SO_4$ (I-II ст.)	2.56	1.95
$CaO$	1.07		$P_2O_5$	2.82	
$Ca(OH)_2$	1.56	1.23	$H_3PO_4$ (I ст.)	2.61	2.14
$SrO$	0.90				
$Sr(OH)_2$	1.38	0.83			

стеме. Показан факт и установлены причины преобладания кислотных свойств над основными у воды как соединения с амфотерными свойствами. В процессе гидратации в ряду оксид – гидроксид – гидрат гидроксида – водный раствор наблюдается закономерное уменьшение электроотрицательности в случае кислотных оксидов и ее возрастание – в случае основных оксидов, причем, более резкое – для последних. Показана стабилизирующая и выравнивающая основно-кислотные различия роль воды по отношению к оксидам металлов и неметаллов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huheey J.E.* Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity. Third edition. New York: Harper & Row, Publishers, 1983. – 889 p.
2. Чергинцев В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах. – Харьков: Монокристаллы, 2004. – 437 p.
3. *Duffy J.A., Ingram M.D.* Establishment of optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts and glasses // J. Amer. Chem. Soc. – 1971. – Vol.93, N 24. – P.6448-6454.
4. *Duffy J.A.* Optical basicity: a practical acid-base theory for oxides and oxyanions // J. Phys. Chem. Education. – 1996. – Vol. 78, N 12. – P.1138-1142.
5. *Duffy J.A.* Relationship between optical basicity and thermochemistry of silicates // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. – P. 7641-7645.
6. Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений: монография. Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016. – 144 с.
7. *Pauling L.* The nature of Chemical Bond and the structure of molecules and crystals—An introduction to modern structural chemistry. Third edition. New York, Ithaca: Cornell University Press, 1960. –655 p.

8. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.1. М.: Химия, 1965. – 519 с.
9. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии: Константы неорганических веществ / Ред. Р.А Лидин. М.: Химия, 1987. – 320 с.

Стаття надійшла до редакції 21.06.2018

**В. Ф. Зінченко<sup>1</sup>, В. В. Менчук<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

<sup>2</sup>Одеський національний університет ім.І.І. Мечникова, 2 Дворянська вул., м. Одеса, 65082, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

## **ВПЛИВ ГІДРАТАЦІЇ НА ОСНОВНО-КИСЛОТНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ ЕЛЕМЕНТІВ**

Розглянуто різні визначення(за Брьонстедом – Лоурі,Луксом – Флудом, Льюїсом) основності –кислотності для систем різного типу. Показано потребу й можливість встановлення загального підходу щодо визначення зазначеного параметру для бінарних сполук типу оксидів та гідроксидів(основ та кислот) елементів. Встановлено загальний характер впливу гідратації оксидів елементів на співвідношення їхніх основно-кислотних властивостей за Луксом-Флудом. Як параметр, що відображає рівень кислотних властивостей, запропоновано застосовувати величину ефективної електронегативності, розраховуваної за методом, аналогічним до методу Л. Полінга щодо елементів. За базову величину прийнято значення електронегативності 3.0 для SO<sub>3</sub>, а для решти оксидів її значення було розраховано з термохімічних даних для сульфатів відповідних елементів. Її значення становлять 2.2-3.1 для кислотних оксидів, 0.3-1.6 для основних оксидів та 1.7-2.1 для амфотерних оксидів. Вода є відомою як амфотерний оксид, здатний до взаємодії як з кислотними, так і з основними оксидами. Уперше показано і обґрунтовано деяке перевершення кислотних властивостей води над основними, що викликано різницею енергетичних балансів процесів приєднання до молекул H<sub>2</sub>O та відняття від них йонів O<sup>2-</sup>. Встановлено факт поступового зниження електронегативності у ряді кислотний оксид – кислота – гідрат кислоти – водний розчин та її зростання у ряді основний оксид – гідроксид – гідрат гідроксиду – водний розчин у процесі гідратації. Таким чином, вода відіграє вирівнювальну роль щодо основно-кислотних властивостей оксидів елементів. Встановлено наявність кореляції між електронегативністю оксидів і гідроксидів елементів та константами основності і кислотності їхніх водних розчинів.

**Ключові слова:** основно-кислотні властивості, ефективна електронегативність, оксиди та гідроксиди, гідратація.

**V. F. Zinchenko<sup>1</sup>, V. V. Menchuk<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

<sup>2</sup>I.I.Mechnikov Odessa national university, 2 Dvorianska Str., 65082, Odessa, Ukraine, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

## **THE EFFECT OF HYDRATION ON THE BASIC-ACIDIC PROPERTIES OF OXIDES OF ELEMENTS**

Various definitions (by Brønsted – Lauri , Lux – Flood, Lewis )of the basicity – acidity for the systems of different types have been regarded. The necessity and possibility of the establishment of a general approach to definition of the mentioned parameter for binary

compounds of the types of oxides and hydroxides ( bases and acids) of elements are demonstrated. A general character of the effect of hydration of basic and acidic oxides on the interrelation of their basic-acidic properties by Lux – Flood is established. As a parameter which reflects the expression of acidic properties, a value of the effective electronegativity of oxides and hydroxides of elements is proposed. The electronegativity of 3.0 for  $\text{SO}_3$  is chosen as principal one and values of other oxides were calculated from thermochemical data for sulfates of appropriate elements in analogous to L. Pauling manner for elements. Its values are 2.2-3.1 for acidic oxides, 0.3-1.6 for basic oxides and 1.7-2.1 for amphoteric oxides. Water is known as amphoteric oxide able to react both with acid and with basic oxides. The prevalence of acidic properties over basic ones for water is shown. It is caused by difference in energetic balance of the processes of accession to and removal from the  $\text{H}_2\text{O}$  molecule of  $\text{O}^{2-}$  ions. During the processes of hydration in the series oxide – hydroxide – hydroxide hydrate – aqueous solution a decrease of electronegativity in a case of acidic oxides and its increase in a case of basic oxides are observed. It has been shown equalizing (for basic-acidic differences) role of water concerning oxides of elements. A correlation between electronegativity of oxides and hydroxides of elements and basicity and acidity of their aqueous solution is established.

**Keywords:** basic – acidic properties, effective electronegativity, oxides and hydroxides, hydration.

## REFERENCES

1. Huheey J.E. *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*. Third edition. New York, Harper & Row, Publishers, 1983, 889 p.
2. Cherginets V.L. *Khimiia oksosoidineniy v ionnykh rasplavakh* [Chemistry of oxycompounds in ionic melts] Kharkiv, Monokristally, 2004, 437 p. (in Russian).
3. Duffy J.A., Ingram M.D. *Establishment of optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts and glasses*. J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, no 24, pp. 6448-6454.
4. Duffy J.A. *Optical basicity: a practical acid-base theory for oxides and oxyanions*. J. Phys. Chem. Education, 1996, vol.78, no 12, pp. 1138-1142.
5. Duffy J.A. *Relationship between optical basicity and thermochemistry of silicates*. J. Phys. Chem. B, 2004, vol. 108, pp. 7641-7645.
6. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie.V. *Kislotno-osnovnyie svoystva neorganicheskikh soedineniy: monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds : a monograph] Odessa, I.I.Mechnikov Odessa national university Publ. 2016, 144 p. (in Russian).
7. Pauling L. *The nature of Chemical Bond and the structure of molecules and crystals-An introduction to modern structural chemistry*. Third edition. New York, Ithaca, Cornell University Press. 1960, 655 p.
8. Nekrasov B.V. *Osnovy obshchey khimii*. T.1 [Bases of general chemistry.V.1] Moscow, Khimiia, 1967, 519 p. (in Russian).
9. Lidin R.A., Andreieva L.L., Molochko V.A. *Spravochnik po neorganicheskoy khimii: konstanty neorganicheskikh veshchestv* [Directory on inorganic Chemistry: Constants of inorganic substances] Ed. R.A. Lidin. Moscow, Khimiia, 1987, 320 p. (in Russian).

УДК 544.35.03:537.311:547.436.3

**Р. Е. Хома<sup>1,2</sup>, А. Н. Чеботарев<sup>1</sup>, К. Н. Калараш<sup>1</sup>, Л. Т. Осадчий<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua<sup>2</sup>Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН  
Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ N-АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Осуществлено кондуктометрическое исследование электрохимических свойств водных растворов ( $1 \cdot 10^{-4}$ – $9 \cdot 10^{-3}$  М) пяти N-алкилированных производных AMSA при 293–313 К. Рассчитаны значения предельной электропроводности путем экстраполяции по Шидловскому. Получены активационные параметры электропроводности систем «аминометансульфокислота – H<sub>2</sub>O» при 293 ÷ 313 К.

**Ключевые слова:** аминометансульфокислоты, водные растворы, электропроводность.

Аминометансульфокислота (AMSA), ее N-алкилированные производные и их соли являются важнейшим в прикладном отношении классом N,S-содержащих органических соединений [1]. Интерес к указанной группе соединений продиктован их специфическими физико-химическими свойствами и широким спектром биологической активности [1, 2]. В физиологических условиях (pH = 6,8 – 7,8) степень диссоциации сульфогруппы, в отличие от α-аминоалканкарбоновых кислот, составляет 100 %, а величины  $pK_a$  аминогруппы находятся в области физиологических значений pH [3–8]. При взаимодействии с потенциальной биологической мишенью сульфогруппа может действовать как анионный фрагмент и акцептор водородной связи [9].

Аминоалкансульфокислоты находят применение как компоненты буферных растворов Гуда [2, 10] и активно изучаются как потенциальные лекарственные препараты с противовирусным, антимиотическим, цитостатическим и бактерицидным эффектом [7, 8, 11, 12]. Ранее нами [3–5] были установлены значения  $pK_a$ , температурные зависимости термодинамических функций диссоциации аминометансульфокислот, границы pH буферного действия и проведена оценка буферной емкости растворов при 293 ÷ 313 К.

Растворимость и проницаемость – два биофармацевтических параметра, ответственных за эффективную биодоступность и хорошую корреляцию между результатами исследований *in vitro* и *in vivo* [13]. Гидротропическое действие сульфонов и аминокислот рассматривается как один из важных методов сольubilизации [14]. Кондуктометрические исследования аминокислот при определенном и бесконечном разбавлении в системе растворителей дают ценную информацию об ион-ионных (комплексобразование, ассоциация) и ион-растворитель (сольватация) взаимодействиях. С целью выявления факторов, влияющих на электропроводность водных растворов N-производных AMSA (YAMSA) были



проведены кондуктометрическое и рН-метрическое исследования их поведение при 293 – 313 К.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали N-метиламинометансульфокислоту (MeAMSA), N-(2-гидроксиэтил)аминометансульфокислоту (HEAMSA), N-(*n*-бутил)аминометансульфокислоту (*n*-BtAMSA), N-(*трет*-бутил)аминометансульфокислоту (*t*-BtAMSA) и N-бензиламинометансульфокислоту (BzAMSA), синтезированные по оригинальной методике [15, 16] и дистиллированную воду. Кондуктометрические измерения выполняли на кондуктометре N5721, датчиком которого служил электрод 5981, градуировку которого проводили согласно [17] с помощью стандартных растворов хлорида калия. Потенциометрические измерения проводили с помощью рН-метра типа рН-150М. Градуировку стеклянного электрода выполняли с помощью стандарт-титров [18].

Для установления электрохимических свойств водных растворов ( $1 \cdot 10^{-4} \div 9 \cdot 10^{-3}$  М) MeAMSA, HEAMSA, *n*-BtAMSA, *t*-BtAMSA и BzAMSA при 293, 298, 303, 308 и 313 К было проведено прямое кондуктометрическое исследование указанных систем.

### Электропроводность водных растворов N-алкилированных производных аминотансульфокислоты

На рис. 1 – 5 представлены результаты кондукто- и рН-метрического исследования водных растворов ( $1 \cdot 10^{-4} \div 9 \cdot 10^{-3}$  М) MeAMSA, HEAMSA, *n*-BuAMSA, *t*-BuAMSA и BzAMSA в интервале температур 293÷313 К. Судя по результатам кондуктометрического исследования систем YAMSA – H<sub>2</sub>O (рис. 1б – 5б), увеличение температуры от 293 до 313 К сопровождается повышением молярной электропроводности систем (подобно водным растворам AMSA [3] и глицина [19]) вследствие роста степени диссоциации электролитов и (или) подвижности образующихся ионов. При этом для всех исследуемых систем кислотные свойства с ростом температуры от 293 до 308 К увеличиваются (рис. 1а – 5а).

Данные по электропроводности водных растворов N-производных AMSA, приведенные в табл. 1, представляют результат корреляционного анализа зависимости величины  $\lambda$  ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$ ) от молярной концентрации YAMSA в трехпараметрической зависимости по Шидловскому (1), описывающей поведение растворов слабых электролитов [20, 21].

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot C^{0,5} + B_2 \cdot C + B_3 \cdot C^{1,5} \quad (1)$$

Величины достоверности аппроксимации ( $R^2 \geq 0,98$ ) свидетельствуют об удовлетворительном характере корреляции по уравнению (1), а значения предельной электропроводности ( $\lambda_0$ ), численно равны коэффициентам  $B_0$ . Таким образом, полученные путем экстраполяции по Шидловскому экспериментальные значения предельной молярной электропроводности YAMSA с ростом температуры увеличивается.

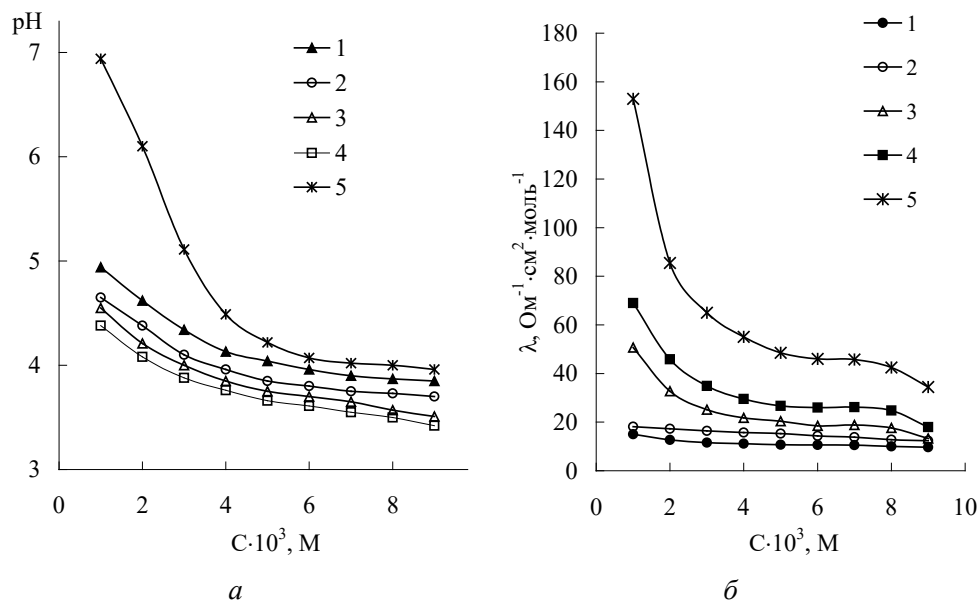


Рис. 1. pH (а) и молярная электропроводность (б) водных растворов MeAMSA.  
 T (K): 298 – 1; 303 – 2; 308 – 3; 313 – 4.

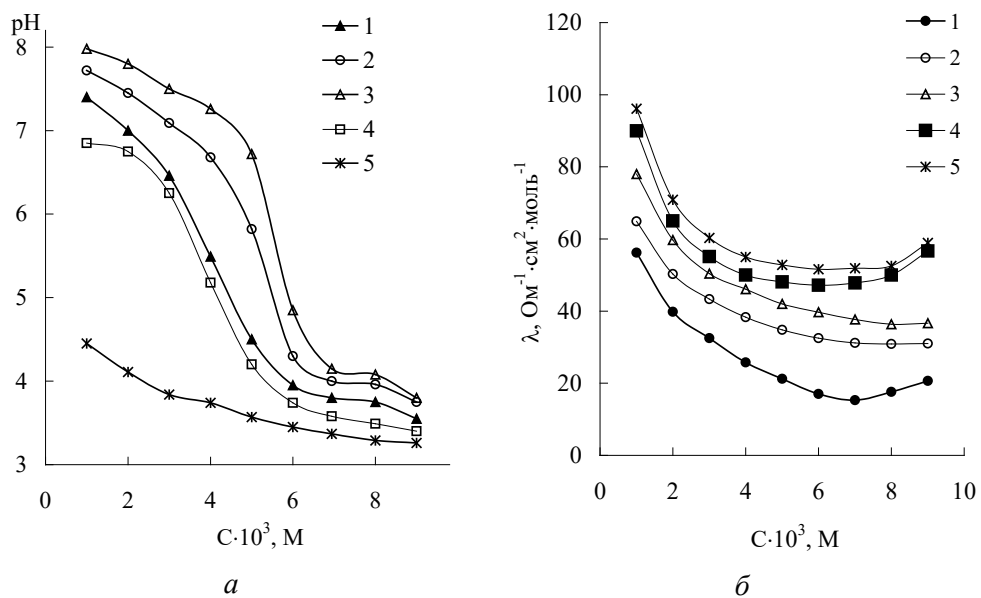


Рис. 2. pH (а) и молярная электропроводность (б) водных растворов HEAMSA.  
 T (K): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

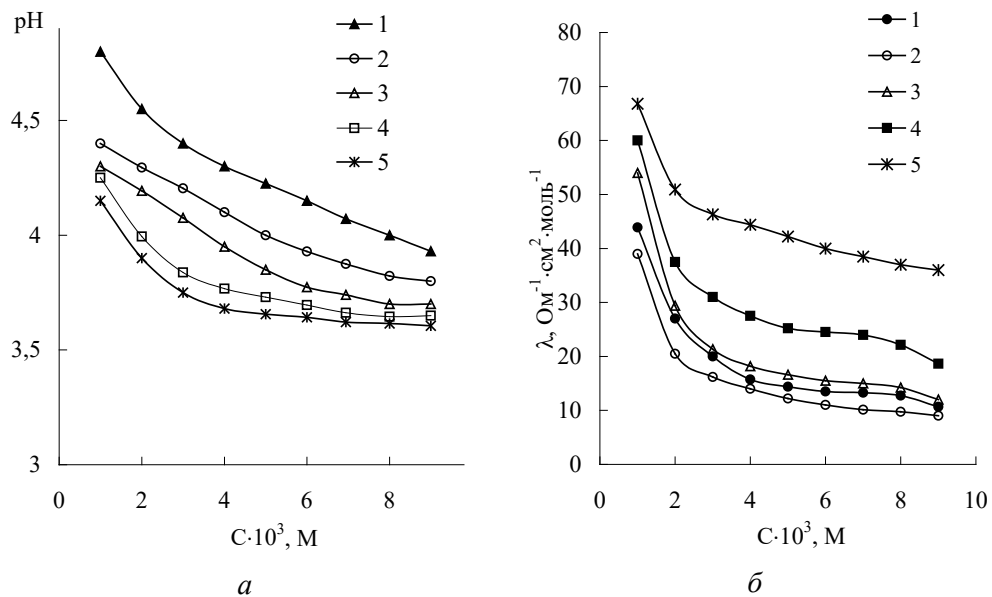


Рис. 3. pH (а) и молярная электропроводность (б) водных растворов *n*-BtAMSA.  
 T (K): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

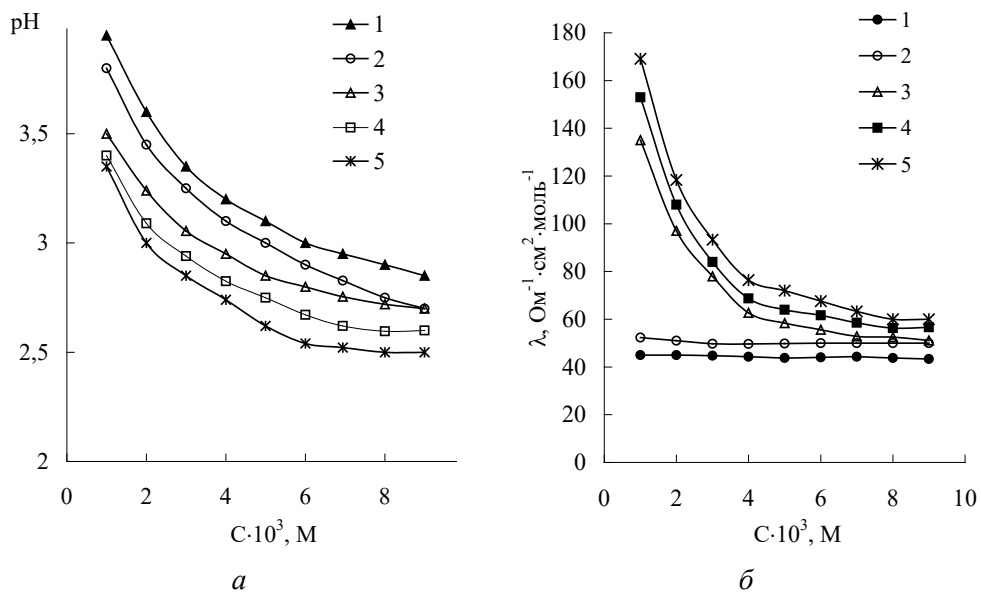


Рис. 4. pH (а) и молярная электропроводность (б) водных растворов *t*-BtAMSA.  
 T (K): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

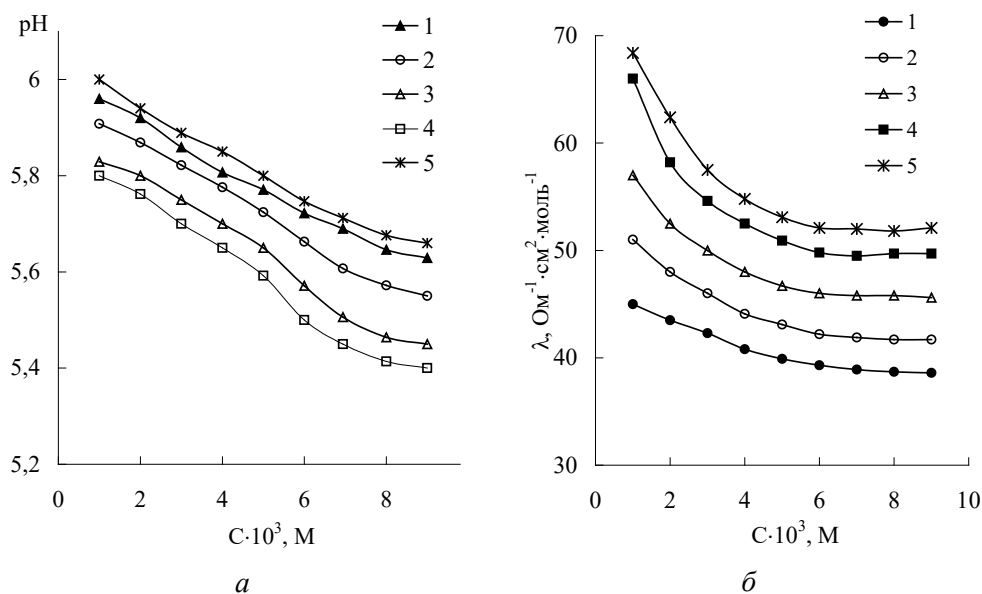
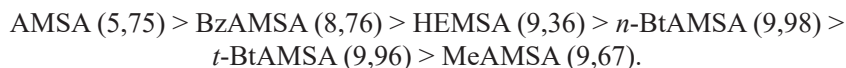


Рис. 5. pH (а) и молярная электропроводность (б) водных растворов VzAMSA.  
 Т (К): 293 – 1; 298 – 2; 303 – 3; 308 – 4; 313 – 5.

Судя по приведенным данным (табл. 1) с учетом ранее опубликованных результатов кондуктометрического исследования водных растворов AMSA [3], предельная молярная электропроводность водных растворов аминотансульфоукислот при 298 К уменьшается в ряду:



Представленный порядок аминотансульфоукислот коррелирует с их силой (в скобках –  $pK_{\text{YAMSA}}$  [5, 6]; для  $n\text{-BtAMSA}$  значение  $pK_{\text{YAMSA}}$  рассчитано по уравнению (2) [5]):

$$pK_{\text{YAMSA}} = 2,32 + 0,711 \cdot pK_a, \quad (2)$$

где  $pK_a$  – характеристика силы N-содержащего органического основания ( $\text{YNH}_2$ ).

Аминосурьфоукислоты, подобно аминокарбоксикислотам, относятся к классу органических амфолитов и способны находиться в растворе в нескольких ионных формах. Качественный и количественный состав аминокислотных форм зависит от типа аминокислоты и величины pH раствора [3-5, 22, 23]. Даже в простейшем случае водного раствора индивидуальной аминокислоты, образуется сложная смесь, состоящая из цвиттерионов, катионов и анионов аминокислоты, протонов и гидроксил-анионов. Взаимное влияние всех компонентов системы друг на друга определяет сложность в исследовании электрохимического поведения растворов аминокислот.

Таблица 1

Параметры уравнения Шидловского (1) для водных растворов YAMSA.

$$C_{\text{YAMSA}} = (0,4 \div 9,0) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } n = 15$$

T, K	B <sub>0</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	R <sup>2</sup>
MAMSA					
293	24,14	-400,9	4016,4	-14528	0,9943
298	28,06	-495,31	7335,4	-41093	0,9915
303	236,0	-9139,7	129132	-607222	0,995
308	271,6	-10361	147781	-704128	0,9922
313	544,4	-19269	252701	-1000000	0,9983
HEAMSA					
293	134,6	-3250,7	28533	-75499	0,9949
298	165,9	-4711,8	57937	-246912	0,9962
303	165,5	-3942,2	42448	-161241	0,9993
308	188,5	-4017,7	31047	-36278	0,9958
313	195,9	-4162,8	34330	-61076	0,9983
n-BtAMSA					
293	96,39	-2757,8	31816	-128846	0,996
298	138,5	-3999,9	49082	-205353	0,9979
303	205,6	-7559,4	101531	-457779	0,9981
308	246,5	-9633,7	139732	-671327	0,9925
313	308,19	-12629	194189	-968725	0,9766
t-BtAMSA					
293	81,73	-1650,9	23732	-111873	0,9949
298	94,59	-2287,5	36451	-183491	0,911
303	428,5	-14155	183708	-809420	0,9946
308	640,9	-24490	346595	-2000000	0,9854
313	413,3	-11017	118124	-435517	0,9989
BzAMSA					
293	396,3	-23225	455260	-3000000	0,9126
298	439,5	-24442	479333	-3000000	0,9134
303	449,9	-24380	472517	-3000000	0,9188
308	482,9	-27323	567029	-4000000	0,9198
313	493,5	-26929	546028	-4000000	0,9269

В водных растворах YAMSA в большинстве случаев (кроме HEAMSA)  $\text{pH} < 7,0$  (рис. 1а – 5а) обусловлено протеканием равновесия (3):



В случае с HEAMSA  $\text{pH} > 7,0$  обусловлено реакцией (4):



Учитывая, тот факт, что предельные подвижности ионов гидроксония и гидроксила при 298 К равны 349,8 и 199,2  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  [24], то

$$\lambda_0(\text{AMSA}) > \lambda_0(\text{BzAMSA}) > \lambda_0(\text{H}_3\text{O}^+) > \lambda_0(\text{HEAMSA}) > \lambda_0(n\text{-BtAMSA}) > \lambda_0(t\text{-BtAMSA}) > \lambda_0(\text{MeAMSA}) \text{ и } \lambda_0(\text{OH}^-) > \lambda_0(\text{HEAMSA}).$$

Последнее, очевидно, указывает на снижение подвижности ионов гидроксония в растворах HEAMSA, *n*-BtAMSA, *t*-BtAMSA и MeAMSA (подобно растворам аспаргиновой кислоты [23]), по сравнению с величиной подвижности при переносе по цепям Н-связей воды. Подобное снижение подвижности гидроксил-ионов наблюдается в растворах HEAMSA. Кроме того, цвиттерионы аминсульфокислот участвуют в процессах переноса заряда в их водных растворах.

#### Активационные параметры электропроводности водных растворов N-алкилированных производных аминотансульфокислоты

Зависимости  $\ln \lambda$  от  $1000/T$  линейны (например, рис. 6), что позволяет определить эффективные энергии активации электропроводности по Эйрингу [21] (рис. 7):

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

$$\ln(A) = \alpha_i + E_a/(R \cdot T_{i\lambda}) \quad (6)$$

Результаты сопоставления экспериментальных данных по электропроводности водных растворов аминотансульфокислот с литературными данными по их биологической активности представлены в табл. 2.

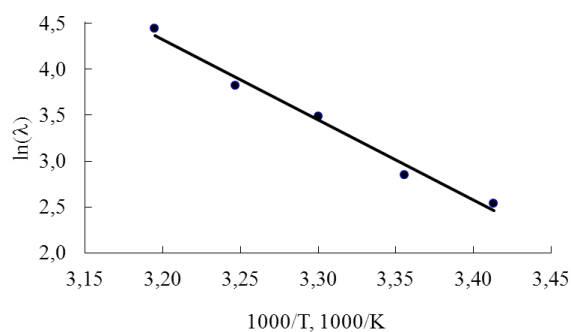


Рис. 6. Температурная зависимость молярной электропроводности водного  $2,0 \cdot 10^{-3}$  М раствора MeAMSA.

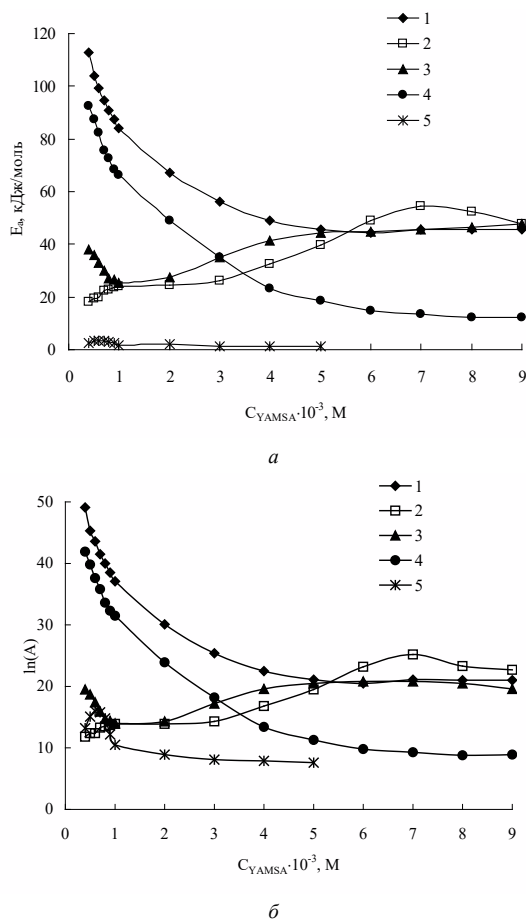


Рис. 7. Концентрационные зависимости активационных параметров электропроводности водных растворов YAMSA в интервале температур 293÷308 К. YAMSA: MeAMSA (1), HEMSA (2), n-BtAMSA (3), t-BtAMSA (4), BzAMSA (5).

В случае параметров уравнения (5) наблюдается также компенсационный эффект [25], выражаемый уравнением (6), параметры которого приведены в табл. 2.

Максимальное значение предельной молярной электропроводности BzAMSA соответствует максимальной притивогрипозной активности в ряду аминотансульфокислот. Антистафилококковая активность аминотансульфокислот (КОЕ) антибатно изменяется с параметрами  $a_i$  в уравнении (6).

Таким образом, путем обработки данных кондуктометрических исследований получены активационные параметры электропроводности систем «аминотансульфокислота – H<sub>2</sub>O» при 293 ÷ 313 К. Указанные соединения являются перспективными для изучения их различных фармакологических свойств.

Таблица 2

Значения параметров уравнения (6), физико-химические свойства и биологическая активность аминокислот

Кислота	$\alpha_r \rho$ кДж/моль	$T_{1/2}^*$ К	$r^2$	$MR, \text{Å}$ [5]	$\lg P_{ow}$ [5]	$V, \text{Å}^3$	$LD_{50} (\text{ip, mice}),$ мг/кг [7]	$\Delta \lg TID_{50}$ [27]	$KOE \cdot 10^8,$ мл [8]
MeMSA	5,037	289,1	0,999	24,15	-0,27	506,8(3) [26]	2925	0,83	6,13
HEAMSA	13,55	326,5	0,999	30,44	-0,71	637,32(8) [15]	–	-0,33	1,98
n-BzAMSA	15,23	344,8	0,999	–	–	3485(2)	–	–	–
t-BzAMSA	11,10	292,6	0,999	37,95	0,57	825,9(5) [16]	3020	1,50	4,56
BzAMSA	8,048	276,8	0,999	48,76	1,51	946,93(17)	–	4,08	2,74

Обозначение:  $r^2$  – величина достоверности аппроксимации;  $MR$  – молярная рефракция;  $P_{ow}$  – коэффициент распределения в системе октанол – вода;  $V$  – молярный объем;  $\text{ip}$  – внутрибрюшинное введение;  $\Delta \lg TID_{50}$  – средний показатель подавления вирусной репродукции штамма А/Гонконг/1/68 (H3N2);  $KOE$  – показатель подавления роста количества микроорганизмов штамма *S. aureus Kунда* (колоний-образующих единиц в 1 мл)



## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Grygorenko O.O., Biiitseva A.V., Zherish S. Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds. // *Tetrahedron*. 2018. – Vol. 74, N 13. – P. 1355-1421. DOI: 10.1016/j.tet.2018.01.033
2. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. (Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review. // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5, N 39. – P. 30989 – 31003. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra15453c>
3. Хома Р.Е. Электрохимические свойства системы аминотансульфофосфата – вода. // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 89-95. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179)
4. Хома Р.Е. Электрохимические свойства N-производных аминотансульфофосфатной кислоты. // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 63-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890)
5. Хома Р.Е., Осадчий Л.Т., Длужовский Р.М. Аминотансульфофосфатная кислота и ее N-производные – компоненты буферных растворов Н. Гуда. // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2015. – Т. 20, № 3. – С. 66-75. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005)
6. Хома Р.Е. Термодинамика диссоциации аминотансульфофосфатной кислоты и ее N-замещенных производных в водных растворах при 293 – 313 К. // *Журн. физич. химии*. – 2017. – Т. 91, № 1. – С. 79-82. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036024417010125>
7. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Еннан А.А., Гридіна Т.Л., Федчук А.С., Лозицький В.П., Годован В.В., Антоненко П.Б. Синтез та біологічна активність амінометансульфофосфатів. // *II Міжн. Науково-практ. Конф. «Ліки – людині. Сучасні проблеми фармакотерапії і призначення лікарських засобів»*. 28-29 березня 2018 р., Харків. – Т. 2. – С. 301-302.
8. Патент України на корисну модель UA 127587. МПК C07C 309/00 Амінометансульфофосфатная кислота та її N-алкіловані похідні як антистафілококові агенти. / Еннан А.А., Хома Р.Е., Гридіна Т.Л., Федчук А.С. № u201802703; заявл. 16.03.2018; опубл. 10.08.2018, Бюл. № 15.
9. Witt A.C., Lakshminarasimhan M., Remington B.C., Hasim S., Pozharski E., Wilson M.A. Cysteine pK<sub>a</sub> Depression by a Protonated Glutamic Acid in Human DJ-1 // *Biochem.* – 2008. – Vol. 47, N 28. – P. 7430-7440. <http://dx.doi.org/10.1021/bi800282d>
10. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acids to related compounds in the Good buffer series. // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 6, N. 31. <http://dx.doi.org/10.3762/bjoc.6.31>
11. Badeev Yu.V., Korobkova V.D., Ivanov V.B., Pozdeev O.K., Gil'manova G.Kh., Batyeva É.S., Andreev S.V. Aminoalkanesulfonic acids and derivatives: Synthesis and antiviral activity. // *Pharm. Chem. J.* – 1991. – Vol. 25, N 4. – P. 272-274. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00772113>
12. Gryaznov P.I., Kataeva O.N., Naumova O.E., Musin R.Z., Al'fonsov V.A. Reaction of  $\beta$ -iminoalcohols with sulfur dioxide. Synthesis of ( $\pm$ )-(2-hydroxyalkylamino)phenyl(isopropyl)-methanesulfonic acids. // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2010. – Vol. 80, N 4. – P. 761-764. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363210040134>
13. Dhapte V., Mehta P. Advances in hydrotropic solutions: An updated review. // *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics.* – 2015. – Vol. 1, N 4. – P. 424-435. <http://dx.doi.org/10.1016/j.spjpm.2015.12.006>
14. Pattnaik S., Dash U.N. Influence of hydrotropic agents on the solute – solvent interactions in aqueous solutions of glycine at different temperatures. // *J. Chem. Pharm. Res.* – 2012. – Vol. 4, N 9. – P. 4364-4369.
15. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Шишкин О.В., Баумер В.Н., Короева Л.В. Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(гидроксиэтил)аминометансульфофосфатной кислоты. // *Журн. общ. химии*. – 2013. – Т. 83, № 5. – С. 834-836. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363213050149>
16. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Еннан А.А., Баумер В.Н., Пузан А.Н. Метод синтеза, кристаллическая структура и спектральные характеристики N-(трет-бутил)аминометансульфофосфатной кислоты. // *Журн. общ. химии*. – 2015. – Т. 85, № 10. – С. 1650-1652. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215100102>
17. Инструкция по обслуживанию кондуктометра типа N5721, N5721M. – Польша, Вроцлав, 1987. – 15 с.
18. Бейтс Р. Определение pH: Теория и практика. – Л.: Химия, 1972. – 398 с.
19. Pattnaik S., Dash U.N. Studies on Ion Association and Solvent Interaction-Conductance of Glycine in Aqueous Solutions of Hydrotropic Agents at Different Temperatures. // *Chem. Sci. Trans.* – 2013. – Vol. 2, N 4. – P. 1503-1507. <http://dx.doi.org/10.7598/cst2013.572>
20. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С., Колкер А.М., Сафонова Л.П., Овчинникова В.Д., Тростин В.Н. Ионная сольватация. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
21. Крылов Е.Н., Вирзум Л.В. Электропроводность водных растворов 4-толуолсульфофосфатной кислоты. // *Исследовано в России*. – 2005. – Т. 8. – С. 53-59. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/006.pdf>
22. Тюкавина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. – М.: Медицина, 1991. – 527 с.

23. Стрельникова О.Ю. Электропроводность водных растворов аминокислот и ионообменных смол в аминокислотных формах: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.05. Воронеж, 2002. – 100 с.
24. Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – К.: Наукова думка, 1987. – С. 73.
25. Буданов В.В. Компенсационный эффект в кинетике химических реакций и определение возможности его существования. // Изв. Вузов. Химия и хим. технол. – 2009. – Т. 52, № 8. – С. 23-27.
26. Cameron T.S., Chute W.J., Knop O. Aminosulfonic acids. Part 1. Crystal structures of N-methylamino-methanesulfonic acid,  $\text{MeNHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , and disodium N-methyliminobis(methanesulfonate) dihydrate,  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . // Canadian J. Chem. – 1984. – Vol. 62. N 3. – P. 540-548. <http://dx.doi.org/10.1139/v84-090>.
27. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Эннан А.А., Гридина Т.Л., Федчук А.С., Лоцицкий В.П., Ракипов И.М., Владыка А.С. Синтез, антиоксидантная и противогриппозная активность аминотансульфонокислот // Хим.-фарм. журн. (принята в печать)

Стаття надійшла до редакції 15.08.2018

**Р. Е. Хома<sup>1,2</sup>, О. М. Чеботарев<sup>1</sup>, К. М. Калараш<sup>1</sup>, Л. Т. Осадчий<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: rek@onu.edu.ua

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини  
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, Одеса, 65082, Україна

## **ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ N-АЛКІЛОВАНИХ ПОХІДНИХ АМІНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТИ**

Здійснено кондуктометричне і рН-метричне дослідження електрохімічних властивостей водних розчинів ( $1 \cdot 10^{-4}$ – $9 \cdot 10^{-3}$  М) п'яти N-похідних аминотансульфонокислоти (YAMSA) в області температур 293–313 К. У дослідженнях використовували N-метиламінотансульфонокислоту (MeAMSA), N-(2-гідроксиетил)амінотансульфонокислоту (HEAMSA), N-(n-бутил)амінотансульфонокислоту (n-BtAMSA), N-(трет-бутил)амінотансульфонокислоту (t-BtAMSA) і N-бензиламінотансульфонокислоту (BzAMSA)

За результатами кондуктометричного дослідження систем YAMSA – H<sub>2</sub>O збільшення температури від 293 до 313 К супроводжується підвищенням молярної електропровідності систем внаслідок зростання ступеня дисоціації електролітів і / або рухливості утворених іонів. При цьому для всіх досліджуваних систем кислотні властивості з ростом температури від 293 до 308 К збільшуються.

Розраховані значення граничної молярної електропровідності шляхом екстраполяції за Шидловським. З урахуванням раніше опублікованих результатів кондуктометричного дослідження водних розчинів аминотансульфонокислоти (AMSA) встановлено, що гранична молярна електропровідність водних розчинів аминотансульфонокислот при 298 К зменшується в ряду: AMSA (5,75) > BzAMSA (8,76) > HEMSA (9,36) > n-BtAMSA (9,98) > t-BtAMSA (9,96) > MeAMSA (9,67). Представлений порядок аминотансульфонокислот корелює з їх силою (в дужках –  $pK_{\text{YAMSA}}$ )

Відзначено відносне зниження рухливості іонів водню в розчинах HEMSA, n-BtAMSA, t-BtAMSA та MeAMSA, у порівнянні з величиною рухливості при перенесенні по ланцюгах Н-зв'язків води, а також зниження рухливості гідроксил-іонів в розчинах HEMSA.

Зазначені компенсаційні ефекти в активаційних параметрах молярної електропровідності систем аминотансульфонокислота – вода в області температур 293 ÷ 313К.

**Ключові слова:** аминотансульфонокислоти, водні розчини, електропровідність.

R. E. Khoma<sup>1,2</sup>, A. N. Chebotaryov<sup>1</sup>, K. N. Kalarash<sup>1</sup>, L. T. Osadchiy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; email: rek@onu.edu.ua

<sup>2</sup>Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,  
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine

## CONDUCTIVITY OF AMINOMETHANESULPHONIC ACIDS N-ALKYLATED DERIVATIVES AQUEOUS SOLUTIONS

Conductometric and pH-metric studies of the electrochemical properties of aqueous solutions ( $1 \cdot 10^{-4} \div 9 \cdot 10^{-3}$  M) of five aminomethanesulphonic acid N-alkylated derivatives (YAMSA) were carried out in the temperature range 293  $\div$  313 K. N-methylaminomethanesulphonic acid (MeAMSA), N-(2-hydroxyethyl)aminomethanesulphonic acid (HEAMSA), N-(*n*-butyl)aminomethanesulphonic acid (*n*-BtAMSA), N-(*tert*-butyl)aminomethanesulphonic acid (*t*-BtAMSA) and N-benzylaminomethanesulphonic acid (BzAMSA) were used in research.

From the results of the conductometric studies of YAMSA – H<sub>2</sub>O systems it was stated the temperature increase from 293 to 313 K was accompanied by systems molar electrical conductivity increase due to the increase of electrolytes dissociation degree and/or the mobility of the ions formed. Simultaneously for all the systems studied, the acid properties increased with temperature increasing from 293 to 308 K.

The limiting electrical conductivity values were calculated by extrapolating according to Shidlovskiy. With considering of the previously published results of the aminomethanesulphonic acid (AMSA) aqueous solutions conductometric study, it was established that the aminomethanesulphonic acids aqueous solutions limiting molar electrical conductivity decreased at 298 K in a series: AMSA (5,75) > BzAMSA (8,76) > HEMSA (9,36) > *n*-BtAMSA (9,98) > *t*-BtAMSA (9,96) > MeAMSA (9,67). The presented aminomethanesulphonic acids range correlated with their strength (in parentheses –  $pK_{YAMSA}$ )

A relative decrease of hydrogen ions mobility in HEMSA, *n*-BtAMSA, *t*-BtAMSA and MeAMSA solutions towards the mobility value for the transport of water H-bonds, as well as the decrease of hydroxyl ions mobility in HEMSA solutions were noted.

The compensating effects in the aminomethanesulphonic acid – water systems molar electrical conductivity activation parameters in the temperature range 293  $\div$  313K were noted.

**Keywords:** aminomethanesulphonic acids, aqueous solutions, conductivity.

## REFERENCES

1. Grygorenko O.O., Biiitseva A.V., Zhersh S. *Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds*. Tetrahedron, 2018, vol. 74, no 13, pp. 1355-1421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2018.01.033>.
2. Ferreira C.M.H., Pinto I.S.S., Soares E.V., Soares H.M.V.M. *(Un)suitability of the use of pH buffers in biological, biochemical and environmental studies and their interaction with metal ions – a review*. RSC Adv., 2015, vol. 5, no 39, pp. 30989 – 31003. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra15453c>.
3. Khoma R.E. *Electrochemical Properties of Aminomethanesulphonic Acid – Water System*. Visn. Odes. nac. univ., 2013, vol. 18, no 3, pp. 89-95. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3\(47\).31179](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.3(47).31179) (in Russian)
4. Khoma R.E. *Electrochemical Properties of Aminomethanesulphonic Acids N-Derivatives*. Visn. Odes. nac. univ., 2013, vol. 18, no 4, pp. 63-68. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4\(48\).37890](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.4(48).37890) (in Russian)
5. Khoma R.E., Osadchiy L.T., Dlubovsriy R.M. *Aminomethanesulphonic Acids And Its N-Derivatives are Components of N. Goods Buffers*. Visn. Odes. nac. univ., 2015, vol. 20, no 3, pp. 66-75. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).54005](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).54005) (in Russian)
6. Khoma R.E. *Thermodynamics of the Dissociation of Aminomethanesulphonic Acid and Its N-Substituted Derivatives in Aqueous Solutions at 293–313 K*. Russ. J. Phys. Chem., 2017, vol. 91, no 1, pp. 76-79. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036024417010125>

7. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Grydina T.L., Fedchuk A.S., Lozitskiy V.P., Godovan V.V., Antonenko P.B. *Synteza ta biologichna aktyvnist' aminometansul'fokyslot*. II Mizhn. Naukovo-prakt. Konf. «Liky – ljudy. Suchasni problemy farmakoterapii i pryznachennja likars'kyh zasobiv». 28-29 march 2018., Kharkiv, vol. 2, pp. 301-302. (in Ukrainian)
8. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Gridina T.L., Fedchuk A.S. *Aminomethanesulphonic Acid and Its N-Alkylated Derivatives as Antistaffilococcus Agents*. Patent UA, no 127587, publ. 10.08.2018 (in Ukrainian)
9. Witt A.C., Lakshminarasimhan M., Remington B.C., Hasim S., Pozharski E., Wilson M.A. *Cysteine pK<sub>a</sub> Depression by a Protonated Glutamic Acid in Human DJ-1*. *Biochem.*, 2008, vol. 47, no 28, pp. 7430-7440. <http://dx.doi.org/10.1021/bi800282d>
10. Long R.D., Hilliard N.P., Chhatre S.A., Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah E.A. *Comparison of zwitterionic N-alkylaminomethanesulfonic acids to related compounds in the Good buffer series*. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2010, vol. 6, no 31. <http://dx.doi.org/10.3762/bjoc.6.31>
11. Badeev Yu.V., Korobkova V.D., Ivanov V.B., Pozdeev O.K., Gil'manova G.Kh., Batyeva É.S., Andreev S.V. *Aminoalkanesulfonic acids and derivatives: Synthesis and antiviral activity*. *Pharm. Chem. J.*, 1991, vol. 25, no 4, pp. 272-274. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00772113>
12. Gryaznov P.I., Kataeva O.N., Naumova O.E., Musin R.Z., Al'fonsov V.A. *Reaction of β-iminoalcohols with sulfur dioxide. Synthesis of (±)-(2-hydroxyalkylamino)phenyl(isopropyl)-methanesulfonic acids*. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, vol. 80, no 4, pp. 761-764. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363210040134>
13. Dhapte V., Mehta P. *Advances in hydrotropic solutions: An updated review*. *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics.*, 2015, vol. 1, no 4, pp. 424-435. DOI: 10.1016/j.spjpm.2015.12.006
14. Pattnaik S., Dash U.N. *Influence of hydrotropic agents on the solute – solvent interactions in aqueous solutions of glycine at different temperatures*. *J. Chem. Pharm. Res.*, 2012, vol. 4, no 9, pp. 4364-4369.
15. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Shishkin O.V., Baumer V.N., Koroeva L.V. *Synthesis, crystal structure, and spectral characteristics of N-(Hydroxyethyl)aminomethanesulfonic acid*. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2013, vol. 83, no 5, pp. 969-971. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363213050149>
16. Khoma R.E., Gel'mbol'dt V.O., Ennan A.A., Baumer V.N., Puzan A.N. *Synthesis, Crystal Structure, and Spectral Characteristics of N-(Tert-butyl)aminomethanesulfonic Acid*. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, no 10, pp. 2282-2284. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363215100102>
17. *Instruction manual for conductometer type N5721, N5721M*. Poland, Wroclaw, 1987. 15 p. (in Russian)
18. Bates R. *Determination of pH: Theory and practice*. John Wiley & Sons, New York, 1973. 479 p.
19. Pattnaik S., Dash U.N. *Studies on Ion Association and Solvent Interaction-Conductance of Glycine in Aqueous Solutions of Hydrotropic Agents at Different Temperatures*. *Chem. Sci. Trans.*, 2013, vol. 2, no 4, pp. 1503-1507. <http://dx.doi.org/10.7598/cst2013.572>
20. Krestov G.A., Novoselov N.P., Pereygin I.S., Kolker A.M., Safonova L.P., Ovchinnikova V.D., Trostin V.N. *Ion solvation*. Nauka, Moscow, 1987. 320 p. (in Russian)
21. Krylov E.N., Virzum L.V. *Jelektroprovodnost' vodnyh rastvorov 4-toluolsul'fokisloty*. Issledovano v Rossii., 2005, vol. 8, pp. 53-59. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/006.pdf> (in Russian)
22. Tjukavina N.A., Baukov Ju.I. *Bioorganic chemistry*. Medicine, Moscow, 1991. 527 p. (in Russian)
23. Strel'nikova O.Yu. *Electrical conductivity of aqueous solutions of amino acids and ion-exchange resins in amino acid forms*. Diss. kand. chem. nauk, 02.00.05. Voronezh, 2002. 100 p. (in Russian)
24. Goronovsky I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. *Quick reference book on chemistry*. Naukova dumka, Kiev, 1987, pp. 73. (in Russian)
25. Budanov V.V. *Compensation Effect in Chemical Reaction Kinetics and Possibility of Determination of Its Existens*. *Izvestiya VUZ. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya.*, 2009, vol. 52, no 8, pp. 23-27. (in Russian)
26. Cameron T.S., Chute W.J., Knop O. *Aminosulfonic acids. Part 1. Crystal structures of N-methylaminomethanesulfonic acid, MeNHCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, and disodium N-methyliminobis(methanesulfonate) dihydrate, MeN(CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O*. *Canadian J. Chem.*, 1984, vol. 62, no 3, pp. 540-548. <http://dx.doi.org/10.1139/v84-090>.
27. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Ennan A.A., Gridina T.L., Fedchuk A.S., Lozitskiy V.P., Rakipov I.M., Vladika A.S. *Synthesis, Antioxidant and Anti-Influenza Activity of the Aminomethanesulphonic Acids*. *Pharm. Chem. J.* in press.

УДК 661.719.2: 665.12:621.892

**О. И. Сафронов, А. А. Папейкин, И. А. Венгер, Л. Ю. Бодачевская**Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П.Кухаря НАН Украины,  
ул. Мурманская 1, г. Киев, 02660, Украина, e-mail: safronov-o@yandex.ru

## ПРИМЕНЕНИЕ АМИДАМИНОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ

Разработана методика получения азотсодержащих производных триглицеридов высших кислот растительных масел в два этапа. На первой стадии проводили эпокси́рование двойных связей кислотных остатков триглицеридов высших кислот растительных масел. На второй стадии полученные эпоксиды подвергали аминолузу различными алкиламинами и гидроксиламинами при раскрытии эпоксидного кольца и амидированию сложноэфирной группы. Выяснилось, что основным фактором, влияющим на антиокислительные свойства данного ряда продуктов, является стерический фактор и с увеличением длины углеводородного радикала при аминогруппе антиокислительные свойства ухудшаются. Основываясь на результатах предварительных исследований разработаны смазочные композиции с применением синтезированных продуктов и проведены сравнительные испытания с товарными смазками. Результаты испытаний выявили достаточно высокий уровень эксплуатационных свойств исследуемых образцов смазок. Полученные результаты подтверждают возможность использования продуктов трансформации растительных масел в качестве антикоррозионных и антиокислительных присадок к смазочным материалам.

**Ключевые слова:** растительное масло, эпокси́рование, аминолуз, присадка, смазка, антиоксидант, ингибитор коррозии.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники приводит к постоянному ужесточению требований к используемым в ней смазочным материалам. Кроме того, в последнее время актуальными стали вопросы влияния используемых веществ на окружающую среду [1, 2]. Это подталкивает исследователей в сторону разработки технологий, основанных на использовании возобновляемого сырья природного происхождения, в частности растительных масел.

Растительные масла и природные жиры характеризуются хорошими смазочными свойствами, однако имеют низкую окислительную и термоокислительную стабильности, обусловленные наличием триглицеридных групп и двойных связей в ацильных остатках ненасыщенных высших жирных кислот [2, 3].

В литературе встречается несколько путей конверсии триглицеридных фрагментов молекул растительных масел. Одним из методов является амидирование эфирных групп [1-3] [4, 5]. Описанные условия проведения амидирования кардинально различаются по температурным режимам, продолжительности ведения синтезов и требуют дополнительного уточнения [4-6].

Двойные связи жирных кислот (ЖК) триглицеридов эпокси́дируют с целью превращения в более стабильные структурные компоненты. Реакцию проводят пероксидом водорода в среде органических кислот способных создавать надпе-

роксиды, которые, реагируя с ненасыщенными связями жирных кислот триглицеридов, образуют пероксидные кольца [7, 8].

Реакции аминолита при раскрытии эпоксидных колец проводят в широком диапазоне температур и в интервалах времени от нескольких минут до десятков часов [9, 10].

Таким образом, разработка однозначной методики получения азотсодержащих производных триглицеридов жирных кислот представляет интерес с лабораторной и производственной точек зрения.

Кроме того, модификация ацилглицеринов растительных масел путем получения азотсодержащих производных открывает широкие перспективы в разработке антиокислительных и антикоррозионных присадок к смазочным материалам.

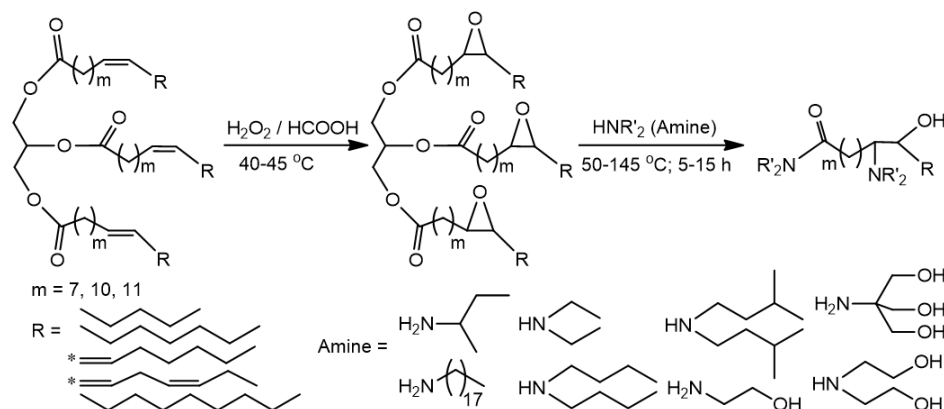
Из литературных источников известно, что в качестве ингибиторов коррозии используют ароматические, алифатические амины (первичные, вторичные, третичные), гетероциклические амины, соли различных аминов и др. [11].

Окисление углеводородов проходит по радикальному механизму, его прекращение зависит от наличия агента, способного обрывать цепные реакции. В этой роли может выступать аминный азот, который способен отдавать протон и неподеленную пару электронов, становясь при этом радикалом со значительно меньшей подвижностью и активностью, тем самым ингибируя подобные процессы [12].

В большинстве случаев антиокислительные и антикоррозионные присадки имеют минеральное происхождение [11,12] и разработка их аналогов на возобновляемом, растительном сырье может решить целый ряд сырьевых и экологических проблем.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для повышения термоокислительной стабильности растительных масел нами проведено эпоксицирование ацилглицеринов с последующим введением различных аминов как по карбонильной группе, так и по эпоксидному кольцу, по схеме:



Поскольку фосфатиды и свободные кислоты, содержащиеся в растительных маслах, являются ингибиторами реакции эпоксицирования, для синтеза использовалось рафинированное подсолнечное масло с йодным числом 127 г I<sub>2</sub>/100 г,

числом омыления 190 мг КОН/г, в котором отсутствовали фосфолипиды и свободные кислоты.

Эпокси́дирование проводили 40% пероксидом водорода в среде безводной муравьиной кислоты. Для этого реакционную смесь охлаждали до 5-10 °С, после чего прикапывали H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в течение 1 часа, медленно поднимая температуру до 40-45°С. После этого реакционную смесь выдерживали 2,5 часа при этой температуре. Избыток пероксида водорода и муравьиную кислоту отделяли на делительной воронке, а эпокси́дированное масло промывали 10% раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и водой до pH = 7. Промытый продукт сушили в течение 12 часов над CaCl<sub>2</sub> и отделяли от осушителей центрифугированием.

Введение аминной составляющей в эпокси́дированное масло (ЭМ) проводили аминами, характеристика которых приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика аминов

Амины	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Показатель преломления при 20°С
Моноэтаноламин	170	10	1,4538
Диэтаноламин	269-271	28	1,4776
Трис(гидрокси́метил) амино́метан	219-220 (10 мм рт.ст.)	172	1,544
втор-Бутиламин	63	-104	1,3938
Диэтиламин	56	-50	1,3861
Дибутиламин	161	-51	1,4168
3,3'-метил-дибутиламин	187-188	-44	1,4230
Октадециламин	232 (32 мм рт.ст.)	53	1,4522

Для этого в реактор, оснащенный термометром, мешалкой и обратным холодильником, загружали ЭМ, амин и, при необходимости, катализатор (гидроксид калия). В зависимости от реакционной способности амина смесь нагревали до 50-145°С и выдерживали при оптимальной температуре 5-12 часов.

После проведения амидирования, для очистки продукта от катализатора и остатков высококипящего амина, к реакционной смеси добавляли CCl<sub>4</sub> и отмывали от излишков амина и катализатора водой до pH = 7. Продукт сушили над CaCl<sub>2</sub> и отгоняли CCl<sub>4</sub>.

В случае синтеза с низкокипящим амином без катализатора после проведения реакции обратный холодильник меняли на прямой и отгоняли остаток исходного амина.

Соотношение исходных реагентов, условия синтезов и выходы амидаминов ЖК растительного масла приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условия амидирования эпоксицированного растительного масла  
и выход амидаминов жирных кислот

№ п/п	Исходные вещества / количество моль			Условия проведения синтеза		Выход, % масс.
	ЭМ	Амин	Катализатор	Температура, °С	Длительность, час	
1	1	Моноэтаноламин / 6	-	60	5	98,8
2	1	Диэтаноламин / 6	-	85	5	100
3	1	Трис(гидроксиметил)-аминометан / 6	КОН / 0.1	130	7	95,2
4	1	Трис(гидроксиметил)-аминометан / 6	-	140	8	96,3
5	1	втор-Бутиламин / 6	КОН / 0.1	65	6	97,0
6	1	Диэтиламин / 6	КОН / 0.1	60	9	98,9
7	1	Дибутиламин / 6	-	135	12	100
8	1	Дибутиламин / 6	КОН / 0.1	110	8	99,3
9	1	3,3'-метил-дибутиламин / 6	-	150	14	99,0
10	1	3,3'-метил-дибутиламин / 6	КОН / 0.1	140	12	85,0
11	1	Октадециламин / 6	-	160	12	98,6
12	1	Октадециламин / 6	КОН / 0.1	140	8	100

При проведении синтеза обнаружено, что в среднем увеличение длины углеводородной цепи аминов на один атом углерода требует повышения температуры синтеза на 5-15°С вместе с увеличением продолжительности процесса на 0,5-1,5 часа для получения высоких выходов. Однако при повышении температуры возрастает вероятность осмоления исходных веществ [12].

Введение катализаторов, например, гидроксидов металлов, позволяет смягчить эти условия, снизить температуру на 20-30°С и уменьшить время проведения реакции на 3-5 часов.

Кроме того, температура кипения некоторых аминов (табл. 1) ниже температуры необходимой для проведения реакций, что исключает возможность их проведения. При использовании катализаторов проведение синтезов с такими аминами становится возможным.

ИК-спектры синтезированных веществ снимали на Фурье спектрометре модели Vertex 70 фирмы Bruker (США).

Для подтверждения антикоррозионных и антиокислительных свойств полученных продуктов их вводили в базовую литиевую смазку без каких-либо иных



присадок. Свойства полученных образцов сравнивали с исходной базовой смазкой (табл. 3).

Антикоррозионное воздействие смазок на металлы проводили по ГОСТ 9.080 на пластинах из меди марки М1 (ДСТУ ГОСТ 859) и стали 40 (ГОСТ 1050). Сущность метода заключается в выдерживании металлических пластинок в пластичной смазке при температуре 100°C в течение 3 часов и фиксации изменения внешнего вида пластины. Антиокислительные свойства образцов смазок анализировали в соответствии с ГОСТ 5734 по изменению кислотного числа после термической обработки при температуре 120°C в течение 10 часов на медной пластине. Такие условия считаются жесткими для большинства смазок, а для простых литиевых смазок 120°C является верхним температурным пределом применения смазки.

Основываясь на полученных результатах, разработаны аналоги промышленных композиций смазок с применением опытных образцов амидаминов в качестве защитных присадок. Для получения загустителя смазочной композиции использовали 12-гидроксистеариновую кислоту (ТУ 38.301-48-63) с кислотным числом 172,18 мг КОН/г и числом омыления 187,91 мг КОН/г, гидроксид лития технический (ГОСТ 8595) с содержанием LiOH 57,9%, как дисперсионную среду – нефтяное масло с кинематической вязкостью при 50°C в пределах 30-80 мм<sup>2</sup>/с.

Образцы смазок изготавливали по общепринятой технологии получения смазок, содержащих в своем составе литиевые мыла жирных кислот, которая включает следующие стадии:

- синтез литиевых мыл жирных кислот в среде базового масла;
- обезвоживание полученной масляно-мыльной смеси;
- термомеханической обработки смеси и ее охлаждение;
- введение амидаминов;
- гомогенизация готовой смазки.

Разработанные композиции смазочных материалов, анализировали общепринятыми стандартизированными методами испытания (табл. 4).

Температуру каплепадения определяли по ГОСТ 6793, предел прочности – по ГОСТ 7143 метод Б. Механическую стабильность оценивали по изменению показателя пенетрации после перемешивания ( $P_2 - P_1 = \Delta P$ ). Согласно ГОСТ 5346 смазки разрушаются в стандартной мешалке от пенетрометра.  $P_1$  определяют после 60, а  $P_2$  – после 1 000 двойных ходов. Изменение консистенции смазки при перемешивании характеризует склонность или стойкость смазки к тиксотропному разрушению. Трибологические свойства – нагрузка критическая ( $P_k$ ) определяли на четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490.

Защитные свойства смазок оценивали в динамических условиях методом определения скорости коррозии подшипников качения при скорости вращения подшипников 500 мин<sup>-1</sup> в течение 3 ч по изменению поляризационного сопротивления на стенде «Динакорротест». Расчет скорости коррозии рассчитывали по формуле:

$$i_k = \frac{2K}{S} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E - \Delta I \cdot R_{ом}}$$

где  $i_k$  – скорость коррозии, А/см<sup>2</sup>; К – постоянная пересчета поляризационного сопротивления в значение скорости коррозии, В; S – площадь электрода, см<sup>2</sup>; ΔI – измеряемый ток, А; ΔE – поляризационное напряжение, В; R<sub>ом</sub> – сопротивление среды, Ом.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На ИК-спектрах (рис. 1) кроме валентных колебаний групп -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub> при 2921, 2850 см<sup>-1</sup> наблюдается исчезновение полос при 1740 и 1160 см<sup>-1</sup>, соответствующие группам C=O эфиров. При этом появляются полосы при 1640 и 1550 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют карбонилам образовавшихся амидов.

Также в области 3300 см<sup>-1</sup> появляется широкая характеристическая полоса поглощения гидроксильных групп, образующихся в результате раскрытия эпоксидного кольца. Форма полосы обусловлена дополнительным влиянием протона вторичного амина и при его наличии имеет конический вид [13].

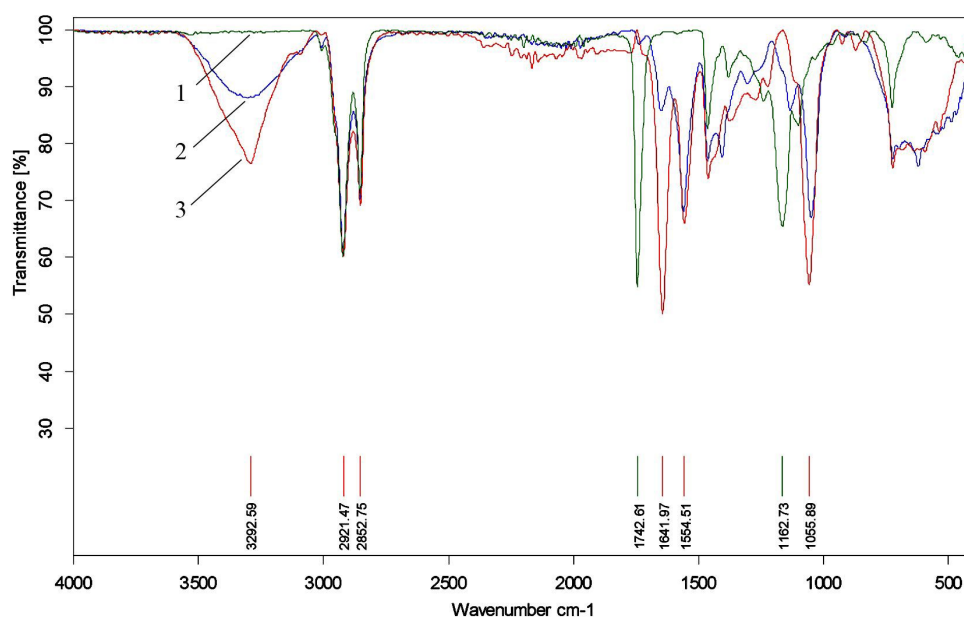


Рис. 1. ИК-спектры исходного эпоксида – (1) и амидаминов с использованием диэтиламина – (2), моноэтаноламина – (3).

Важным является то, что ранее реакции амидирования ацилглицериновых групп и аминолиза при раскрытии эпоксидного кольца рассматривались отдельно [4-6, 9, 10]. В данной работе удалось совместить эти процессы и провести в одном реакционном объеме. Такой подход упрощает проведение синтезов и позволяет значительно снизить трудо-, материало-, и энергозатраты.

Результаты испытаний антикоррозионных и антиокислительных свойств полученных образцов смазок приведены в табл. 3.

Таблица 3

Антикоррозионные и антиокислительные свойства смазочных композиций с амидами

№ синт. в табл. 2	Содержание в смазке, % масс.	Коррозионное воздействие на сталь по ГОСТ 9.080	Коррозионное воздействие на медь по ГОСТ 9.080	Прирост кислотного числа, мг КОН/г по ГОСТ 5734
Базовая смазка	-	выдерживает	выдерживает	4,36
1	2,5	выдерживает	выдерживает	0,00
2	2,5	выдерживает	выдерживает	1,40
3,4	2,5	выдерживает	выдерживает	2,00
5	2,5	выдерживает	выдерживает	1,26
6	2,5	выдерживает	выдерживает	1,48
7,8	2,5	выдерживает	выдерживает	1,56
9,10	2,5	выдерживает	выдерживает	2,59
11,12	2,5	выдерживает	выдерживает	1,35

Приведенные в табл. 3 результаты служат доказательством наличия антикоррозионных и антиокислительных свойств у всех полученных веществ. Исследования показали, что для данного ряда азотсодержащих продуктов, с ростом размеров углеводородных цепей амидных заместителей эти свойства ухудшаются. Очевидно, это происходит из-за влияния стерического фактора, увеличения экранирования азота с увеличением размеров заместителей при нем и, как следствие, уменьшение доступа его протона и электронной пары для дальнейших реакций. Другие факторы, например, увеличение количества гидроксильных групп в заместителе или наличие протона при азоте, хотя и влияют на антиокислительные свойства, но не изменяют их принципиально.

Для определения влияния синтезированных веществ на объемно-механические и эксплуатационные свойства промышленных смазочных композиций проведены расширенные испытания. В предыдущих исследованиях (табл. 3) наилучшим образом проявили себя производные этаноламина и втор-бутиламина, поэтому изготовлены две литиевые смазки с использованием этих амидаминов (образец 1 и образец 2 соответственно). Проведены их сравнительные испытания с товарной смазкой Литол-24, в состав которой входит антиокислительная присадка дифениламин (ГОСТ 194), по основным показателям. Результаты испытаний образцов смазок приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Свойства смазочных композиций  
с использованием синтезированных присадок**

Наименование показателя, единицы измерения	Метод испытания	Значения показателей		
		Литол-24	Образец 1	Образец 2
Предел прочности при: – 20 °С, Па – 80 °С, Па	ГОСТ 7143 метод Б	580	582	577
		200	201	198
Температура каплепадения, °С	ГОСТ 6793	198	198	198
Критическая нагрузка (Рк), Н	ГОСТ 9490	657	696	588
Пенетрация при 25 °С, мм·10 <sup>-1</sup> (с перемешиванием): 60 двойных тактов (Р <sub>1</sub> ) 1000 двойных тактов (Р <sub>2</sub> ) ΔР	ГОСТ 5346 метод В	245	246	245
		272	270	271
		27	24	26
Прирост кислотного числа (120 °С, 10 ч.), мг КОН/г	ГОСТ 5734	0,24	0,18	0,20
Коррозионное воздействие на медь	ГОСТ 9.080	Выдержи- вает	Выдержи- вает	Выдержи- вает
Защитные свойства в динамических условиях. Скорость коррозии, мм/год	Динакорро- тест	2,6·10 <sup>-4</sup>	1,5·10 <sup>-4</sup>	1,9·10 <sup>-4</sup>

Как видно из результатов испытаний образцы разработанных смазок по своим антиокислительным, антикоррозионным и объемно-механическим свойствам не уступают товарным продуктам.

Это позволяет утверждать о перспективности использования синтезированных продуктов в качестве функциональных присадок к смазочным материалам.

### ВЫВОДЫ

1. Разработан и впервые применен метод получения амидаминов высших жирных кислот растительных масел, объединяющий реакции аминолита и трансамидирования в один процесс.

2. Подтверждены антикоррозионные и антиокислительные свойства полученных азотсодержащих производных растительных масел в составе смазочных материалов.

3. Установлено, что синтезированные присадки по защитным свойствам не уступают промышленным и могут использоваться в смазочных материалах в качестве альтернативы продуктам нефтяного происхождения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kjellin M., Johansson I.* Surfactants from renewable resources. – West Sussex, UK, John Wiley & Sons, Ltd, 2010. – 336 p.
2. *Химия жиров / Тютюников Б.Н., Бухштаб З.И., Гладкий Ф.Ф. и др. – М.: Колос, 1992. – 448 с.*
3. *Паронян В.* Технология жиров и жирозаменителей. – М.: ДеЛи принт, 2006. – 760 с.
4. *Поп Г.С., Бодачівський Ю.С., Сафронов О.І.* Синтез і властивості алканоламідів вищих жирних кислот високоерукової ріпакової олії // Катализ и нефтехимия. – 2016. – № 25. – С. 62-68.

5. Patil T.A. Amidation of lanolin and Amidation of Vegetable Oils for Rust Preventive Coatings Application // Int. J. Adv. Sci. Tech. Res. – 2016. – Vol. 6, N 1. – P. 504-512.
6. Исследование взаимодействия гидроксизтилэтилендиаминa с подсолнечным маслом / Мельник А.П., Чумак О.П., Малик С.Г., Хусанов А.Е. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Т. 6, № 76. – С. 44-49.
7. Derawi D., Salimon J. Optimization on epoxidation of palm olein by using performic acid // E-Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 7, N 4. – P. 1440-1448.
8. Sun S., Li P., Bi Y., Xiao F. Enzymatic Epoxidation of Soybean Oil Using Ionic Liquid as Reaction Media // J. Oleo Sci. – 2014. – Vol. 63, N 4. – P. 383-390.
9. Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол // Композитный мир. – 2006. – Т. 4, № 7. – С. 20-24.
10. Ruchi Chawla, Atul K. Singha, Lal Dhar S. Yadav Organocatalysis in synthesis and reactions of epoxides and aziridines // RSC Advances. – 2013. – N 29. – P. 11311-11904.
11. Процишин В.Т., Карпун І.М. Дослідження захисних властивостей інгібіторів корозії // Нафтова і газова промисловість. – 2011. – № 2. – С. 35-37.
12. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / Eller K., Henkes E., Rossbacher R., Höke H. – Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2000. – P. 648-651.
13. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Практическое руководство. – М.: Мир. – 1965. – 220 с.

Стаття надійшла до редакції 23.06.2018

**О. І. Сафронов, О. О. Папейкін, І. О. Венгер, Л. Ю. Бодачівська**  
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
вул. Мурманська 1, м. Київ, 02660, Україна, e-mail: safronov-o@yandex.ru

## ВИКОРИСТАННЯ АМІДАМІНІВ ОЛІЙ В ЯКОСТІ ПРИСАДОК ДО МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Мета роботи – застосування біологічно відновлюваної сировини при виробництві присадок до мастильних матеріалів замість продуктів нафтопереробки. Об'єктом досліджень вибрана рафінована соняшникова олія завдяки своїй доступності та відносній дешевизні. Для вирішення поставленого завдання розроблена методика отримання азотовмісних похідних тригліцеридів вищих кислот олій в два етапи.

На першій стадії проводили епоксидування подвійних зв'язків кислотних залишків тригліцеридів вищих кислот олій. На другій стадії отримані епоксиди піддавали амінолізу різними алкіламіни і гідроксиламіни при розкритті епоксидного кільця і амідування складноефірної групи. Заслуговує на увагу те, що реакції амінолізу і амідування проводили в одному реакційному об'ємі, що дозволило значно знизити матеріало-, енерго- і працевитрати.

Отримані речовини вводили в мастила без використання інших присадок з метою перевірки антикорозійних і антиокиснювальних властивостей випробовуваних зразків. Дані досліджень підтвердили наявність захисних властивостей у розроблених речовин. З'ясувалося, що основним фактором, що впливає на антиокислювальні властивості даного ряду продуктів, є стеричний фактор і зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала при аміногрупі антиокислювальні властивості погіршуються.

Грунтуючись на результатах попередніх досліджень розроблені мастильні композиції із застосуванням синтезованих продуктів і проведено порівняльні випробування з товарними мастилами. Результати випробувань виявили достатньо високий рівень експлуатаційних властивостей досліджуваних мастил. Отримані результати підтверджують можливість використання продуктів трансформації олій як антикорозійних і антиокиснювальних присадок до мастильних матеріалів.

**Ключові слова:** олива, епоксидування, амідування, присадка, антиоксидант, інгібітор корозії.

**O. I. Safronov, O. O. Papeikin, I. O. Venher, L. Yu. Bodachivska**

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry (IBOPC) of the National Academy of Sciences of Ukraine

1, Murmanska str, Kyiv-94, 02094, Ukraine

## APPLICATION OF AMIDEAMINES OF VEGETABLE OILS AS ADDITIVES TO LUBRICANTS

The purpose of the work was the application of biologically renewable raw materials in the production of additives to lubricants in lieu of oil refining products. The object of research was refined sunflower oil due to its availability and relative cheapness. To solve the problem, a method for obtaining nitrogen-containing derivatives of triglycerides of higher acids of vegetable oils in two stages has been developed.

At the first stage epoxidation of double bonds of acid residues of triglycerides of higher acids of vegetable oils was carried out. In the second step, the resulting epoxides were subjected to aminolysis with various alkylamines and hydroxylamines upon opening the epoxy ring and amidating the ester group. It is noteworthy that the aminolysis and amidation reactions were carried out in one reaction volume, which significantly reduced the material, energy and labor costs.

The obtained substances were introduced into greases without the use of other additives to check the anticorrosive and antioxidant properties of the test samples. The data of the research confirmed the presence of protective properties of the developed substances. It was found that the main factor affecting the antioxidant properties of this series of products is the steric factor and with the increase in the length of the hydrocarbon radical at the amino group, the antioxidant properties deteriorate.

Based on the results of preliminary research, grease compositions with the use of synthesized products were developed and comparative tests were conducted with commercial greases. The test results revealed a sufficiently high level of operational properties of the test greases samples. The obtained results confirm the possibility of using transformation products of vegetable oils as anticorrosive and antioxidant additives to greases.

**Key words:** vegetable oil, epoxidation, amidation, additive, grease, antioxidant, corrosion inhibitor.

## REFERENCES

1. Kjellin M., Johansson I. *Surfactants from renewable resources*. West Sussex, UK, John Wiley & Sons, Ltd, 2010. 336 p.
2. Tjutjunikov B.N., Buhstah Z.I., Gladkij F.F. et al. *Himija zhirov* [Chemistry of fats]. Kolos, Moscow, 1992. 448 p. (in Russian).
3. Paronjan V. *Tehnologija zhirov i zhirozamennitelej* [Technology of fats and fat substitutes]. DeLi print, Moscow, 2006. 760 p. (in Russian).
4. Pop G.S., Bodachiv's'kyj Ju.S., Safronov O.I. Syntez i vlastyvoli alkanolamidiv vyshyhyh zhyrnyh kyslot vysokoerukovoi' ripakovoi' olii' [Synthesis and properties of higher alkanolamides of high fatty acid rapeseed oil]. *Kataliz i neftehimija*, 2016, no 25, pp. 62-68. (in Ukraine).
5. Patil T.A. Amidation of lanolin and Amidation of Vegetable Oils for Rust Preventive Coatings Application. *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research*, 2016, vol. 6, no 1, pp. 504-512.
6. Mel'nik A.P., Chumak O.P., Malik S.G., Husanov A.E. Issledovanie vzaimodejstvija gidroksijetiljetilendiamina s podsolnechnym maslom [Investigation of the interaction of hydroxyethylethylenediamine with sunflower oil]. *Vostochno-Evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij*, 2015, vol. 6, no76, pp. 44-49. (in Russian).
7. Derawi D., Salimon J. Optimization on epoxidation of palm olein by using performic acid. *E-Journal of Chemistry*, 2010, vol. 7, no 4, pp. 1440-1448.
8. Sun S., Li P., Bi Y., Xiao F. Enzymatic Epoxidation of Soybean Oil Using Ionic Liquid as Reaction Media. *J. Oleo Sci*, 2014, vol. 63, no 4, pp. 383-390.

9. Bobylev V.A. Otverditeli jepoksidnyh smol [Hardeners of epoxy resins]. *Kompozitnyj mir*, 2006, vol. 4, no 07, pp. 20-24. (in Russian).
10. Ruchi Chawla, Atul K. Singha, Lal Dhar S. Yadav Organocatalysis in synthesis and reactions of epoxides and aziridines. *RSC Advances*, 2013, no. 29, pp. 11311-11904.
11. Procyshyn V.T., Kartun I.M. Doslidzhennja zahysnyh vlastyvostryngibitoriv korozii' [Investigation of the protective properties of corrosion inhibitors]. *Naftova i gazova promyslovist'*, 2011, no 2, pp. 35-37. (in Ukraine).
12. Eller K., Henkes E., Rossbacher R., Höke H. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, pp. 648-651.
13. Nakanisi K. *Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedinenij: Prakticheskoe rukovodstvo* [Infrared spectra and structure of organic compounds: Practical Guide]. Moscow, Mir, 1965, 220 p. (in Russian).

УДК 547.75, 547.865.7, 577.113

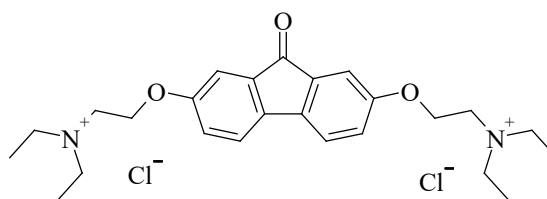
**О. С. Карпенко<sup>1</sup>, О. О. Бойко<sup>2</sup>, М. О. Шибінська<sup>1</sup>, Н. А. Кутузова<sup>1,2</sup>,  
С. А. Ляхов<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, Україна, *e-mail: alex\_chem\_2@ukr.net*<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра фармацевтичної хімії, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна**СИНТЕЗ ТА АФІНІТЕТ ДО ДНК 1-ДІАЛКІЛАМІНО-3-ІНДОЛО[2,3-*b*]ХІНОКСАЛІН-6-ІЛПРОПАН-2-ОЛІВ**

Похідні індоло[2,3-*b*]хіноксаліну (**2**) проявляють себе як противірусні та інтерферогенні агенти, здатні до інтеркаляції у ДНК. Покращені умови синтезу та отримані нові похідні (**3a-e**) – гідроксивмісні аналоги **2** ( $m=n=1$ , X = CH<sub>2</sub>). Спектрофлуориметричним методом вивчений афінитет до ДНК сполук **3a-b**. Показано, що вони мають дещо нижчі значення констант асоціації у порівнянні з похідними **2a-e**, що не містять ОН-групу.

**Ключові слова:** індоло[2,3-*b*]хіноксалін, афінитет до ДНК, органічний синтез.

**Вступ**

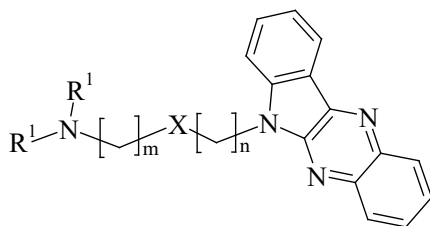
Взаємодія нуклеотропних сполук із ДНК є одним з основних механізмів прояву ними як негативних токсичних [1], мутагенних [2], канцерогенних [3], так і позитивних протипухлинних [4, 5], противірусних [6, 7] та антимікробних [8, 9] властивостей. Протягом багаторічних цілеспрямованих пошуків серед багатьох низькомолекулярних речовин, здатних до зворотнього зв'язування із ДНК (інтеркаляції), було знайдено чимало представників з високою противірусною та інтерферогенною активністю та низькою токсичністю, позбавлених здатності викликати мутації та провокувати ріст пухлин. Одним з таких препаратів є «Аміксин» (**1**), більш ніж 15-річне використання якого довело його ефективність та безпечність [10].

Аміксин (Tilorone) **1**

Особливістю будови молекули аміксину (та його аналогів) є наявність у структурі планарного фрагменту, що обумовлює його здатність до інтеркаляції в двоспіральні полінуклеотиди [11, 12]. Така взаємодія, на нашу думку, є ключовою для прояву аміксином та його структурними аналогами противірусної та інтерферогенної активності.



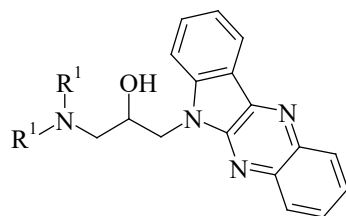
Синтезовані та досліджені раніше планарні поліциклічні сполуки із класу індоло[2,3-*b*]хіноксалінів загальної формули **2** проявили здатність до інтеркаляції у ДНК, високу противірусну та інтерфероніндукуючу активність, причому ці біологічні властивості суттєво залежали від довжини бокового ланцюга, зв'язуючого термінальну аміногрупу з планарним фрагментом [13].



**2**

$(n + m) = 1 - 5$ ; X = CH<sub>2</sub>, NH, O, CONH, COO; R<sup>1</sup> = Alk

Для взаємодії протонованої термінальної аміногрупи інтеркальованого в ДНК індолохіноксаліну із негативно зарядженим фосфатом, необхідною є достатньо тісна взаємодія лінкерного фрагменту із дном малого жолобу. З огляду на це наявність в лінкерному фрагменті функціональних груп, здатних до утворення водневих зв'язків, має справляти неабиякий вплив на афінитет таких лігандів до ДНК і позначатися на біологічній активності [14, с. 384 – 413]. Дослідженню такого типу **3** сполук та впливу гідроксильної групи, як типового представника функціональних груп, що здатні утворювати водневі зв'язки, на властивості аміноалкіліндолохіноксалінів і присвячена представлена робота.



**3**  
R<sup>1</sup> = Alk

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для хімічних перетворень використані реактиви за чистотою не нижче ступеню «хч». У всіх експериментах використана деіонізована вода ( $\rho = 18,2 \text{ М}\Omega \times \text{см}$ ). Спектри <sup>1</sup>H ЯМР реєстрували в розчинах CDCl<sub>3</sub> та DMSO-*d*<sub>6</sub> відносно ТМС на приборах «Varian VXR-300» (300 МГц), мас-спектри БША – на спектрометрі VG 70-70 EQ. Іонізація здійснювалася пучком атомів Аргону з енергією 10 кВ (речовини розчиняли у 3-нітробензиловому спирті). Для контролю чистоти синтезованих речовин використовували метод ТШХ на платівках «Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ».

**6-Епоксипропіл-6Н-індоло[2,3-в]хіноксалін (5).**

Метод А, аналогічно [15]. До розчину 8 г (0.0365 моль) 5 у 80 см<sup>3</sup> 1,4-діоксану додають розчин 7.3 г (0.1825 моль) їдкого натру в 11 см<sup>3</sup> води і 16.9 см<sup>3</sup> (0.1826 моль) епіхлоргідрину. Суміш перемішують протягом 4 год при 60 °С. Перебіг синтезу контролюють за ТШХ. Відфільтровують утворений осад, фільтрат переносять у роздільну воронку, розбавляють 100 см<sup>3</sup> води і екстрагують бензолом (3·50 см<sup>3</sup>). Бензольний екстракт промивають водою до нейтральної реакції промивної води за індикаторним папером і випаровують розчинник у вакуумі. Залишок перекристалізують з гептану. Вихід: 5.3 г (66 %). C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O; М.В. 275.31. Т. пл. 108 – 110 °С. Мас-спектр (БША) – m/z (I, %): 276 (100) – МН<sup>+</sup>; 232 (28); 154 (63); 137 (52).

Метод Б. До розчину 4 г (0.01825 моль) 5 у 40 см<sup>3</sup> 1,4-діоксану додають розчин 3.65 г (0.09125 моль) їдкого натру в 5.5 см<sup>3</sup> води і 8.45 см<sup>3</sup> (0.0913 моль) епіхлоргідрину. Суміш перемішують протягом 4 год при 60 °С. Перебіг синтезу контролюють за ТШХ. Утворену синтетичну масу обережно випаровують досуха. Отриманий залишок використовують у наступній стадії синтезу.

**6-[2-Гідрокси-3-(морфолін-4-іл)-пропіл]-6Н-індоло[2,3-в]хіноксалін (3с).**

Суміш 1.00 г 7 (0.0036 моль), 0.63 см<sup>3</sup> морфоліну (0.072 моль) та 40 см<sup>3</sup> 1,4-діоксану перемішують на магнітній мішалці при помірному нагріванні (t ≤ 60 °С) протягом 6 год. Перебіг синтезу контролюють за ТШХ. Після закінчення реакції вміст колби випаровують досуха при зниженому тиску (t ≤ 60 °С, Р ≈ 30 мм рт.ст.). Отриманий залишок екстрагують гептаном. Екстракт випаровують досуха. Залишок очищують методом колонкової хроматографії (сорбент – силікагель, елюент – бензол-триетиламін 50:1). Вихід: 0.64 г (64 %). C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>; М.В. 362.44. Т. пл. 145 – 146 °С. Мас-спектр (БША) – m/z (I, %): 363 (45) – МН<sup>+</sup>; 232 (17); 127 (25); 97 (6). Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР – аліфатичні СН: д.д. 4.496 – 4.664 м.ч. (2Н, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O); т. 4.347 – 4.359 м.ч. (1Н, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O); м. 4.347 – 4.359 м.ч. (1Н, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O); м. 2.456 – 2.588 м.ч. (6Н, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O); т. 3.682 м.ч., (4Н, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O); ароматичні СН: д. 8.447 – 8.468 м.ч (1Н); д. 8.284 – 8.307 м.ч. (1Н); д. 8.087 – 8.112 м.ч. (1Н); т. 7.365 – 7.403 м.ч. (1Н); м. 7.659 – 7.773 м.ч. (4Н).

Аналогічно отримують сполуки 3а-е.

**6-[2-Гідрокси-3-(4-метилпіперидин-1-іл)-пропіл]-6Н-індоло[2,3в]хіноксалін (3е).** Вихід: 0.84 г (74 %). C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O; М.В. 374.49. Т. пл. 146 – 147 °С. Мас-спектр (БША) – m/z (I, %): 375 (40) – МН<sup>+</sup>; 255 (33); 217 (40); 138 (30). Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР – аліфатичні СН: д.д. 4.452 – 4.625 м.ч. (2Н, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>); т. 4.297 – 4.347 м.ч. (1Н, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>); м. 4.297 – 4.347 м.ч. (1Н, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>); м. 2.417 – 2.503 м.ч. (6Н, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>); м. 1.145 – 1.238 м.ч., (6Н, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>); ароматичні СН: д. 8.427 – 8.446 м.ч (1Н); д. 8.265 – 8.285 м.ч. (1Н); д. 8.084 – 8.105 м.ч. (1Н); т. 7.357 – 7.369 м.ч. (1Н); м. 7.676 – 7.744 м.ч. (4Н).

**6-[2-Гідрокси-3-(піперидин-1-іл)-пропіл]-6Н-індоло[2,3-в]хіноксалін (3б).** Вихід: 0.67 г (67 %). C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O; М.В. 360.46. Т. пл. 139 – 140 °С. Мас-спектр (БША) – m/z (I, %): 361 (10) – МН<sup>+</sup>; 202 (13); 154 (27); 104 (100). Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР – аліфатичні СН: д.д. 4.463 – 4.637 м.ч. (2Н, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); т. 4.275 – 4.342 м.ч. (1Н, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); м. 4.012 – 4.001 м.ч.

(1H, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); м. 2.261 – 2.556 м.ч. (6H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)); м. 1.233 – 1.593 м.ч. (6H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); ароматичні СН: д. 8.405 – 8.425 м.ч. (1H); д. 8.269 – 8.289 м.ч. (1H); д. 8.046 – 8.069 м.ч. (1H); т. 7.361 – 7.398 м.ч. (1H); м. 7.678 – 7.770 м.ч. (4H).

**6-[2-Гідрокси-3-(4-метилпіперазин-1-іл)-пропіл]-6H-індоло[2,3b]хіноксалін (3d)**. Вихід: 0.43 г (53 %). C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O; М.В. 375.48. Т. пл. 150 – 151 °С. Мас-спектр (БША) – m/z (I, %): 376 (90) – МН<sup>+</sup>; 327 (9); 232 (28); 217 (53). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР – аліфатичні СН: д.д. 4.450 – 4.624 м.ч. (2H, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); т. 4.272 – 4.332 м.ч. (1H, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); м. 4.272 – 4.332 м.ч. (1H, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); д.т. 3.346 – 3.537 м.ч. (4H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); м. 2.232 – 2.455 м.ч. (9H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)); ароматичні СН: д. 8.420 – 8.439 м.ч. (1H); д. 8.253 – 8.276 м.ч. (1H); д. 8.069 – 8.089 м.ч. (1H); т. 7.336 – 7.371 м.ч. (1H); м. 7.634 – 7.742 м.ч. (4H).

**6-[2-Гідрокси-(3-гексаметиленамін-1-іл)-пропіл]-6H-індоло[2,3-b]хіноксалін (3e)**. Вихід: 0.7 г (70 %). C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O; М.В. 374.49. Т. пл. 128 – 130 °С. Мас-спектр (БША) – m/z (I, %): 375 (50) – МН<sup>+</sup>; 272 (12); 217 (45); 149 (20). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР – аліфатичні СН: д.д. 4.419 – 4.619 м.ч. (2H, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O); т. 4.192 – 4.241 м.ч. (1H, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O); м. 4.192 – 4.241 м.ч. (1H, NCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O); м. 2.612 – 2.747 м.ч. (6H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)); м. 1.540 – 1.687 м.ч. (8H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)); ароматичні СН: д. 8.411 – 8.430 м.ч. (1H); д. 8.249 – 8.269 м.ч. (1H); д. 8.071 – 8.091 м.ч. (1H); т. 7.325 – 7.364 м.ч. (1H); м. 7.624 – 7.749 м.ч. (4H).

**6-(3-Азепан-1-ілпропіл)-6H-індоло[2,3-b]хіноксалін (2e)**. Розчиняють 0.65 г (0.0022 моль) 6-(3-хлоропропіл)-6H-індоло[2,3-b]-хіноксаліну в 20 см<sup>3</sup> ДМФА, додають 1.5 см<sup>3</sup> (1.32 г, 0.0133 моль) гексаметиленаміну та 0.16 г (0.00044 моль) тетрабутиламоній йодиду. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 12 год., потім випаровують досуха. Кубовий залишок розчиняють в 20 см<sup>3</sup> бензолу, екстрагують 10%-ою оцтовою кислотою (3·30 см<sup>3</sup>). У водний екстракт додають насичений розчин Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до рН 8 – 9. Потім екстрагують хлороформом (3·20 см<sup>3</sup>), сушать Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та випаровують досуха. Кубовий залишок очищують методом колонкової хроматографії (сорбент – силікагель, елюент – бензол-триетиламін 10:1). Вихід: 0.58 г (74 %). C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>; М.В. 358.49. Т. пл. (гідрохлориду) > 250 °С. Мас-спектр (БША) – m/z (I, %): 359 (100) – МН<sup>+</sup>; 260 (34); 232 (12); 220 (14). Гідрохлоридну сіль даної сполуки отримували додаванням до розчину сполуки у 1,4-діоксані насиченого розчину НСl у тому ж розчиннику до кислої реакції розчину за універсальним індикаторним папером. Осад, що виділяється відфільтровують, промивають на фільтрі етером та висушують на повітрі.

Аналогічно отримували сполуки **2a-d** [20].

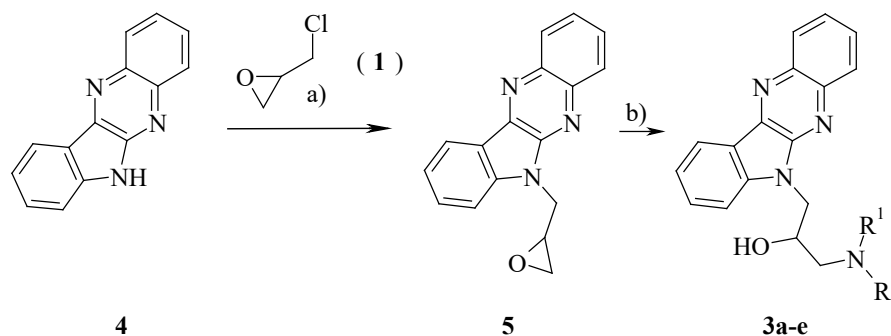
#### Метод конкуренції з етидієм бромідом

Розчин А, що містить 2.12·10<sup>-5</sup> М ДНК великої рогатої худоби, 2.54·10<sup>-5</sup> М етидію броміду, 3.73·10<sup>-2</sup> М хлориду натрію, 8.00·10<sup>-3</sup> М ацетату натрію (у складі ацетатного буферу з рН 5.5) розбавляють у два рази дистильованою водою та отримують розчин А'. Точну наважку досліджуваної сполуки (10 мг) розчиняють у 10 см<sup>3</sup> дистильованої води. Змішують 3 см<sup>3</sup> отриманого розчину досліджуваної сполуки у воді та 3 см<sup>3</sup> розчину А (отримують розчин у точці «14»). Експериментальні точки «1 – 13» отримують послідовним дворазовим розведенням (2 см<sup>3</sup> + 2 см<sup>3</sup>) точки

«14» розчином «А'». У кювету спектрофлуориметру (Solar CM2203) вносять досліджуваний розчин, кювету поміщують у кюветотримач та реєструють спектр флуоресценції у інтервалі довжин хвиль 550 – 700 нм при опромінюванні світлом із довжиною хвилі 535 нм. Величину  $C_{50}$  отримують як точку перегину графіку залежності відносної інтенсивності флуоресценції розчинів 1 – 14 від десятичного логарифму концентрації досліджуваної речовини.

### Результати досліджень та їх аналіз

Синтез цільових сполук було виконано за схемою, наведеною на рис. 1. Алкілуванням 6-Н-індоло[2,3-*b*]хіноксаліну (**4**) дією великого надлишку епіхлорогідрину (**6**) синтезували 6-(оксіранілметил)індолохвноксалін (**5**). Вихід при цьому не перевищував 10 %, а продукт був забруднений смолоподібними речовинами.



a) 8 Моль 2-хлорометил-оксирану, 1,4-діоксан, NaOH, кип., 60-70 %.

b) 5 Моль  $\text{HNR}^1_2$ , 1,4-діоксан, кип., 50-75 %.

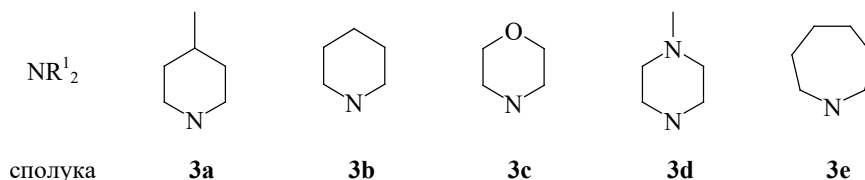


Рис. 1. Схема синтезу цільових сполук

Для підвищення виходу та чистоти **5** нами проведено оптимізацію умов синтезу та виділення цього напівпродукту. Найкращі результати (вихід сирого продукту до 70 %) були отримані при кип'ятінні індолохіноксаліну із надлишком епіхлорогідрину у 1,4-діоксані (метод 5, табл. 1).

Цільові сполуки **3a-e** отримували тривалим кип'ятінням суміші продуктів, яка містила **5** із надлишком відповідного вторинного аміну. Контроль ступеню трансформації здійснювали за ТШХ (сілікагель, бензол/триетиламін 10:1). Після видалення летючих компонентів реакційної суміші, цільові сполуки виділяли препаративною хроматографією, будову підтвердили методом мас-спектрометрії FAB та  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії.

Таблиця 1

Умови отримання сполуки 6

№ з/п	розчинник	Основа	надлишок 4	Вихід 6, %
1	епіхлоргідрин	NaOH aq.	50	10
2	дихлорметан	NaOH aq.	2	сліди (за ТШХ)
3	ДМФА	NaOCH <sub>3</sub>	3	сліди (за ТШХ)
4	ацетонітрил	NaOCH <sub>3</sub>	3	20
5	1,4-діоксан	NaOH aq.	8	70

Афінитет до ДНК вивчали методом конкуренції з етидієм бромідом за зменшенням флуоресценції комплексу ДНК – етидій бромід (при сталій концентрації) при підвищенні концентрації цільових сполук **3a-e** [17]. Десятковий логарифм константи асоціації досліджуваної сполуки з ДНК ( $\lg K_a$ ) розраховували за формулою 1

$$\lg K_a = \lg C_{Et} - \lg C_{50} + \lg K_{Et} \quad (1)$$

де

$K_a$  – константа асоціації з ДНК досліджуваної речовини,

$K_{Et}$  – константа асоціації з ДНК етидію броміду (за [18]  $K_{Et} = 10^7 \text{ M}^{-1}$ ),

$C_{50}$  – концентрація досліджуваного ліганду, що приводить до зниження інтенсивності флуоресценції на 50 %,

$C_{Et}$  – концентрація етидію броміду, яка була застосована у експерименті.

Статистичну обробку виконували згідно [19, с. 298 – 303] при  $P < 0.05$ .

Структурні формули синтезованих раніше [20] сполук порівняння наведені на рис. 2, а результати досліджень афінитету до ДНК обох груп сполук – у табл. 2.

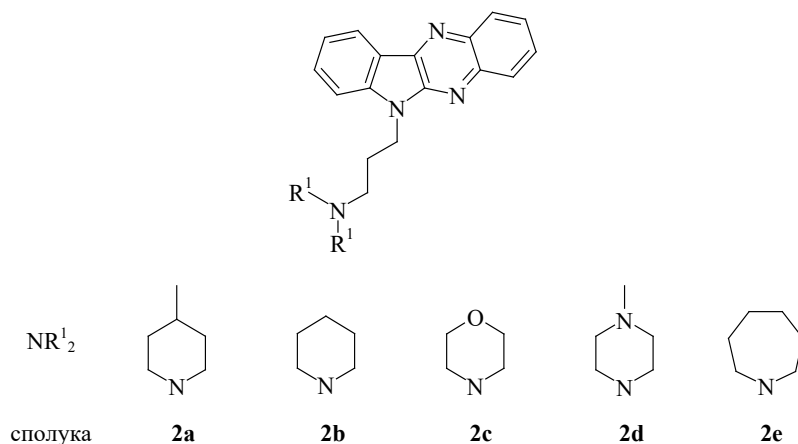


Рис. 2. Будова 6-амінопропіліндолохінокалінів

Таблиця 2

Афінитет до ДНК сполук 3а-е та 2а-е					
сполука	lg K <sub>a</sub>	ε <sub>p&lt;0.05</sub>	Сполука	lg K <sub>a</sub>	ε <sub>p&lt;0.05</sub>
<b>3а</b>	5.86	0.07	<b>2а</b>	6.07	0.07
<b>3b</b>	5.63	0.16	<b>2b</b>	6.04	0.15
<b>3c</b>	5.66	0.04	<b>2c</b>	6.09	0.14
<b>3d</b>	5.72	0.08	<b>2d</b>	6.37	0.07
<b>3e</b>	5.89	0.09	<b>2e</b>	6.66	0.03

Отримані дані було проаналізовано методом двофакторного дисперсійного аналізу без повторень та доведено, що факт наявності гідроксильної групи у лінкерному ланцюзі із вірогідністю > 95 % впливає на афінитет до ДНК ( $F = 25.378$  при  $F_{кр} = 7.709$ ;  $P$ -значення = 0.007). Іншими словами – ці дві групи сполук значуще відрізняються одна від одної. Водночас, на тому ж рівні вірогідності вплив будови діалкіламінового фрагменту (–NR12) на афінитет до ДНК виявлений не був.

Таким чином, «введення» гідроксигрупи у боковий ланцюг значно зменшує афінність (на 0.21 – 0.65 одиниць) до ДНК, що, ймовірно, може бути пов'язано зі стерично не вигідним розташуванням ОН-групи у складі інтеркаляційного комплексу або не вигідним гідрофобним оточенням місця розташування лінкеру при інтеркаляції.

## ВИСНОВКИ

Показано, що розроблений метод синтезу 6-[2-гідрокси-(3-амінопропіл)-6Н-індоло[2,3-*b*]хіноксалінів дозволяє отримувати широкий спектр похідних. Нами встановлено, що введення гідроксильної групи у бічний ланцюг похідних 6-амінопропіліндолохіноксалінів дещо зменшує афінитет до ДНК.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ferguson L.R., Denny W.A.* Genotoxicity of non-covalent interactions: DNA intercalators // *Mutat. Res.* – 2007. – Vol. 1, N 623 (1-2). – P. 14 – 23. <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2007.03.014>
2. *Mattes W.B., Kapughian J.C., Lasinski E.R., O'Lone S.D., Puri E.C., Matheson D.W.* Correlation of frameshift mutagenicity with DNA intercalation by CGS 20928A using an *in vitro* DNA unwinding assay // *Environ. Mol. Mutagen* – 1993. – Vol. 22, N 1. – P. 46 – 53. <https://doi.org/10.1002/em.2850220108>
3. *Ames B.N., Gurney E. G., Miller J.A., Bartsch H.* Carcinogens as Frameshift Mutagens: Metabolites and Derivatives of 2-Acetylaminofluorene and Other Aromatic Amine Carcinogens (aromatic nitroso carcinogens/ carcinogen detection with Salmonella/DNA intercalation) // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* – Vol. 69, N 11. – P. 3128 – 3132. <https://doi.org/10.1073/pnas.69.11.3128>
4. *Denny W.A.* DNA-intercalating ligands as anti-cancer drugs: prospects for future design // *Anticancer Drug Des.* – 1989. – Vol. 4, N 4. – P. 241 – 263.
5. *Skarin T., Rozell B.L., Bergman J., Toftgard R., Möller L.* Protection against 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate induced skin-hyperplasia and tumor promotion, in a two-stage carcinogenesis mouse model, by the 2,3-dimethyl-6- (2-dimethylaminoethyl)-6H-indolo-[2,3-*b*]quinoxaline analogue of ellipticine // *Chem. Biol. Interact.* – 1999. – Vol. 122, N 2. – P. 89 – 106. [https://doi.org/10.1016/S0009-2797\(99\)00117-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2797(99)00117-9)

- Harmenberg J., Wahren B., Bergman J., Akerfeldt S., Lundblad L. Antih herpes virus activity and mechanism of action of indolo[2,3-b]quinoxaline and analogs // *Antimicrob. Agents Chemother.* – 1988. – Vol. 32, N 11. – P. 1720 – 1724. <https://doi.org/10.1128/AAC.32.11.1720>
- Harmenberg J., Akesson-Johansson A., Graslund A., Malmfors T., Bergman J., Wahren B., Akerfeldt S., Lundblad L., Cox S. The mechanism of action of the antih herpes virus compound 2,3-dimethylamino-6-(2-dimethylaminoethyl)6H-indolo (2,3-b)quinoxaline // *Antiviral Res.* – 1991. – Vol. 15, N 3. – P. 193 – 204. [https://doi.org/10.1016/0166-3542\(91\)90066-Z](https://doi.org/10.1016/0166-3542(91)90066-Z)
- Tacar O., Sriamornsak P., Dass C.R. Doxorubicin: an update on anticancer molecular action, toxicity and novel drug delivery systems // *J. Pharm. Pharmacol.* – 2013. – Vol. 65, N 2. – P. 157 – 170. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.2012.01567.x>
- Varma R.S., Pandey R.K. Synthesis of substituted indophenazines // *Arch. Pharm.* – 1981. – Vol. 314, N 4. – P. 307 – 310. <https://doi.org/10.1002/ardp.19813140405>
- Sel'kova E.P., Iakovlev V.N., Semenenko T.A., Filatov N.N., Gotvianskaia T.P., Danilina G.A., Pantiukhova T.N., Nikitina G.I., Tur'ianov M.K. Evaluation of amyxin effect in prophylaxis of acute respiratory viral infections // *Zh. Mikrobiol. Epidemiol. Immunobiol.* – 2001. – N 3. – P. 42–46.
- Lerman L. S. The structure of the DNA-acridine complex // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* – 1963. – Vol. 49, N 1. – P. 94 – 102. <https://doi.org/10.1073/pnas.49.1.94>
- Nishimura T., Okobira T., Kelly A.M., Shimada N., Takeda Y., Sakurai K. DNA Binding of Tilorone: 1H NMR and Calorimetric Studies of the Intercalation // *Biochem.* – 2007. – Vol. 46, N 27. – P. 8156 – 8163. <https://doi.org/10.1021/bi602402m>
- Шибінська М.О. Синтез, біологічна активність та зв'язок структура-властивості в низці похідних 1H-індол-2,3-діону та 6H-індоло[2,3-b]хіноксаліну // Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Одеса, 2011. 24 с.
- Demeunynck M., Bailly C., Wilson W. D. Small Molecule DNA and RNA Binders: From Synthesis to Nucleic Acid Complexes. – Wiley-VCH. – 2003. – P. 754.
- Голубев А.А., Шлыков Ю.В., Мандругин А.А. Синтез и противотуберкулезная активность in vitro производных тетрагидрокарбазола. N-замещенные гексагидро-1H-пиразино[3,2,1-j,k]-карбазолы // *Хим.-фарм. журнал.* – 1986. – Т. 20, N 3. – С. 300 – 303.
- Schunck E., Marchlewski L. Zur Kenntniss der rothen Isomeren des Indigotins und über einige Derivate des Isatins // *Chem Berichte.* – 1895. – Vol. 28, N 3. – P. 2525 – 2531. <https://doi.org/10.1002/cber.189502801132>
- Shibinskaya M.O., Lyakhov S.A., Andronati S.A., Zholobak N.M., Spivak N.Y., Samochina N.A., Shafran L.M., Zubritsky M.J., Galat V.F. Synthesis and biological activity of 7H-benzo[4,5]indolo[2,3-b]-quinoxaline derivatives // *Eur. J. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 46, N 2. – P. 794 – 798. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.11.040>
- Antonini I., Polucci P., Kelland L.R., Menta E., Pescalli N., Martelli S. 2,3-Dihydro-1H,7H-pyrimido[5,6,1-de]acridine-1,3,7-trione derivatives, a class of cytotoxic agents active on multidrug-resistant cell lines: synthesis, biological evaluation, and structure-activity relationships // *J. Med. Chem.* – 1999. – Vol. 42, N 14. – P. 2535 – 2541. <https://doi.org/10.1021/jm9805586>
- Лакун Г.Ф. Биометрия. – М: Высшая школа, 1990. – 358 с.
- Shibinskaya M.O., Kutuzova N.A., Mazepa A.V., Lyakhov S.A., Andronati S.A., Zubritsky M.Ju., Galat V.F., Lipkowski J., Kravtsov V.Ch. Synthesis of 6-Aminopropyl-6H-indolo[2,3-b]quinoxaline Derivatives // *J. Heter. Chem.* – 2012. – Vol. 49, N 3. – P. 678 – 682. <https://doi.org/10.1002/jhet.805>

Стаття надійшла до редакції 02.07.2018

А. С. Карпенко <sup>1</sup>, А. А. Бойко <sup>2</sup>, М. О. Шибинская <sup>1</sup>, Н. А. Кутузова <sup>1,2</sup>,

С. А. Ляхов <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна, *e-mail*: alex\_chem\_2@ukr.net

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра фармацевтичної хімії, ул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

## СИНТЕЗ И АФФИНТЕТ К ДНК 1-ДИАЛКИЛАМИНО-3-ИНДОЛО[2,3-В]ХИНОКСАЛИН-6-ИЛПРОПАН-2-ОЛОВ

Производные индоло[2,3-b]хиноксалина (**2**) проявляют себя как противовирусные и интерферогенные агенты, способные к интеркаляции в ДНК. Улучшены условия синтеза и получены новые производные (**7** – **11**) – гидроксисодержащие аналоги **2** (m = n = 1,

X = CH<sub>3</sub>). Спектрофлуориметрическим методом изучен аффинитет к ДНК соединений 7 – 11. Показано, что целевые соединения имеют более низкие значения констант ассоциации в сравнении с производными 12 – 16, не содержащими ОН-группу.

**Ключевые слова:** индоло[2,3-*b*]хиноксалин, аффинитет к ДНК, органический синтез.

**O. S. Karpenko<sup>1</sup>, O. O. Boyko<sup>2</sup>, M. O. Shibinskaya<sup>1</sup>, N. A. Kutuzova<sup>1,2</sup>,  
S. A. Lyakhov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine, e-mail: alex\_chem\_2@ukr.net  
<sup>2</sup>I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Pharmaceutical Chemistry, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082. Ukraine

### **SYNTHESIS AND DNA AFFINITY OF 1-DIALKYLAMINO-3-INDOLO [2,3-*b*] QUINOXALINE-6-YLPROPAN-2-OLS**

DNA intercalators demonstrated a broad spectrum of therapeutic activities, such as anticancerogenic, antimicrobial and antiviral as well as cytotoxic, mutagenic and embryotoxic. One of the main marks of DNA-drug interaction is the strength of interaction, which depends on the way of interaction (simple adsorption, minor groove binding or intercalation). It is important to understand that the most potent binder has a great chance to demonstrate high cytotoxic effect and there is no correlation between antiviral activity and association constant ( $\lg K_a$ ) – we only assume the desired range.

On the other hand, continual investigation of DNA intercalators (such as fluorenones, acridines, naphthalimides and indoloquinoxalines) as a potential antiviral drugs demonstrated significantly high antiviral and interferonogenic activity and low toxicity of such compounds. On the last stage of our researches we had admit extremely high therapeutic potential of some 6-((dialkylamino)ethyl)indolo[2,3-*b*]quinoxalines. Due to determine the mode of action of indoloquinoxaline intercalators and to expand the number and variety of compounds for the following QSAR calculation we decided to obtain a set of 6-(2-(hydroxy)-3-(dialkylamino)propyl)indoloquinoxalines. Claimed compounds were obtained in two-steps synthesis out of unsubstituted indolo[2,3-*b*]quinoxaline. On the first step we obtained intermediate 6-(oxiranylmethyl)-6H-indolo[2,3-*b*]quinoxaline by treatment the start compound with epichlorohydrin in basic media. Next condensation of intermediate with dialkylamines lead to target compounds with average yields.

DNA binding properties were tested by spectrofluorimetric titration of complex DNA-ethidium bromide with our compounds and presented as  $\lg K_a$ . Comparison of  $\lg K_a$  of target compound with their des-hydroxy analogues shows us a slight decline of DNA binding properties of target compounds, which we connect with steric factors.

**Keywords:** indolo[2,3-*b*]quinoxaline, DNA affinity, organic synthesis.

### **REFERENCES**

1. Ferguson L.R., Denny W.A. *Genotoxicity of non-covalent interactions: DNA intercalators*. *Mutat. Res.*, 2007, vol. 1, no 623 (1-2), pp. 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2007.03.014>
2. Mattes W.B., Kapeghian J.C., Lasinski E.R., O'Lone S.D., Puri E.C., Matheson D.W. *Correlation of frameshift mutagenicity with DNA intercalation by CGS 20928A using an in vitro DNA unwinding assay*. *Environ. Mol. Mutagen.*, 1993, vol. 22, no 1, pp. 46–53. <https://doi.org/10.1002/em.2850220108>
3. Ames B.N., Gurney E. G., Miller J.A., Bartsch H. *Carcinogens as Frameshift Mutagens: Metabolites and Derivatives of 2-Acetylaminofluorene and Other Aromatic Amine Carcinogens (aromatic nitroso carcinogens/ carcinogen detection with Salmonella/DNA intercalation)*. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, vol. 69, no 11, pp. 3128–3132. <https://doi.org/10.1073/pnas.69.11.3128>



- Denny W.A. *DNA-intercalating ligands as anti-cancer drugs: prospects for future design*. Anticancer Drug Des., 1989, vol. 4, no 4, pp. 241–263.
- Skarin T., Rozell B.L., Bergman J., Toftgard R., Möller L. *Protection against 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate induced skin-hyperplasia and tumor promotion, in a two-stage carcinogenesis mouse model, by the 2,3-dimethyl-6-(2-dimethylaminoethyl)-6H-indolo-[2,3-b]quinoxaline analogue of ellipticine*. Chem. Biol. Interact., 1999, Vol. 122, no 2, pp. 89–106. [https://doi.org/10.1016/S0009-2797\(99\)00117-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2797(99)00117-9)
- Harmenberg J., Wahren B., Bergman J., Akerfeldt S., Lundblad L. *Antiherpes virus activity and mechanism of action of indolo[2,3-b]quinoxaline and analogs*. Antimicrob. Agents Chemother., 1988, vol. 32, no 11, pp. 1720–1724. <https://doi.org/10.1128/AAC.32.11.1720>
- Harmenberg J., Akesson-Johansson A., Graslund A., Malmfors T., Bergman J., Wahren B., Akerfeldt S., Lundblad L., Cox S. *The mechanism of action of the antiherpes virus compound 2,3-dimethylamino-6-(2-dimethylaminoethyl)6H-indolo (2,3-b)quinoxaline*. Antiviral Res., 1991, vol. 15, no 3, pp. 193–204. [https://doi.org/10.1016/0166-3542\(91\)90066-Z](https://doi.org/10.1016/0166-3542(91)90066-Z)
- Tacar O., Sriamornsak P., Dass C.R. *Doxorubicin: an update on anticancer molecular action, toxicity and novel drug delivery systems*. J. Pharm. Pharmacol., 2013, vol. 65, no 2, pp. 157–170. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.2012.01567.x>
- Varma R.S., Pandey R.K. *Synthesis of substituted indophenazines*. Arch. Pharm., 1981, vol. 314, no 4, pp. 307–310. <https://doi.org/10.1002/ardp.19813140405>
- Sel'kova E.P., Iakovlev V.N., Semenenko T.A., Filatov N.N., Gotvianskaia T.P., Danilina G.A., Pantiukhova T.N., Nikitina G.I., Tur'ianov M.K. *Evaluation of amyxin effect in prophylaxis of acute respiratory viral infections*. Zh. Mikrobiol. Epidemiol. Immunobiol., 2001, no 3, pp. 42–46.
- Lerman L. S. *The structure of the DNA-acridine complex*. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1963, vol. 49, no 1, pp. 94–102. <https://doi.org/10.1073/pnas.49.1.94>
- Nishimura T., Okobira T., Kelly A.M., Shimada N., Takeda Y., Sakurai K. *DNA Binding of Tilorone: 1H NMR and Calorimetric Studies of the Intercalation*. Biochem., 2007, vol. 46, no 27, pp. 8156–8163. <https://doi.org/10.1021/bi602402m>
- Shibinskaya M.O. *SynteZ, biologichna aktyvnist' ta zv'yazok struktura-vlastyivosti v nyzci pokhidnykh 1N-indol-2,3-dionu ta 6H-indolo[2,3-b]khinoksalinu*. Avtoref. diss. kand. khim. nauk [Synthesis, biological activity and structure-activity relationship of 1H-indole-2,3-dione and 6H-indolo [2,3-b] quinoxaline derivatives], Odessa, 2011, 24 p. (in Ukrainian)
- Demeunynck M., Bailly C., Wilson W. D. *Small Molecule DNA and RNA Binders*. From Synthesis to Nucleic Acid Complexes, Wiley-VCH, 2003, 754 p.
- Golubev A.A., Shlykov Yu.V., Mandrugina A.A. *Synthesis and antituberculosis activity in vitro of tetrahydrocarbazole derivatives. N-substituted hexahydro-1H-pyrazino [3,2,1-j, k] -carbazoles* [SynteZ i protyvo-tuberkuleznaya aktyvnost' in vitro proyzvodnykh tetrahydrokarbazola. N-zameshennyye heksahydro-1N-pyrazyno[3,2,1-j,k]-karbazoly] // Khim.-Pharm. Zhurnal (Pharmaceutical Chemistry Journal), 1986, vol. 20, no 3. pp. 300–303. (in Russian)
- Schunck E., Marchlewski L. *Zur Kenntniss der rothen Isomeren des Indigotins und über einige Derivate des Isatins*. Chem Berichte, 1895, vol. 28, no 3, pp. 2525–2531. <https://doi.org/10.1002/cber.189502801132>
- Shibinskaya M.O., Lyakhov S.A., Andronati S.A., Zholobak N.M., Spivak N.Y., Samochina N.A., Shafran L.M., Zubritsky M.J., Galat V.F. *Synthesis and biological activity of 7H-benzo[4,5]indolo[2,3-b]-quinoxaline derivatives*. Eur. J. Med. Chem., 2011, vol. 46, no 2, pp. 794–798. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.11.040>
- Antonini I., Polucci P., Kelland L.R., Menta E., Pescalli N., Martelli S. *2,3-Dihydro-1H,7H-pyrimido[5,6,1-de]acridine-1,3,7-trione derivatives, a class of cytotoxic agents active on multidrug-resistant cell lines: synthesis, biological evaluation, and structure-activity relationships*. J. Med. Chem., 1999, vol. 42, no 14, pp. 2535–2541. <https://doi.org/10.1021/jm9805586>
- Lakin G.F. *Biometriya* [Biometry], Moskow, Vysshaya shkola, 1990, 358 p. (in Russian).
- Shibinskaya M.O., Kutuzova N.A., Mazepa A.V., Lyakhov S.A., Andronati S.A., Zubritsky M.J., Galat V.F., Lipkowski J., Kravtsov V.Ch. *Synthesis of 6-Aminopropyl-6H-indolo[2,3-b]quinoxaline Derivatives*. J. Heter. Chem., 2012, vol. 49, no 3. pp. 678–682. <https://doi.org/10.1002/jhet.805>

УДК 546-31:621:668:822

**Я. С. Тищенко, С. М. Лакиза, В. П. Редько, О. В. Дуднік**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, відділ фізико-хімії і технології тугоплавких оксидів, вул. Кржижанівського, 3, м. Київ, 03142, Україна, e-mail: tyshjana@ukr.net

**ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$  ПРИ 1400 °С**

Вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$  при 1400 °С. Нових фаз і помітних областей гомогенності на основі компонентів та подвійних сполук не знайдено. У трифазних областях слід очікувати наявність п'яти потрібних евтектик  $Al_2TiO_5 + TiO_2 + Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Al_2TiO_5 + Yb_2Ti_2O_7 + Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3 + Yb_2Ti_2O_7 + Yb_3Al_5O_{12}$ ,  $Yb_2Ti_2O_7 + Yb_3Al_5O_{12} + Yb_2TiO_5$ ,  $Yb_3Al_5O_{12} + Yb_2TiO_5 + C-Yb_2O_3$ , а на бінарних перерізах – чотири подвійні евтектики  $Al_2TiO_5 + Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Al_2O_3 + Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Yb_3Al_5O_{12} + Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Yb_3Al_5O_{12} + Yb_2TiO_5$ .

**Ключові слова:** Керамічні матеріали, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, діаграма стану.

**ВСТУП**

Система  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$  привертає увагу дослідників у зв'язку з можливістю отримання на її основі різних за призначенням матеріалів. Це, перш за все, матеріали з іонною, електронною провідністю [1-2] та високотемпературні конструкційні композиційні матеріали на основі спрямовано закристалізованих двофазних та трифазних евтектик. Основою ж створення нових матеріалів є вивчення фізико-хімічної взаємодії, яку відображає діаграма стану відповідної системи.

Метою цієї роботи є побудова ізотермічного перерізу діаграми стану системи  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$  при температурі 1400 °С, що є частиною систематичних досліджень з побудови діаграм стану систем  $Al_2O_3-TiO_2-Ln_2O_3$ , де Ln = (La, Nd, Sm, Gd, Er, Yb та Y).

**ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ**

Подвійні обмежуючі системи вивчені досить детально, і їх діаграми стану побудовано (рис. 1).

В системі  $Al_2O_3-TiO_2$  існує сполука  $Al_2TiO_5$  (АТ, тіаліт), яка не має помітної області гомогенності і зазнає фазового перетворення  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  при 1820 °С. Кристалічну структуру високотемпературної фази  $\alpha$  не визначено з причини неможливості її загартування [3]. Низькотемпературна фаза  $\beta$  кристалізується в ромбічній структурі типу псевдобрукіту з параметрами ґратки  $a = 9,46$ ,  $b = 3,60$ ,  $c = 9,65$  Å [4]. Сполука АТ стабільна вище 1200 °С; нижче цієї температури при тривалому відпалі вона розпадається на  $\alpha-Al_2O_3$  (АЛ) та рутил [4]. Автори [3] методом спрямованої кристалізації виявили в системі  $Al_2O_3-TiO_2$  в області, багатій на  $Al_2O_3$ , сполуку  $Al_6Ti_2O_{13}$  ( $3Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$ ), яка утворюється за перитектичною реакцією  $L + Al_2O_3 \rightleftharpoons Al_6Ti_2O_{13}$  і при пониженні температури розкладається на  $Al_2O_3$

та АТ. Автори свідомі того, що отримані зразки є нерівноважними. Хоча подібна інформація міститься і в роботі [4], ми вважаємо цю фазу метастабільною і на прийнятій нами діаграмі стану системи  $Al_2O_3-TiO_2$  не показуємо. Діаграма стану системи  $Al_2O_3-TiO_2$  характеризується також двома евтектичними перетвореннями при  $20\text{ mol.}\% Al_2O_3$  та  $66,5\text{ mol.}\% TiO_2$  ( $1705$  і  $1840\text{ }^\circ\text{C}$ , відповідно) та метатектичною точкою з координатами  $45\text{ mol.}\% Al_2O_3$  та  $1820\text{ }^\circ\text{C}$  [3, 5], яка відповідає перетворенню  $L+\alpha\text{-AT} \rightleftharpoons \beta\text{-AT}$ .

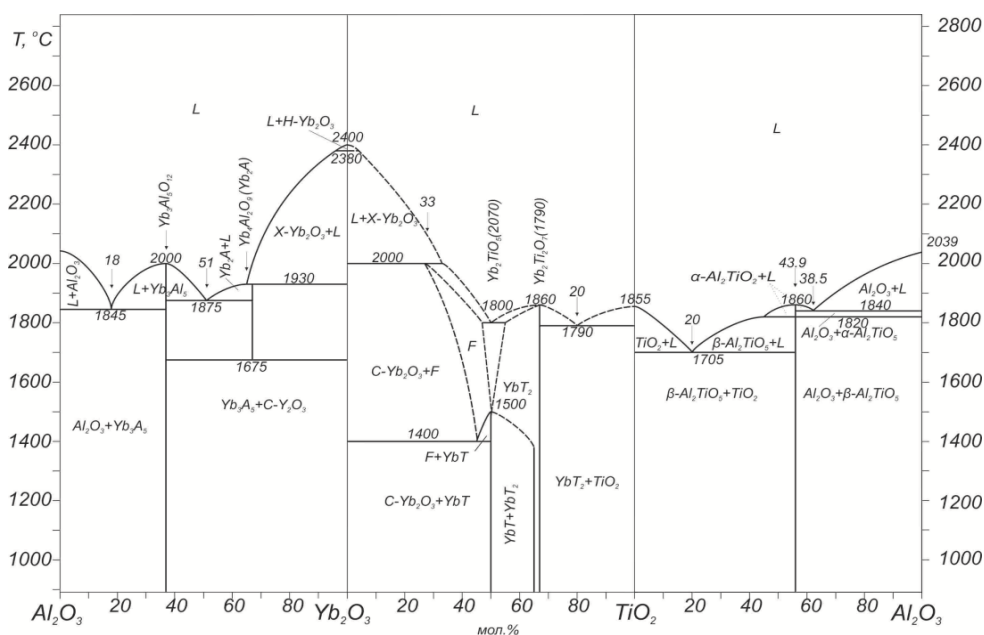


Рис. 1. Подвійні системи, що обмежують потрійну  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$

Систему  $TiO_2-Yb_2O_3$  вивчено в роботах [6-13]. В системі встановлено існування двох сполук:  $Yb_2Ti_5$  ( $YbT$ ), що має кубічну структуру, просторова група  $Fm\bar{3}m$ ,  $a_0 = 5.094\text{ \AA}$ , яка стабільна нижче  $2070\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$  [6, 7]. Друга сполука  $Yb_2Ti_2O_7$  ( $YbT_2$ ) має структуру типу пірохлору  $a_0 = 10,033\text{ \AA}$ , просторова група  $Fd\bar{3}m$  [8, 9]. Температура плавлення цієї сполуки –  $1790\text{ }^\circ\text{C}$  [10]. В останній реакції бере участь фаза F з кубічною флюоритоподібною структурою, яка існує в системі в інтервалі температур  $1400-2000\text{ }^\circ\text{C}$ , утворюючись за перитектичною реакцією  $L+Yb_2O_3 \rightleftharpoons F$  при  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ .

В літературі відомі також сполуки  $Yb_6TiO_{11}$  та  $YbTiO_3$ .

Сполука  $Yb_6TiO_{11}$  має триклинну сингонію кристалічної решітки з параметрами ґратки  $a_0 = 36.00$ ,  $b_0 = 5.131$ ,  $c_0 = 5.123\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87.4$ ,  $\beta = 85,11$ ,  $\gamma = 84.17$ , яку отримано при співсаджненні геля відпаленого при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  [5]. В процесі проведеного експерименту сполуку не підтверджено.

<sup>1</sup> Тут і надалі концентрації подано у % (мол.).

Сполука  $\text{YbTiO}_3$  ромбічної структури з просторовою групою  $Pbnm$ ,  $a_0 = 5.293$ ,  $b_0 = 5.633$ ,  $c_0 = 7.598 \text{ \AA}$  [11], яку отримано при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  в евакуйованих ампулах з кварцового скла або дуговою плавкою в атмосфері аргону. У цій сполуці титан має валентність  $+3$  і тому його фази лежать поза досліджуваною системою  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ .

В системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  виявлено три сполуки [12-17]. Фаза  $\text{YbAlO}_3$  ( $\text{YbA}$ ) ромбічної структури з просторовою групою  $Pbnm$  є метастабільною і утворюється при надгострих загартуваннях з перегрітих розплавів. Сполука  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Yb}_3\text{A}_5$ ), що плавиться конгруентно при  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ , має структуру типу граната з просторовою групою  $Ia3d$ , а сполука  $\text{Yb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  ( $\text{Yb}_2\text{A}$ ) з моноклінною структурою та просторовою групою  $P2_1/c$ , яка плавиться інконгруентно за схемою:  $\text{Yb}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{L} + \text{Yb}_2\text{O}_3$  при  $1925 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Нижче температури  $1675 \text{ }^\circ\text{C}$  сполука  $\text{Yb}_2\text{A}$  нестабільна і розкладається на  $\text{Yb}_3\text{A}_5$  та  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . На ліквідусі системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  знайдено чотири нонваріантні точки: дві евтектичні ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_3\text{A}_5$ ,  $1845 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $18\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$  та  $\text{Yb}_3\text{A}_5 + \text{Yb}_2\text{A}$ ,  $1875 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $51\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ ) та одна перитектична з координатами  $1925 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $65\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ . Фазові перетворення  $X \rightleftharpoons \text{H} \rightleftharpoons \text{A} \rightleftharpoons \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ , характерні для оксидів рідкісних земель, у  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , як і у  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , реалізуються, фактично, при перетворенні  $\text{H} \rightleftharpoons \text{C}$  у вузькому інтервалі близько  $2380 \text{ }^\circ\text{C}$  [16]. Тому приймаємо існування фазового переходу гексагональної  $\text{H--Yb}_2\text{O}_3$  ( $\text{H}$ ) у кубічну  $\text{C--Yb}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}$ ) структуру, який проявляється на ліквідусі у вигляді метатектичної точки  $e_2$  (четвертої нонваріантної) з координатами  $2380 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $97\% \text{ Yb}_2\text{O}_3$ , яка є відображенням фазового перетворення  $\text{H} \rightleftharpoons \text{C} + \text{L}$  [17]. Узагальнену діаграму стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  наведено на рис. 1.

Дані про фізико-хімічну взаємодію в системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$  відсутні.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Робочу модель діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$  було створено за аналогією з системою  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  [18]. Склади зразків для побудови ізотермічного перерізу вибирали таким чином, щоб вони знаходились на бінарних перерізах та всередині вторинних трикутників. Температуру ізотермічних перерізів вибирали нижчою за найнижчу температуру існування рідкої фази у подвійних обмежуючих системах (в системі  $\text{TiO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ ). Тому ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$  було обрано при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Зразки для досліджень готували хімічним методом. Вихідними речовинами слугували  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  з вмістом основної речовини  $98 \%$  Донецького заводу хімреактивів,  $\text{TiO}_2$  з вмістом основної речовини  $99,95 \%$  Донецького заводу хімреактивів та  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  з вмістом основної речовини  $99,99 \%$  Дослідного заводу Фізико-хімічного інституту НАН України (м. Одеса).

Зважені на аналітичних вагах ВЛР-200 з точністю до  $0,0005 \text{ г}$  необхідні кількості речовин розчиняли у воді з додаванням декількох крапель концентрованої азотної кислоти, осаджували аміачною водою, висушували, прожарювали у повітрі при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  з метою видалення вологи та органічних речовин, і одержаний порошок пресували в таблетки діаметром і висотою  $5 \text{ мм}$ . Для побудови ізотермічних перерізів зразки відпалювали у повітрі в печі Nabertherm GmbH HLHT 08/17 (Німеччина) при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  впродовж  $80 \text{ год}$ .

Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконано на установці ДРОН-1.5 ( $Cu_{K\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр) зі швидкістю сканування 1/4–4 град/хв в інтервалі кутів  $2\theta$  від 15 до 100 град. Інтенсивність ліній оцінювали візуально за десятибальною шкалою, або в процентах за відносною висотою піків на дифрактограмі. Фазовий аналіз зразків проводили з використанням карток X-Ray Powder Diffraction File.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Склади зразків 1–24 наведено в таблиці. Аналіз зразків 15 та 16 відпалених при 1400 °С, показав, що за даними РФА (рис.2) вони містять три фази: AT,  $TiO_2$  та  $YbT_2$ . Зразок 17 містить дві фази: AT та  $YbT_2$ , що підтверджує велику імовірність квазібінарності перерізу AT– $YbT_2$ . Зразки 1, 8 та 18 трифазні (AL+AT+ $YbT_2$ , таблиця), що свідчить про їх належність до конодного трикутника AL–AT– $YbT_2$ . Наявність за даними РФА в сплаві 19 двох фаз AL та  $YbT_2$  (рис.2, таблиця) свідчить про велику імовірність квазібінарності перерізу AL– $YbT_2$ . У зразках 2, 3, 9, 10 та 20 міститься три фази: (AL+ $YbT_2$ + $Yb_3A_5$ , рис.2, таблиця), що свідчить про їх належність до конодного трикутника AL– $YbT_2$ – $Yb_3A_5$ . Зразок 24 містить дві фази:  $YbT_2$  та  $Yb_3A_5$ , що підтверджує велику імовірність квазібінарності перерізу  $YbT_2$ – $Yb_3A_5$ . Зразки 5-7, 12-14, та 21-23 містять три фази  $Yb_3A_5$ , YbT та C- $Yb_2O_3$  ( $Yb_3A_5$ +YbT+C- $Yb_2O_3$ , рис.2, таблиця) і його склад відноситься до однойменного конодного трикутника.

Таблиця

Фазовий склад зразків системи  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$ , за даними рентгенофазового аналізу

Номер	Склад, % (мол.)			Фазовий склад
	Температура відпалу, °С			
	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$Yb_2O_3$	1400
	2	3	4	5
1	45	45	10	AT+ $YbT_2$ +AL
2	37,5	37,5	25	AL+ $YbT_2$ + $Yb_3A_5$
3	33,25	33,25	33,5	AL+ $YbT_2$ + $Yb_3A_5$
4	30	30	40	$YbT_2$ + $Yb_3A_5$ +YbT
5	25	25	50	$Yb_3A_5$ +YbT+C- $Yb_2O_3$
6	20	20	60	$Yb_3A_5$ +YbT+C- $Yb_2O_3$
7	15	15	70	$Yb_3A_5$ +YbT+C- $Yb_2O_3$
8	75	20	5	AT+ $YbT_2$ +AL
9	60	20	20	AL+ $YbT_2$ + $Yb_3A_5$
10	50	20	30	AL+ $YbT_2$ + $Yb_3A_5$
11	40	20	40	$YbT_2$ + $Yb_3A_5$ +YbT
12	30	20	50	$Yb_3A_5$ +YbT+C- $Yb_2O_3$

Продовження таблиці

1	2	3	4	5
13	25	20	55	$\text{Yb}_3\text{A}_5 + \text{YbT} + \text{C} - \text{Yb}_2\text{O}_3$
14	10	20	70	$\text{Yb}_3\text{A}_5 + \text{YbT} + \text{C} - \text{Yb}_2\text{O}_3$
15	10	80	10	$\text{AT} + \text{TiO}_2 + \text{YbT}_2$
16	15	70	15	$\text{AT} + \text{TiO}_2 + \text{YbT}_2$
17	20	60	20	$\text{AT} + \text{YbT}_2$
18	22	56	22	$\text{AT} + \text{YbT}_2 + \text{AL}$
19	25	50	25	$\text{AL} + \text{YbT}_2 + \text{Yb}_3\text{A}_5$
20	30	40	30	$\text{AL} + \text{YbT}_2 + \text{Yb}_3\text{A}_5$
21	45	10	45	$\text{Yb}_3\text{A}_5 + \text{YbT} + \text{C} - \text{Yb}_2\text{O}_3$
22	16	34	50	$\text{Yb}_3\text{A}_5 + \text{YbT} + \text{C} - \text{Yb}_2\text{O}_3$
23	10	40	50	$\text{Yb}_3\text{A}_5 + \text{YbT} + \text{C} - \text{Yb}_2\text{O}_3$
24	16	50	34	$\text{YbT}_2 + \text{Yb}_3\text{A}_5$

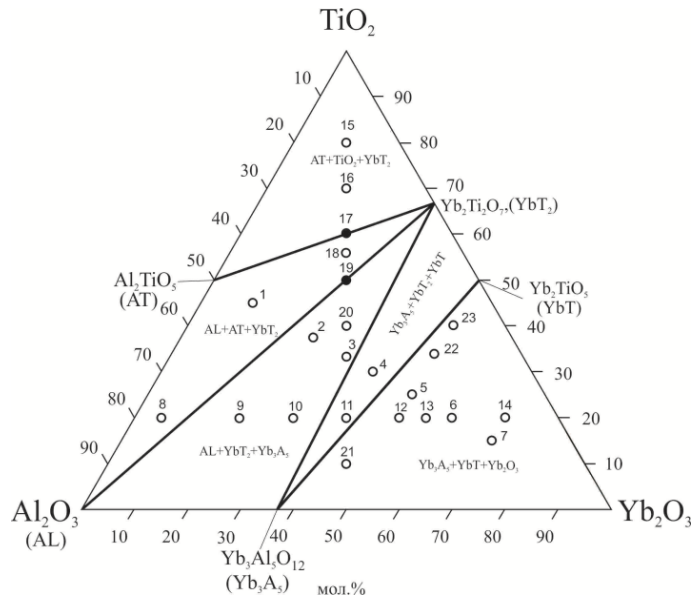


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$  при 1400 °С: ● – двофазні зразки, ○ – трифазні зразки.

## ВИСНОВКИ

В результаті проведеного дослідження встановлено характер фазових рівноваг в системі  $Al_2O_3-TiO_2-Yb_2O_3$  при 1400 °C, який відображено на ізотермічному перерізі діаграми стану системи при вказаній температурі (рис.2). Цей переріз містить дев'ять областей, з яких чотири вузьких двофазних та п'ять трифазних. Нових фаз і помітних областей розчинності на основі компонентів та подвійних сполук в потрійній системі, як і прогнозувалось, не виявлено.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Horovistiz A.L., Boguslavskii M.V., Abrantes J.C.C., Shlyakhtina A.V., Fagg D.P., Shcherbakova L.G., Frade J.R. Effects of composition and frozen-in conditions on bulk and grain boundary conductivities of  $Yb_2Ti_3O_7$ -based materials // Sol. Stat. Ionic. – 2009. – Vol. 180. – P. 774-777. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2008.11.017>
2. Abrantes J.C.C., Levchenko A., A.V. Shlyakhtina, Shcherbakova L.G., Horovistiz A.L., Fagg D.P., Frade J.R. Ionic and electronic conductivity of  $Yb_{2-x}Ti_{3-x}O_{7-x/2}$  materials // Sol. Stat. Ionic. – 2006. – Vol. 177. – P. 1785-1788. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.016>
3. Berger M.-H., Sayir A. Directional solidification of  $Al_2O_3-Al_2TiO_5$  system // J. Eur. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 28. – P. 2411-2419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005>
4. Тарасовский В.П., Лукин Е.С. Титанат алюминия – методы получения, микроструктура, свойства // Огнеупор. матер. – 1985. – №6. – С. 24-31.
5. Торопов Н.Ф., Барзаковский В.П., Ланин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. – 822 с.
6. Петрова М.А., Новикова А.С. Кристаллохимическая классификация оксиортитанатов Р.З.Э. // Неорг. Матер. – 1979. – Т. 15, № 8. – С. 1425-1427.
7. Петрова М.А., Новикова А.С., Гребенщиков Р.Г. Полиморфизм титанатов р.з.э. состава  $Ln_2TiO_5$  // Неорг. Матер. – 1982. – Т. 18, № 2. – С. 287-291.
8. Roth R.S. Pyrochlore-type compounds containing double oxides of trivalent and tetravalent ions // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1956. – Vol. 56, N 1. – P. 17-25. <https://doi.org/10.6028/jres.056.003>
9. Li Q.J., Xu L.M., Fan C., Zhang F.B., Lv Y.Y., Ni B., Zhao Z.Y., Sun X.F. Single crystal growth of the pyrochlores  $R_2Ti_2O_7$  (R=rare earth) by the optical floating-zone method // J. Cryst. Grow. – 2013. – Vol. 377. – P. 96-100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.04.048>
10. Тимофеева Н.И., Салибеков С.Е., Романович И.В. Синтез и свойства титанатов редкоземельных элементов // Неорг. Матер. – 1971. – Т. 8. – С. 890-891.
11. McCarthy G.J., White W.B., Roy R. Preparation and structure of the rare earth titanates // Mater. Res. Bull. – 1969. – Vol. 4, N 4. – P. 251-255. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(69\)90100-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(69)90100-7)
12. Rouanet A., Sibieude F., Coutures J. Characterization d'une phase metastable dans le solution alumine-oxyde des lanthanides // Mater. Res. Bull. – 1975. – Vol. 10, N 4. – P. 247-250. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(75\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90107-5)
13. Бондарь И.А., Ширвинская А.К., Попова В.Ф. Термическая устойчивость ортоалюминатов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы // ДАН СССР. – 1979. – Т. 246, № 5. – С. 1132-1136.
14. Mizuno M., Noguchi T. Phase diagram of the system  $Al_2O_3-Yb_2O_3$  at high temperature // J. Ceram. Soc. Jap. – 1980. – Vol. 88, N 6. – P. 322-327.
15. Wu P., Pelton A.D. Coupled thermodynamic – phase diagram assessment of the rare earth oxide – aluminum oxide binary systems // J. Alloys Comp. – 1992. – Vol. 179, N 1-2. – P. 259-287. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90227-Z](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90227-Z)
16. Lopato, L.M., Shevchenko, A.V., Kushchevskii, A.E., Tresvyatskii, S.G. Polymorphic transitions of rare earth oxides at high temperatures // Inorg. Mater. – 1974. – Vol. 10, N 8. – P. 1276-1281.
17. Foex M., Traverse J.P. Remarques sur les transformations cristallines presentees a haute temperature par les sesquioxides de terres rares // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. – 1966. – Vol. 3. – P. 429-453.
18. Tishchenko Ya.S., Lakiza S.M., Red'ko V.P., Dudnik O.V. Isothermal sections of the  $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$  phase diagram at 1550 and 1400°C // Powder Metall. Metal Ceram. – 2017. – Vol. 55, N 11/12. – P. 698-706. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-017-9857-9>

Стаття надійшла до редакції 13.06.2018

**Я. С. Тищенко, С. Н. Лакиза, В. П. Редько, Е. В. Дуднік**

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, отдел физико-химии и технологии тугоплавких оксидов, ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина, e-mail: tyshjana@ukr.net

## ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Yb_2O_3$ ПРИ 1400 °С

Впервые построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Yb_2O_3$  при 1400 °С. Новых фаз и заметных областей гомогенности на основе компонентов и двойных соединений не найдено. В трехфазных областях следует ожидать наличие пяти тройных эвтектик  $Al_2TiO_5+TiO_2+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Al_2TiO_5+Yb_2Ti_2O_7+Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3+Yb_2Ti_2O_7+Yb_3Al_5O_{12}$ ,  $Yb_2Ti_2O_7+Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2TiO_5$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2TiO_5+C-Yb_2O_3$ , а на бинарных сечениях – четыре двойные эвтектики  $Al_2TiO_5+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Al_2O_3+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2TiO_5$ .

**Ключевые слова:** Керамические материалы, фазовые равновесия, изотермическое сечение, диаграмма состояния.

**I. S. Tyshchenko, S. M. Lakiza, V. P. Red'ko, E. V. Dudnik**

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NASU, Department of Physical chemistry and refractory oxides technology, 3 Krzhizhanovsky str., Kyiv, 03142, Ukraine, e-mail: tyshjana@ukr.net

## ISOTHERMAL SECTION OF THE $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Yb_2O_3$ PHASE DIAGRAM AT 1400 °C

One of the main directions of the modern materials development science is the development of new oxide ceramic materials for engineering, energy, chemical, aerospace, electronic and other industries in multi component systems, including containing  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  and rare earth oxides. The  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Yb_2O_3$  system attracts the attention of researchers because possibility of design of structural high-temperature materials with low coefficient of thermal expansion, as well as refractory ceramic materials. The basis of new materials creation is the study of physical and chemical interaction, which is reflected in the phase diagrams of the systems.

The purpose of this study is the construction of phase diagram isothermal section for the  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Yb_2O_3$  system at 1400 °C, which is the part of the interaction systematic study of the  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Ln_2O_3$  systems, where Ln = (La, Nd, Gd, Er, Yb and Y). The samples were prepared by a chemical method. Annealed in air at 1400°C for 80 hour sand cooled in the furnace. Phase content of the samples was determined by XRD analysis. New multicomponent phases and appreciable homogeneity regions based on components and binary compounds were not found. Isothermal section consists of four narrow two-phase  $Al_2TiO_5+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Al_2O_3+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2TiO_5$  regions and five three-phase  $Al_2TiO_5+TiO_2+Yb_2Ti_2O_7$ ,  $Al_2TiO_5+Yb_2Ti_2O_7+Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3+Yb_2Ti_2O_7+Yb_3Al_5O_{12}$ ,  $Yb_2Ti_2O_7+Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2TiO_5$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}+Yb_2TiO_5+C-Yb_2O_3$  fields. In addition, in the system we expects the existence of new three-phase and two-phase eutectics, which can be obtained in the form of high-temperature structural materials by the directional solidification. This fact opens up the possibility to find and establish the coordinates of new three-phase and two-phase eutectics for directional solidification and to obtain new high-temperature structural materials in the  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Yb_2O_3$  system.

**Keywords:** Ceramic materials, phase equilibria, isothermal section, phase diagram.



## REFERENCES

- Horovistiz A.L., Boguslavskii M.V., Abrantes J.C.C., Shlyakhtina A.V., Fagg D.P., Shcherbakova L.G., Frade J.R. *Effects of composition and frozen-in conditions on bulk and grain boundary conductivities of  $Yb_2Ti_2O_7$ -based materials*. Sol. Stat. Ionic., 2009, vol. 180 pp.774-777. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2008.11.017>
- Abrantes J.C.C., Levchenko A., A.V. Shlyakhtina, Shcherbakova L.G., Horovistiz A.L., Fagg D.P., Frade J.R. *Ionic and electronic conductivity of  $Yb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2}$  materials*. Sol. Stat. Ionic., 2006, vol. 177, pp. 1785-1788. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.016>
- Berger M.-H., Sayir A. *Directional solidification of  $Al_2O_3-Al_2TiO_5$  system*. J. Eur. Ceram. Soc., 2008, vol. 28, pp. 2411-2419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005>
- Tarasovskij V.P., Lukin E.S. *Titanat aluminija – metody poluchenija, mikrostruktura, svojstva*. Ogneupor. mater., 1985, no 6, pp. 24-31 (in Russian).
- Toropov N.F., Barzakovskij V.P., Lapin V.V., Kurceva N.N. *Diagrammy sostojanija silikatnyh sistem*. Spravochnik. Vypusk pervyj. Dvojnye sistemy. Nauka, Leningrad, 1969, 822p (in Russian).
- Petrova M.A., Novikova A.S. *Kristallohimicheskaja klassifikacija oksiotitاناتov R.Z.E.* Neorg. Mater., 1979, vol. 15, no 8, pp. 1425-1427 (in Russian).
- Petrova M.A., Novikova A.S., Grebenshnikov R.G. *Polimorfizm titanatov r.z.e. sostava  $Ln_2TiO_5$* . Neorg. Mater., 1982, vol. 18, no 2, pp. 287-291 (in Russian).
- Roth R.S. *Pyrochlore-type compounds containing double oxides of trivalent and tetravalent ions*. J. Res. Natl. Bur. Stand., 1956, vol. 56, no 1, pp. 17-25. <https://doi.org/10.6028/jres.056.003>
- Li Q.J., Xu L.M., Fan C., Zhang F.B., Lv Y.Y., Ni B., Zhao Z.Y., Sun X.F. *Single crystal growth of the pyrochlores  $R_2Ti_2O_7$  (R=rare earth) by the optical floating-zone method*. J. Cryst. Grow., 2013, vol. 377, pp. 96-100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.04.048>
- Timofeeva N.I., Salibekov S.E., Romanovich I.V. *Sintez i svojstva titanatov redkozemel'nyh elementov*. Neorg. Mater., 1971, vol. 8, pp. 890-891 (in Russian).
- McCarthy G.J., White W.B., Roy R. *Preparation and structure of the rare earth titanates*. Mater. Res. Bull., 1969, vol. 4, no 4, pp. 251-255. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(69\)90100-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(69)90100-7)
- Rouanet A., Sibieude F., Coutures J. *Characterization d'une phase metastable dans le solution aluminine-oxyde des lanthanides*. Mater. Res. Bull., 1975, vol. 10, no 4, pp. 247-250. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(75\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90107-5)
- Bondar' I.A., Shirvinskaja A.K., Popova V.F. *Termicheskaja ustojchivost' ortoaluminatov redkozemel'nyh elementov ittrievoj podgruppy*. DAN SSSR, 1979, vol. 246, no 5, pp. 1132-1136 (in Russian).
- Mizuno M., Noguchi T. *Phase diagram of the system  $Al_2O_3-Yb_2O_3$  at high temperature*. J. Ceram. Soc. Jap., 1980, vol. 88, no 6, pp. 322-327.
- Wu P., Pelton A.D. *Coupled thermodynamic – phase diagram assessment of the rare earth oxide – aluminum oxide binary systems*. J. Alloys Comp., 1992, vol. 179, no 1-2, pp. 259-287. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90227-Z](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90227-Z)
- Lopato, L.M., Shevchenko, A.V., Kushchevskii, A.E., Tresvyatskii, S.G. *Polymorphic transitions of rare earth oxides at high temperatures*. Inorg. Mater., 1974, vol. 10, no 8, pp. 1276-1281.
- Foex M., Traverse J.P. *Remarques sur les transformations cristallines presentees a haute temperature par les sesquioxides de terres rares*. Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 1966, vol. 3, pp. 429-453.
- Tishchenko Ya.S., Lakiza S.M., Red'ko V.P., Dudnik O.V. *Isothermal sections of the  $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$  phase diagram at 1550 and 1400°C*. Powder Metall. Metal Ceram., 2017, vol. 55, no 11/12, pp. 698-706. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-017-9857-9>

УДК 541.138.3

**А. О. Зульфiгаров<sup>1</sup>, О. О. Андрiйко<sup>1</sup>, О. М. Фесенко<sup>2</sup>, А. Г. Гребенюк<sup>3</sup>,  
В. А. Потаскалов<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Національний технічний університет України «КПІ імені Ігоря Сікорського»,  
пр. Перемоги 37, корп. 4, м. Київ, 03057, Україна; E-mail: sars2007@ukr.net<sup>2</sup>Інститут Фізики НАН України, пр. Науки 46, м. Київ, 03680, Україна<sup>3</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова 17,  
м. Київ, 03164, Україна

### СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК КОБАЛЬТУ(III)-НІКЕЛЮ(II) З ДІЕТАНОЛАМІНОМ

Методами ІЧ-спектроскопії і електронних спектрів поглинання в УФ та видимій областях спектру досліджено процеси утворення внутрішньокмплесної сполуки кобальту(III) з діетаноламіном та гетероядерного комплексу 2Co-Ni з діетаноламіном. Встановлено ймовірність проходження реакцій комплексоутворення та збереження координаційного оточення кобальту  $\text{CoO}_4\text{N}_2$  у внутрішньокмплесній сполуці кобальту(III) та поліядерній координаційній сполуці  $[\text{Ni}(\text{CoDetmHdetm})_2](\text{NO}_3)_2$ .

**Ключові слова:** діетаноламін, ІЧ-спектроскопія, метод електронних спектрів поглинання, координаційні сполуки.

Поліядерні комплексні сполуки 3d-металів з аміноспиртовими лігандами розглядалися як ефективні модифікатори поверхні вуглецевих матеріалів в попередніх дослідженнях [1, 2]. Зокрема триядерний комплекс 2Co-Ni з діетаноламіновим лігандом є одним з прекурсорів для отримання ефективних електрокаталізаторів процесу інтеркаляції літію в графіт з органічних апротонних електролітів, що відбувається літій-іонних джерелах струму [3, 4]. Наймовірніше, для такого типу комплексних сполук реалізується координаційне оточення кобальту(III) типу  $\text{CoO}_4\text{N}_2$  і вірогідне існування їх геометричних ізомерів типу транс-N,N або цис-N,N [5]. Матеріали досліджень [6] дають можливість стверджувати про збереження координаційного оточення  $\text{CoO}_4\text{N}_2$  при транс-розташуванні атомів нітрогену у складі іона, який виступає у ролі складного комплексного ліганду при утворенні місткового зв'язку  $\text{Co}^{3+} \dots \text{O} \dots \text{Ni}^{2+}$ . Такі припущення були зроблені на основі квантово-хімічних розрахунків та експериментальних досліджень термічного розкладу  $[\text{Ni}(\text{CoDetmHdetm})_2](\text{NO}_3)_2$ . Тому цікавим є вивчення процесів, що відбуваються внаслідок синтезу внутрішньокмплесної сполуки Co(III) та триядерного комплексу 2Co-Ni з діетаноламіновими лігандами в метанольних розчинах за допомогою спектроскопії у видимому та ультрафіолетовому діапазонах спектру, а також зразків твердої фази синтезованих координаційних сполук методом ІЧ-спектроскопії з метою підтвердження теоретично розрахованої будови отриманих координаційних сполук за допомогою непрямих фізико-хімічних методів досліджень.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В якості вихідних речовин для отримання комплексних сполук використовували нітрати кобальту(II) та нікелю(II) марки «х.ч.», КОН марки «х.ч.», дітаноламін марки «ч» та метанол марки «х.ч.». Синтез поліядерного комплексу 2Co-Ni з дітаноламіном (ДЕА) проводився у дві стадії. Спершу отримували внутрішньоконкомплексну сполуку (ВКС) Co(III) з ДЕА за методикою [7], після чого синтезували поліядерний комплекс 2Co-Ni з дітаноламіном. Для цього розчинили нітрат нікелю(II) в метанолі та додавали його до розчину раніше приготованої внутрішньоконкомплексної сполуки при постійному перемішуванні. Отриману суміш залишали для протікання процесу утворення поліядерного комплексу на 3 дні. Хімічна реакція утворення триядерної комплексної сполуки з дітаноламіном (де  $H_2detm - HN(CH_2CH_2OH)_2$ ) наведена нижче:



Кількість реагентів для синтезу розраховували згідно стехіометрії без надлишку та з врахуванням вмісту хімічних сполук згідно марки реактивів. Комплексні сполуки у твердому вигляді вдавалося отримати у вигляді густої, смолоподібної маси, що не піддавалася кристалізації.

Спектроскопічне дослідження виконувалося на спектрофотометрі UV/VIS Spesord 210 Plus з товщиною кювети 1см.

Елементний аналіз на С, N, H визначали газохроматографічним способом на приладі Carlo Erba Elemental Analyzer 1106.

Визначення кобальту та нікелю виконували методом індуктивно зв'язаної плазми на спектрофотометрі Jobin Yvon-Horiba 180 Ultrase.

Спектральні дослідження в інфрачервоній області спектру виконувалися за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометру Shimadzu IRTracer-100 в таблетках з KBr.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Склад синтезованих комплексів визначено за допомогою елементного аналізу, результати якого наведені у табл. 1:

Таблиця 1

Склад та результати елементного аналізу синтезованих комплексних сполук

	С, %		N, %		H, %		Co, %		Ni, %	
	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.
Co(DetmHdetm)	36,09	36,15	10,53	10,45	7,14	7,23	22,18	22,25	-	-
{Ni[Co(DetmHdetm)] <sub>2</sub> }(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26,74	26,69	11,7	11,8	5,29	5,33	16,44	16,57	8,22	8,31

Метод електронної спектроскопії був застосований для вивчення процесів, що відбуваються при отриманні внутрішньоконкомплексної сполуки кобальту(III) з дітаноламіновим лігандом. На рис. 1 наведені електронні спектри поглинання вищевказаного ВКС кобальту (III) у порівнянні з електронними спектрами поглинання (ЕСП) спиртових розчинів нітрату кобальту (II) та дітаноламіну, що використовувалися як прекурсори в процесі синтезу Co(DetmHdetm).

Представленi спектри отриманi в iнтервалi довжин хвиль вiд 250 до 750 нм. Згiдно отриманих даних, спостерiгається батохромне змiщення максимуму d-d смуги поглинання, притаманної спектру  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  на спектрі ВКС  $\text{Co}(\text{III})$  514 нм до 586 нм, що, ймовiрно, вiдповiдає електронному переходу  ${}^1\text{T}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{1g}$  у системi термiв кобальту(III) (параметри наведенi в табл.2).

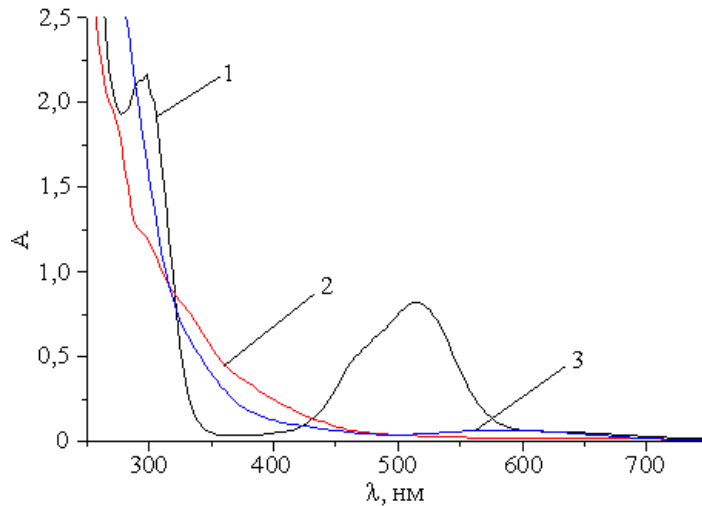


Рис. 1. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів  $\text{Co}(\text{DetmHdetm})$  та прекурсорів отриманні ВКС кобальту(III) (1 – метанольний розчин нітрату кобальту(II) ( $C(\text{Co}(\text{II})) = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л); 2 – метанольний розчин діетаноламіну ( $C(\text{HEtm}) = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л); 3 – метанольний розчин ВКС  $\text{Co}(\text{III})$  ( $C(\text{Co}(\text{DetmHdetm})) = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л))

Таблиця 2

Параметри d-d смуг поглинання ВКС кобальту(III) та триядерного комплексу 2Co-Ni з діетаноламіном

Синтезована сполука	$\lambda$ , нм	$\epsilon$
$\text{Co}(\text{DetmHdetm})$	586	5,32
$\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$	604	5,82

Крім того на спектрі ВКС зникає смуга з максимумом 298 нм, що була присутня на спектрі нітрату  $\text{Co}(\text{II})$ . Водночас помітне значне зменшення інтенсивності смуг наведених переходів та відмінність характеру спектральної кривої у порівнянні з кривими прекурсорів.

Для отримання додаткової інформації про досліджувані зразки, виконано спектроскопічне визначення в більш вузькій частині УФ діапазону (iнтервал довжин хвиль 200 – 350 нм) з розчинами меншої концентрації внаслідок великої різниці між інтенсивностями поглинання в ультрафіолетовій та видимій частинах спектру, результати якого наведені на рис. 2.

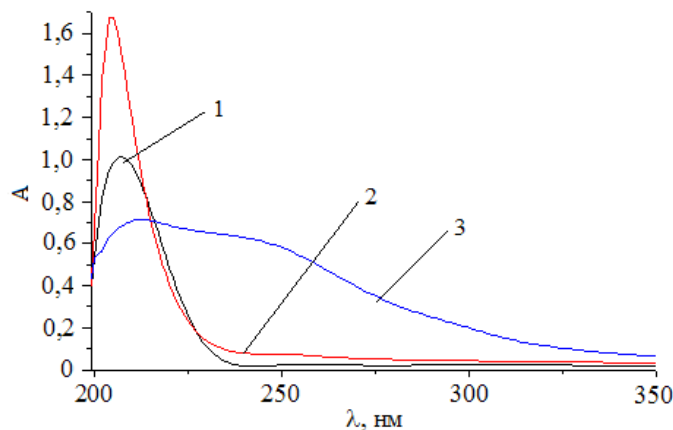


Рис. 2. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів  $\text{Co}(\text{DetmHdetm})$  та прекурсорів отриманні ВКС кобальту(III) в УФ діапазоні (1 – метанольний розчин нітрату кобальту(II) ( $C(\text{Co(II)}) = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л); 2 – метанольний розчин діетаноламіну ( $C(\text{HEtm}) = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л); 3 – метанольний розчин  $\text{Co}(\text{DetmHdetm})$  ( $C(\text{Co(III)}) = 1,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л).)

В ультрафіолетовій області, аналогічно до видимої частини спектрального діапазону, спостерігається поступове батохромне зміщення в область менших енергій максимумів діетаноламіну (смуга при 205 нм) та нітрату кобальту(II) (смуга при 207 нм) до 212 нм на кривій ВКС  $\text{Co(III)}$ . Водночас вигляд кривої  $\text{Co}(\text{DetmHdetm})$  видозмінюється з утворенням ділянки у вигляді «плеча» в інтервалі довжин хвиль між 230 та 340 нм, що може бути обумовлене смугами перенесення заряду і внутрішньолігандними переходами.

Наступним типом поліядерних комплексних сполук кобальту(III)-нікелю(II), що досліджувалися методом електронної спектроскопії, став триядерний комплекс  $2\text{Co-Ni}$  з діетаноламіновим лігандом. На рис. 3 наведені електронні спектри поглинання  $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$  в порівнянні з електронними спектрами внутрішньо комплексної сполуки кобальту(III) з діетаноламіном та нітрату нікелю(II), що використовувалися при синтезі гетероядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II).

На отриманих ЕСП поліядерного комплексу кобальту(III)-нікелю(II) відсутні смуги d-d переходів з максимумами при 298 нм і 397 нм, що характерні для нітрату нікелю(II). Одночасно, аналізуючи спектральну криву  $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2]\}(\text{NO}_3)_2$ , помітне батохромне зміщення в область менших енергій смуги з максимумом 586 нм до 604 нм (параметри наведені в табл.2), що була наявна у спектрі ВКС кобальту(III). Крім того відбувається зміна характеру спектральної кривої внутрішньокмлексної сполуки кобальту(III) у порівнянні з кривою триядерного комплексу  $2\text{Co-Ni}$  з діетаноламіном. Це обумовлено внеском іона  $\text{Ni}^{2+}$  в електронну будову комплексу, що є доказом протікання процесу комплексоутворення. Таким чином, гетерометалічний комплекс  $2\text{Co-Ni}$  з діетаноламіном є низькоспіновою діаманітною сполукою, в якій координаційне число  $\text{Ni}^{2+} = 4$ , що відповідає плоско-квадратній конфігурації координаційного вузла [8].

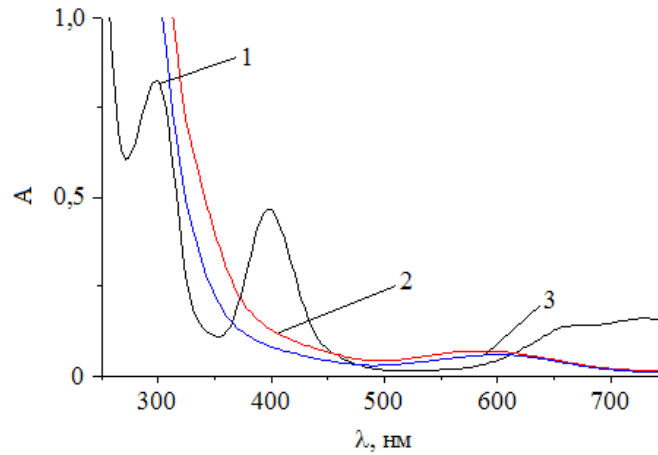


Рис. 3. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів  $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$  та прекурсорів отриманні триядерного комплексу 2Co-Ni з діетаноламіном (1 – метанольний розчин нітрату нікелю(II) ( $C(\text{Ni(II)}) = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л); 2 – метанольний розчин  $\text{Co}(\text{DetmHdetm})$  ( $C(\text{Co(III)}) = 1,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л); 3 – метанольний розчин  $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$  ( $C(\text{Co(III)}) = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C(\text{Ni(II)}) = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

Подальший аналіз спектральних даних, отриманих в більш вузькій частині ультрафіолетового спектру в діапазоні хвиль між 200 та 350 нм (рис. 4), дає можливість спостерігати чітку відмінність характеру спектральної кривої  $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$  від спектру внутрішньокмлексної сполуки  $\text{Co(III)}$  з діетаноламіном, зокрема більш виразним стає «плече» в діапазоні довжин хвиль від 220 до 325 нм, що можна пояснити як і для ВКС  $\text{Co(III)}$  смугами перенесення заряду.

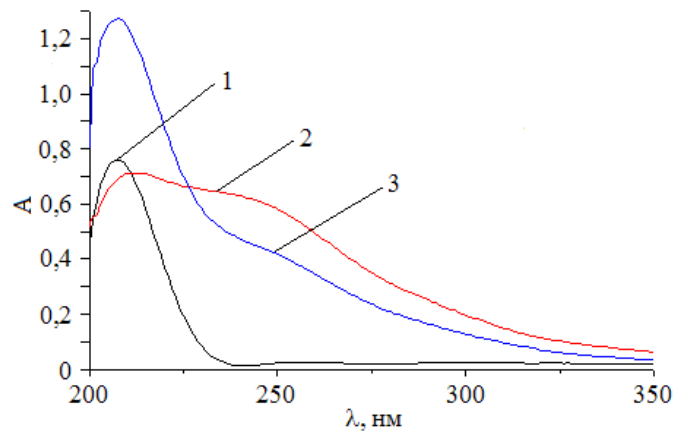


Рис. 4. Електронні спектри поглинання спиртових розчинів  $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$  та прекурсорів отриманні триядерного комплексу 2Co-Ni з діетаноламіном в УФ діапазоні (1 – метанольний розчин нітрату нікелю(II) ( $C(\text{Ni(II)}) = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л); 2 – метанольний розчин  $\text{Co}(\text{DetmHdetm})$  ( $C(\text{Co(III)}) = 1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л); 3 – метанольний розчин  $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})]_2\}(\text{NO}_3)_2$  ( $C(\text{Co(III)}) = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C(\text{Ni(II)}) = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л).

Отож, підсумовуючи проведенні дослідження методом електронних спектрів поглинання, можна стверджувати про утворення у спиртовому розчині комплексу  $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2](\text{NO}_3)_2\}$  плоскоквадратної будови.

Подальші дослідження методом спектроскопії в ІЧ області спектру проводилися з твердими зразками синтезованих комплексних сполук. На рис. 5 представлені ІЧ-спектри ВКС кобальту(III) та гетероядерного комплексу 2Co-Ni з діетаноламіновими лігандами.

Високочастотна область спектру поглинання характеризується смугами поглинання при 3350 і 3250  $\text{cm}^{-1}$ , зумовлених відповідно валентними коливаннями ОН групи, антисиметричними і симетричними валентними коливаннями N-H зв'язків. Крім того, для спектру характерні смуги поглинання в області частот 2935, 2840, 1655, 1600, 1359 і 1070  $\text{cm}^{-1}$ , що відносяться відповідно валентних асиметричних та симетричних коливань  $\text{CH}_2$ , просторових деформаційних коливань ОН та NH, плоских деформаційних коливань ОН та частотних коливань  $\nu(\text{C-O})$  і  $\nu(\text{CN})$ .

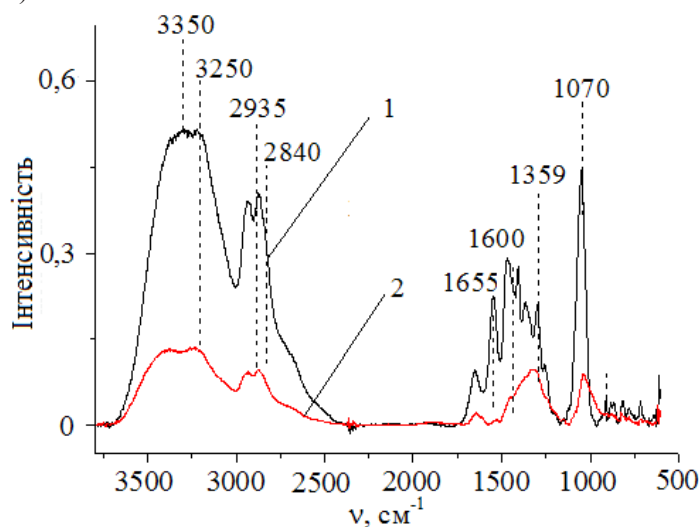


Рис. 5. ІЧ спектри поглинання спиртових розчинів  $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2](\text{NO}_3)_2\}$  та прекурсорів отриманні триядерного комплексу 2Co-Ni з діетаноламіном (1 – спектр ВКС Co(III) з діетаноламіном; 2 – спектр полядерного комплексу 2Co-Ni з діетаноламіном)

Область поглинання  $\nu(\text{CO})$  при 1070 – 1010  $\text{cm}^{-1}$  може вказувати на координацію лігандів через атом кисню. Також спектрах комплексних сполук появляються смуги в області 500 – 750  $\text{cm}^{-1}$ , які можна віднести до смуг валентних коливань зв'язків M-O та M-C.

Смуги поглинання деформаційних коливань  $\delta_{\text{as}}(\text{CH})$  чутливі до комплексоутворення. У лініях ВКС кобальту(III) та  $\{\text{Ni}[\text{Co}(\text{DetmHdetm})_2](\text{NO}_3)_2\}$  спостерігається однаковий характер поглинання цих смуг в області їх коливань, що може вказувати про однакову координацію  $\text{CH}_2$ -груп в цих комплексах.

На рис. 6 наведений теоретичний IЧ-спектр внутрiшньокомплексної сполуки кобальту(III) з дiетаноламіном, розрахований за допомогою програми Gaussian 9.

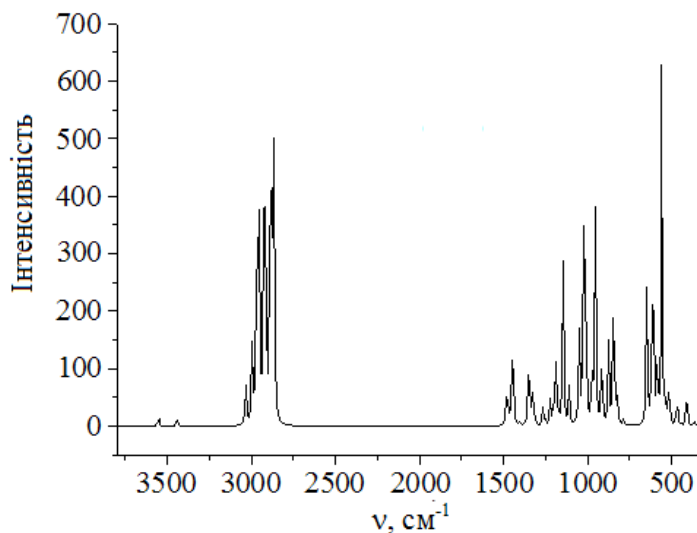


Рис. 6. Теоретичний IЧ-спектр ВКС Co(III) з дiетаноламіном

Порівнюючи розрахований та експериментальний IЧ-спектри внутрiшньокомплексної сполуки кобальту(III) з дiетаноламіном, можна помітити задовільне співпадіння смуг поглинання функціональних груп, що дає можливість додатково стверджувати про справедливiсть теоретичних квантово-хімічних розрахунків структури вищенаведеної комплексної сполуки, що розглядалися у попередніх дослідженнях [6]  $\text{CoO}_4\text{N}_2$ .

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Рейтер Л.Г., Пірський Ю.К., Потаскалов В.А., Андрийко О.О., Кублановский В.С. Гетерометалічні етилен-дiетаноламінові комплекси і електрокаталітичні властивості продуктів їх піролізу // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2004. – № 5. – С. 120-126.
2. Андрийко О.О., Потаскалов В.А., Крюкова Е.А., Рейтер Л.Г., Чмиленко Н.А., Зульфiгаров А.О. Модифікація углеродных материалов отрицательного электрода литиевых аккумуляторов продуктами пиролиза комплексов 3-d металов с этаноламинами // Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т.5, № 3. – С. 169-175.
3. Потаскалов В.А., Зульфiгаров А.О., Крюкова О.А., Андрийко О.О. Гетерометалічні комплексні сполуки кобальту з етаноламінами та каталітичні властивості продуктів їх піролізу. // XVII Українська конференція з неорганічної хімії. – Львів, 2008. – С.49.
4. Патент України на корисну модель № 48383, МПК (2009) H01M 4/00. Спосіб модифікації графіту для використання в літєвих хімічних джерелах струму / Зульфiгаров А.О., Андрийко О.О., Супрунчук В.І., Потаскалов В.А.; заявник Національний технічний Університет України «Київський політехнічний інститут» – № u200911002; заявл. 30.10.2009; опубл. 10.03.2010, Бюл. № 5.
5. Степаненко О.Н., Потаскалов В.А., Потаскалова Н.И. Геометрическая изомерия в комплексах кобальта(III) с диетаноламином // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 2. – С. 78-80.
6. Зульфiгаров А.О., Потаскалов В.А., Андрийко О.О. Будова та термічний розклад триядерних комплексних сполук  $2\text{Co}(+3)\text{-Ni}(+2)$  з етаноламінами // Укр. хим. журн. – 2016. – Т. 82, № 7. – С. 46-53.



7. *Удовенко В.В., Танчик В.М.* Получение и свойства внутрикомплексного соединения кобальта(III) с диэтаноломином // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 38, № 3. – С. 534-537.
8. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. (Ч.2). – М.: Мир. – 1969. – 496 с.

Стаття надійшла до редакції 16.04.2018

**А. О. Зульфигаров<sup>1</sup>, А. А. Андрийко<sup>1</sup>, Е. М. Фесенко<sup>2</sup>, А. Г. Гребенюк<sup>3</sup>,  
В. А. Потаскалов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Национальный технический университет Украины «КПИ имени Игоря Сикорского», пр. Победы 37, корп. 4, г. Киев, 03057, Украина; E-mail: sars2007@ukr.net

<sup>2</sup>Институт Физики НАН Украины, пр. Науки 46, г. Киев, 03680, Украина

<sup>3</sup>Институт химии поверхности им. О.О. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова 17, г.Киев, 03164, Украина

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА(III)- НИКЕЛЯ(II) С ДИЭТАНОЛАМИНОМ

Методами ИК-спектроскопии и электронных спектров поглощения в УФ и видимой областях спектра исследованы процессы образования внутрикомплексного соединения кобальта(III) с диэтаноломином и гетероядерного комплекса 2Co-Ni с диэтаноломином. Установлена вероятность прохождения реакций комплексообразования и сохранение координационного окружения кобальта  $\text{CoO}_4\text{N}_2$  во внутрикомплексном соединении кобальта(III) и полиядерном координационном соединении  $[\text{Ni}(\text{CoDetmHdetm})_2](\text{NO}_3)_2$ .

**Ключевые слова:** диэтанолламин, ИК-спектроскопия, метод электронных спектров поглощения, координационные соединения.

**A. O. Zul'figarov<sup>1</sup>, A. A. Andriiko<sup>1</sup>, E. M. Fesenko<sup>2</sup>, A. G. Grebenjuk<sup>3</sup>,  
V. A. Potaskalov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnical Institute», pr. Peremohy 37, korp. 4, Kyiv, 03057, Ukraine; E-mail: sars2007@ukr.net

<sup>2</sup>Institute of Physics NAS of Ukraine, pr. Nauki 46, Kyiv, 03680, Ukraine

<sup>3</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine, Generala Naumova st. 17, Kyiv, 03164, Ukraine

Polynuclear complex compounds of 3d metals with amino alcoholic ligands can be used to obtain effective electrocatalysts for the process of lithium intercalation in graphite from organic aprotic electrolytes, occurring in lithium ion current sources. The processes of formation of the innercomplex compound of cobalt (III) with diethanolamine and the heteronuclear complex 2Co-Ni with diethanolamine have been investigated using IR spectroscopy and electronic spectra of absorption spectra in the UV and visible regions of the spectra. Summing up the study by the method of electronic absorption spectra, one can emphasize the presence in the process of formation of complex compounds of the bathochromic displacement of the maxima of d-d absorption bands of cobalt, which uniquely indicates the process of complex formation of the hetero-metallic compound. The composition of the coordination compounds obtained was determined using chemical analysis, whose results are well correlated with the theoretically calculated content of chemical elements. The probability of passage of complex formation reactions with the preservation of  $\text{CoO}_4\text{N}_2$  cobalt coordination environment in the innercomplex compound of cobalt (III) and the polynuclear coordination compound  $[\text{Ni}(\text{CoDetmHdetm})_2](\text{NO}_3)_2$ , was confirmed, namely by the close assignment of characteristic-deformation-sensitive complexes fluctuations  $\delta_{\text{as}}(\text{CH})$  spectra chelate compounds of

cobalt (III) and threenuclear hetero-metallic complexes. The obtained results confirm the previous quantum-chemical calculations of the coordination node of the quadrgular 2Co-Ni complex with diethanolamine, which resulted in the assumption of the formation of four bridge connections of  $\text{Co}^{3+} \dots \text{O} \dots \text{Ni}^{2+}$  in the formation of a heterometal coordination compound  $[\text{Ni}(\text{CoDetmHdetm})_2](\text{NO}_3)_2$ .

**Key words:** diethanolamine, IR spectroscopy, method of electronic absorption spectra, coordination compounds.

## REFERENCES

1. Rejter L.G., Pirs'kij Ju.K., Potaskalov V.A., Andriiko O.O., Kublanovskij V.S. *Geterometalichni etilendietanolaminovi kompleksi i elektrokatalitichni vlastivosti produktiv ih pirolizu*. Naukovi visti NTUU «KPI», 2004, vol. 5, pp. 120-126. (in Ukrainian)
2. Andriiko O.O., Potaskalov V.A., Krjukova E.A., Rejter L.G., Chmilenko N.A., Zul'figarov A.O. *Modifikacija uglerodnyh materialov otricatel'nogo jelektroda litievyh akkumuljatorov produktami piroliza kompleksov 3-d metalov s jetanolaminami*. Jeletrohimicheskaja jenergetika., 2005, vol. 5, no 3, pp. 169-175. (in Russian)
3. Potaskalov V.A., Zul'figarov A.O., Krjukova O.A., Andriiko O.O. *Geterometal'ni kompleksni spoluki kopal'tu z etanolaminami ta katalitichni vlastivosti produktiv ih pirolizu*. XVII Ukraїns'ka konferencija z neorganichnoi himii. L'viv, 2008, pp. 49. (in Ukrainian)
4. Zul'figarov A.O., Andriiko O.O., Suprunchuk V.I., Potaskalov V.A. *Sposib modifikacii grafitu dlja vikoristannja v litievih himichnih dzherelah strumu*. Patent UA, no 48383, publ.10.03.2010. (in Ukrainian)
5. Stepanenko O.N., Potaskalov V.A., Potaskalova N.I. *Geometricheskaja izomerija v kompleksah kopal'ta(III) s dietanolaminom* // Ukr. him. zhurn., 2003, vol. 69, no 2, pp. 78-80. (in Russian)
6. Zul'figarov A.O., Potaskalov V.A., Andriiko O.O. *Budova ta termichnij rozklad trijadernih kompleksnih spoluk 2Co(+3)-Ni(+2) z etanolaminami*. Ukr. him. zhurn., 2016, vol. 82, no 7, pp. 46-53. (in Ukrainian)
7. Udovenko V.V., Tanchik V.M. *Poluchenie i svojstva vnutrikompleksnogo soedinenija kopal'ta(III) s dietanolaminom*. Zhurn. neorgan. himii., 1986, vol. 38, no 3, pp. 534-537. (in Russian)
8. Kotton F., Uilkinson Dzh. *Sovremennaya neorganicheskaya himiya*. Ch. 2. Moscow, Mir, 1969, 496 p. (in Russian)

УДК 543.42:543.421/.422+543.423.3:57.088

**І. В. Говор<sup>1</sup>, О. М. Обухова<sup>1</sup>, А. Л. Татарець<sup>1</sup>, О. С. Колосова<sup>1</sup>, Л. Д. Паценкер<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України», пр. Науки 60, м. Харків, 61072, Україна; e-mail: altatarets@gmail.com<sup>2</sup>Кафедра хімії, Факультет природничих наук, Аріельський університет, Аріель, 40700, Ізраїль

### **ВПЛИВ КОНФОРМАЦІЙНИХ ЗМІН У МОЛЕКУЛІ АЛЬБУМІНУ (BSA) НА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ СКВАРАЇНОВОГО ТА ДИЦІАНОМЕТИЛЕН-СКВАРАЇНОВОГО БАРВНИКІВ**

Досліджено вплив конформаційних змін в молекулі сироваткового альбуміну бика (BSA) на спектральні властивості сквараїнового барвника *Sq1* при ковалентному та нековалентному зв'язуванні з BSA; диціанометиленового сквараїнового барвника *Sq2* при нековалентному зв'язуванні з BSA; а також можливість використання ферстерівського резонансного переносу енергії (FRET) між барвниками *Sq1* (донор) і *Sq2* (акцептор) для флуоресцентного моніторингу конформаційних змін в молекулі BSA. Конформаційні зміни ініціювали сечовиною в концентраціях до 8 М. Барвник *Sq1* поглинає і випромінює у водному середовищі при 635 нм і 645 нм, а барвник *Sq2* – відповідно, 654 нм і 670 нм. Встановлено, що ковалентне зв'язування барвників *Sq1* і *Sq2* з BSA, а також утворення їх комплексів з BSA приводять до довгохвильового зсуву смуг поглинання і флуоресценції, та зростання квантового виходу флуоресценції. Розгортання молекули BSA зменшує інтенсивність флуоресценції у комплексі барвника *Sq2* з BSA в три рази, а зміна інтенсивності флуоресценції барвника *Sq1* у кон'югаті з BSA складає лише 20%. У той же час, ефективність переносу енергії (FRET) з барвника-донора *Sq1*, кон'югованого з BSA, на некон'югований барвник-акцептор *Sq2* зменшується при конформаційних змінах в BSA значно більше, приблизно в 10 разів. Таким чином, метод FRET є найбільш чутливим і може бути запропонований для моніторингу конформаційних змін в молекулах BSA.

**Ключові слова:** сквараїнові барвники, альбумін, конформація, флуоресценція, FRET

В організмі людини білки виконують багато різноманітних функцій (транспортна, захисна, рухова та інші). Вплив внутрішніх та зовнішніх факторів, таких як захворювання, лікарські препарати, температура або осмос, можуть призводити до зворотних або незворотних змін у конформації білка та втрати його функціональної здатності [1, 2]. Наслідком цього є, так звані, білкові конформаційні захворювання людини [3], до яких відносяться такі захворювання, як хвороба Паркінсона та системний амілоїдоз [4, 5]. Тому дослідження конформаційних змін у білках є надзвичайно важливим аналізом у біологічних та медико-біологічних дослідженнях, а також у клінічній діагностиці та попередженні багатьох захворювань.

Сучасні найчутливіші, прості та надійні методи моніторингу конформаційних змін в білках використовують флуоресценцію барвників, які зв'язуються з молекулою білка. Існують два класичних метода застосування барвників для дослідження конформаційних змін. Один з цих методів – метод флуоресцентного зонду – використовує флуоресцентний барвник-зонд, який здатен нековалентно,

тобто без утворення хімічного зв'язку, зв'язуватися з молекулою білка та змінювати свою флуоресценцію (інтенсивність або положення спектральних смуг) при змінах мікрооточення середовища, ініційованих конформаційними перетвореннями білка. Зв'язування барвника з білком здійснюється завдяки так званим гідрофобним [6], специфічним [7] та електростатичним [8] взаємодіям.

Інший класичний метод використовує два барвника-мітчика, які ковалентно зв'язують з різними місцями молекули білка [2]. Через те, що спектр поглинання одного з цих барвників (акцептора, **A**), перекривається зі спектром випромінювання іншого (донора, **D**), здійснюється так званий ферстерівський резонансний перенос енергії електронного збудження (FRET) [1] від донора до акцептора: при збудженні донору спостерігається флуоресценція як донору, так і акцептору. Ефективність FRET залежить від відстані між молекулами донору та акцептору. Зміни цієї відстані, що відбуваються при зміні конформації білка, впливають на ефективність FRET, і таким чином, зміни FRET можуть використовуватися для моніторингу конформаційних змін білка.

Нещодавно ми запропонували новий підхід до флуоресцентного моніторингу конформаційних змін білків. Цей підхід засновано на вимірюванні змін в ефективності FRET між двома зондами, донором та акцептором, нековалентно зв'язаними з молекулою білка [9]. Такий підхід дозволив суттєво підвищити чутливість визначення конформаційних змін в молекулі сироваткового альбуміну бика (BSA).

В цій роботі ми досліджуємо вплив конформаційних змін в молекулі BSA на спектральні властивості сквараїнового барвника **Sq1** при ковалентному та нековалентному зв'язуванні з BSA; диціанометиленового сквараїнового барвника **Sq2** при нековалентному зв'язуванні з BSA; а також можливість використання FRET між барвниками **Sq1 (D)** і **Sq2 (A)** для моніторингу конформаційних змін в молекулі BSA. Хімічні структури сквараїну **Sq1** та диціанометиленового сквараїну **Sq2** наведено на рис. 1. Конформаційні зміни в молекулі BSA, як і в роботах [10, 11], ініціювали сечовиною в концентраціях до 8 М.

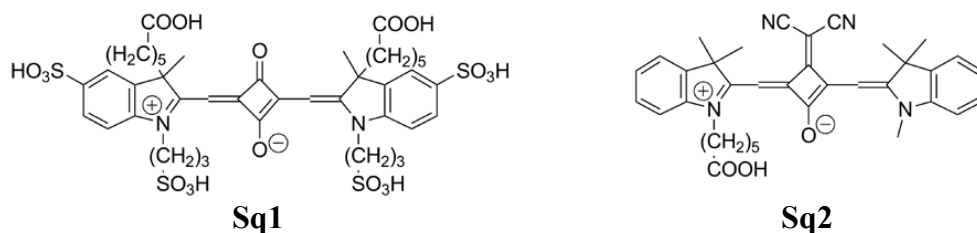


Рис. 1. Молекулярна будова сквараїну **Sq1** та диціанометиленового сквараїну **Sq2**

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Барвники **Sq1** і **Sq2** синтезовано за методиками, описаними в роботі [12, 13], їх структуру підтверджено спектрами  $^1\text{H}$  ЯМР, а чистоту перевірено методом високоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ).

Сpektри  $^1\text{H}$  ЯМР вимірювали на спектрометрі Varian Mercury VX-200 (200 МГц) у ДМСО- $d_6$  з використанням ГМДС як внутрішнього стандарту.

**Sq1** {4-[3-(5-карбоксіпентил)-3-метил-5-сульфо-1-(3-сульфопропил)-3*H*-індоліл-1-ій-2-іл]метилен}-2- {[3-(5-карбоксіпентил)-3-метил-5-сульфо-1-(3-сульфопропил)індолін-2-іліден]метил}-3-оксоциклобутен-1-олат): <sup>1</sup>H ЯМР (200 Гц, ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м.ч.: 7.64 (2H, с, аром.), 7.61 (2H, д, аром., 4.2 Гц), 7.40 (2H, д, аром., 4.2 Гц), 5.91 (2H, с, *CH*), 4.25 (4H, широкий с, *NCH*<sub>2</sub>), 2.63 (4H, т, *CH*<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, 6 Гц), 2.01 (4H, т, *CH*<sub>2</sub>COOH, 6.3 Гц), 2.09–1.92 (8H, м, *CH*<sub>2</sub>), 1.66 (6H, с, *CH*<sub>3</sub>), 1.38–0.91 (8H, м, *CH*<sub>2</sub>), 0.77–0.33 (4H, м, *CH*<sub>2</sub>).

**Sq2** {4-[(1-(5-карбоксіпентил)-3,3-диметил-3*H*-індол-1-ій-2-іл]метилен}-3-(диціанометилен)-2-((1,3,3-триметиленіндолін-2-іліден)метил)циклобутен-1-олат): <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м.ч.: 11.95 (1H, широкий с, COOH), 7.55 (2H, д, 7.3 Гц, аром.), 7.48–7.33 (4H, м, аром.), 7.32–7.17 (2H, м, аром.), 6.31 (2H, с, *CH*), 4.03 (2H, т, 6.4 Гц, *NCH*<sub>2</sub>), 3.60 (3H, с, *NCH*<sub>3</sub>), 2.19 (2H, т, 7.0 Гц, *CH*<sub>2</sub>COOH), 1.68 (12H, с, (*CH*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.80–1.29 (6H, м).

BSA (особливо очищений від насичених кислот, фракція V) отримано з Sigma. Концентрований розчин BSA ( $c_{\text{BSA}} = 1.5 \times 10^{-4}$  М) готували в 10 мМ фосфатному буфері з рН 7.4 (PB). Експерименти проводили при концентрації BSA 1 мкМ. Для цього 20 мкл концентрованого розчину BSA додавали до 3 мл PB або розчину сечовини ( $c_{\text{urea}} = 1\text{--}8$  М). Розчини сечовини (чда, Україна) з концентраціями від 1 до 8 М готували розчиненням сухої сечовини у PB.

Дослідження комплексів протеїну з барвником проводили при однаковій концентрації BSA ( $c_{\text{BSA}} = 1$  мкМ) і барвника ( $c_{\text{dye}} = 1$  мкМ). Для утворення комплексів **Sq2**–BSA (нековалентне зв'язування) до 3 мл розчину BSA ( $c_{\text{BSA}} = 1$  мкМ) у PB або у розчині сечовини ( $c_{\text{urea}} = 1\text{--}8$  М) додавали 20 мкл розчину **Sq2** у ДМФА (концентрація барвника у стоковому розчині становила  $1.5 \cdot 10^{-4}$  М).

Для одержання кон'югату сквараїна **Sq1** з BSA (ковалентне зв'язування) карбоксильну групу барвника перетворювали на *N*-гідроксисукцинімідний (NHS) естер за методикою [14]. Для цього до розчину 7 мг карбонової кислоти **Sq1** в 200 мкл сухого ДМФА додавали 6.3 мг тетрафторборату *O*-(*N*-сукцинімідил)-*N,N,N',N'*-тетраметилсечовини (TSTU) та 15 мкл *N,N*-діізопропілетиламіну (DIPEA). Реакцію проводили 1 годину при 24 °С, при постійному перемішуванні. Отриманий NHS-естер без виділення та додаткової очистки використовували для зв'язування з BSA, яке проводили у бікарбонатному буфері (рН 9.0) при кімнатній температурі, як наведено в методиках [15, 16]. Кон'югат відокремлювали від незв'язаного барвника методом гель-проникної хроматографії на Sephadex G50.

Спектральні вимірювання проводили при кімнатній температурі на спектрофотометрі PerkinElmer Lambda 35 UV/Vis и спектрофлуориметрі Varian Cary Eclipse у стандартних 1 см кварцових кюветах.

Для визначення молярного коефіцієнту екстинкції 10 мг барвника розчиняли у 50 мл PB. Отриманий розчин розбавляли до концентрації барвника  $c_{\text{dye}} \sim 0.5$  мкМ та вимірювали спектри поглинання у 5 см кварцових кюветах. Молярний коефіцієнт екстинкції розраховували за законом Бугера–Ламберта–Бера. Вимірювання проводили декілька разів та усереднювали отримані данні. Помилка вимірювання не перевищувала  $\pm 2000$  М<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>.

Квантові виходи флуоресценції вимірювали в 1 см кварцових кюветках із застосуванням в якості стандарту **Cy5**<sup>TM</sup> (GE Healthcare Life Sciences) у РВ ( $\Phi_F = 27\%$ ) [17, 18]. Квантовий вихід визначали за формулою 1 [1]:

$$\Phi_F = \Phi_{FCy5} \cdot (F/F_{Cy5}) \cdot (A_{Cy5} / A) \cdot (n^2/n_{Cy5}^2), \quad (1)$$

де  $\Phi_{FCy5}$  квантовий вихід **Cy5**,  $F_{Cy5}$  та  $F$  інтегральні інтенсивності спектрів флуоресценції ( $F = \int I(\lambda) d\lambda$ ) **Cy5** та досліджуваного барвника,  $A_{Cy5}$  та  $A$  абсорбція на довжині хвилі збудження флуоресценції **Cy5** та барвника,  $n_{Cy5}^2$  та  $n^2$  відповідно, показник заломлення розчинника **Cy5** (РВ) та показники заломлення середовища, у якому знаходився досліджуваний барвник (РВ або розчини сечовини різної концентрації). Показники заломлення визначали на рефрактометрі РФ-22. Значення показника заломлення для  $c_{urea} = 1-8$  М наведені в таблиці 1. Отримані значення співпадають з даними для показників заломлення розчинів сечовини наведених у [19].

Таблиця 1

Показники заломлення ( $n$ ) розчинів сечовини  
( $c_{urea} = 1-8$  М) при 20 °С

$c_{urea}$ , М	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$n$	1.3333	1.3421	1.3503	1.3588	1.3673	1.3755	1.3839	1.3918	1.4000

Кількість молекул барвника **Sq1**, зв'язаних з однією молекулою протеїну, (Dye-to-Protein ratio, D/P) визначали за формулою 2 [18, 20]:

$$D/P = A_{conj(\lambda 643)} \cdot \epsilon_{BSA} / (A_{conj(\lambda 278)} - x \cdot A_{conj(\lambda 643)}) / \epsilon_{Sq1}, \quad (2)$$

де  $A_{conj(\lambda 643)}$  і  $A_{conj(\lambda 278)}$  – абсорбція кон'югату **Sq1**–BSA відповідно у максимумі довгохвильової смуги барвника (643 нм) та на довжині хвилі 278 нм (BSA);  $\epsilon_{BSA}$  – молярний коефіцієнт поглинання BSA на 278 нм ( $45000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ );  $\epsilon_{Sq1}$  – молярний коефіцієнт поглинання барвника **Sq1** у максимумі ( $192000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ );  $x$  – коефіцієнт, який враховує вклад поглинання барвника у кон'югаті на 278 нм;  $x = A_{Sq1(\lambda 278)} / A_{Sq1(\lambda_{max})}$ , де  $A_{Sq1(\lambda 278)}$  та  $A_{Sq1(\lambda_{max})}$  абсорбція барвника **Sq1** у розчині РВ на довжині хвилі 278 нм та у максимумі довгохвильової смуги (635 нм).

При визначенні FRET усі експериментальні спектри флуоресценції виправляли математично з урахуванням спектральної чутливості спектрофлуориметру та ефекту внутрішнього фільтра за формулою 3 [1]:

$$F_{corr} = F_{obs} \cdot 10^{(A_{ex} + A_{em})/2}, \quad (3)$$

де  $F_{corr}$  – виправлений спектр флуоресценції,  $F_{obs}$  – експериментальний спектр флуоресценції,  $A_{ex}$  – абсорбція на довжині хвилі збудження,  $A_{em}$  – абсорбція на відповідній довжині хвилі спектра флуоресценції.

Ефективність переносу енергії ( $E_{FRET}$ ) розраховували за формулою 4 [1]:

$$E_{FRET} = [1 - (I_{DA} / I_D)] \cdot 100\%, \quad (4)$$

де  $I_D$  – інтенсивність флуоресценції донора (**Sq1**) в максимумі у відсутності акцептора (**Sq2**),  $I_{DA}$  – інтенсивність флуоресценції донора (**Sq1**) у присутності акцептора (**Sq2**) в максимумі смуги флуоресценції донора.

Кожний спектральний експеримент проводили 3 рази та одержані результати усереднювали.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спектри поглинання та флуоресценції барвників **Sq1** і **Sq2** у буфері (pH 7.4) та при зв'язуванні з BSA наведено на рис. 2, а основні спектральні характеристики представлено у таблиці 2.

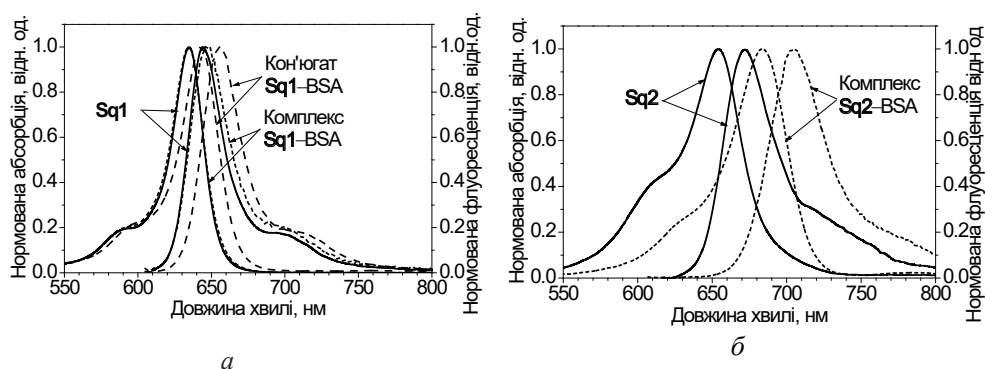


Рис. 2. Спектри поглинання та флуоресценції **Sq1** (а) і **Sq2** (б), виміряні у фосфатному буфері pH 7.4 у вільному стані (—) та при ковалентному (---) і нековалентному (····) зв'язуванні з BSA

Барвник **Sq1** у фосфатному буфері має максимуми смуг поглинання та флуоресценції 635 нм і 645 нм. Диціанометиленовий скварайн **Sq2** є більш довгохвильовим і поглинає/випромінює, відповідно, на 654 нм і 670 нм. Квантові виходи флуоресценції обох барвників у буфері є невисокими, 12% і 1%, але ефективність випромінювання суттєво збільшується при зв'язуванні з білком, що важливо для їх практичного застосування. Гасіння флуоресценції скварайнів у водних середовищах є добре відомим ефектом. Він пов'язаний зі значними безрадіаційними втратами енергії електронного збудження на переорієнтацію полярних молекул барвника у збудженому стані в полярному середовищі [21]. Досліджені барвники характеризуються малими значеннями Стоксових зсувів ( $\Delta\nu_{st}$ ): 240  $\text{cm}^{-1}$  для **Sq1**, і дещо більший – 370  $\text{cm}^{-1}$  для **Sq2**. Зростання безрадіаційних втрат енергії барвника **Sq2** пов'язане, скоріш за все, з більш полярною будовою його молекули через наявність сильної електроноакцепторної диціанометиленової групи у скваратному фрагменті.

Додавання 7–8 М сечовини до водних розчинів барвників **Sq1** та **Sq2** збільшує інтенсивності їх флуоресценції, відповідно, в 1.5 і 2.3 рази, а квантовий вихід збільшується приблизно однаково, в 1.8 та 1.9 разів (рис. 3). Інтенсивність абсорбції **Sq1** при цьому має незначну тенденцію до зниження, а для **Sq2** вона збільшується в 1.3 рази.

Таблиця 2

Спектральні характеристики барвників **Sq1** і **Sq2**, комплексу і кон'югату **Sq1**–BSA та комплексу **Sq2**–BSA у фосфатному буфері (рН 7.4). Довжини хвиль максимумів поглинання ( $\lambda_{\max}$  (abs)) та флуоресценції ( $\lambda_{\max}$  (em)), Стоксові зсуви ( $\Delta\nu_{st}$ ), молярні коефіцієнти абсорбції ( $\epsilon$ ) та квантові виходи флуоресценції ( $\Phi_f$ )

Зразок	$\lambda_{\max}$ (abs)	$\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\lambda_{\max}$ (em)	$\Phi_f$ %	$\Delta\nu_{st}$
Барвник <b>Sq1</b>	635	192000	645	12	240
Барвник <b>Sq1</b> у присутності BSA ( $c_{Sq1} = 1$ мкМ, $c_{BSA} = 1$ мкМ)	635	н.в.*	647	14	290
Барвник <b>Sq1</b> при $c_{urea} = 8$ М	640	н.в.*	648	22	190
Кон'югат <b>Sq1</b> –BSA (D/P=1.5) у РВ	643	н.в.*	656	33	310
Кон'югат <b>Sq1</b> –BSA (D/P=1.5) при $c_{urea} = 8$ М	643	н.в.*	656	35	310
Барвник <b>Sq2</b>	654	138000	670	1.0	370
Комплекс <b>Sq2</b> –BSA ( $c_{Sq2} = 1$ мкМ, $c_{BSA} = 1$ мкМ)	684	162000	703	47	460

\* Не визначали.

Утворення комплексів барвник–білок відбувається за рахунок гідрофобних [6], специфічних [7] і електростатичних взаємодій [8]. Через високу гідрофільність (наявність чотирьох сульфогруп) барвник **Sq1** майже не утворює комплексів з BSA, про що свідчить той факт, що його спектральні характеристики у присутності BSA практично не відрізняються від таких у буфері.

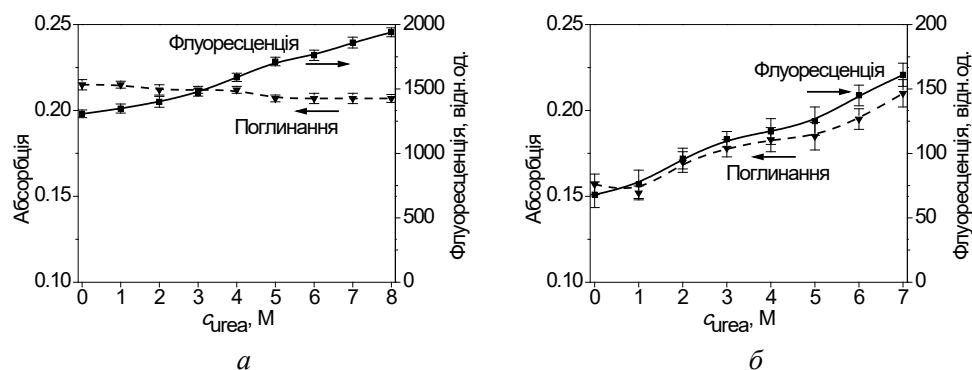


Рис. 3. Залежність інтенсивності абсорбції (-----) та флуоресценції (—) скварайнів **Sq1** (а) і **Sq2** (б) ( $c_{Sq1} = c_{Sq2} = 1$  мкМ) від концентрації сечовини

Ковалентне зв'язування **Sq1** з BSA приводить до зсуву спектрів поглинання та флуоресценції у довгохвильову область та збільшенню квантового виходу майже втричі, з 12% до 33%. Скоріш за все, це відбувається завдяки зменшенню кон-



формаційної лабільності молекули барвника при іммобілізації на макромолекулі білка [12].

Барвник **Sq2**, на відміну від **Sq1**, не має жодної сульфогрупи, і тому суттєво агрегує у водному середовищі (рис. 2,б), про що свідчить збільшене плече (615 нм) у смугі поглинання та суттєве порушення дзеркальної симетрії між смугами поглинання та флуоресценції. Інтенсивність смуги агрегації зменшується при переході барвника з водної фази до більш гідрофобного мікрооточення макромолекули BSA.

Утворення комплексу **Sq2** з BSA приводить до значного довгохвильового зсуву спектрів поглинання (з 654 нм до 684 нм) та флуоресценції (з 670 нм до 703 нм). Зменшення полярності мікрооточення **Sq2** при комплексоутворенні з BSA спричиняє зменшення безрадіаційних втрат енергії та суттєво збільшує квантовий вихід, з 1% до 47%.

Чутливість **Sq1** та **Sq2** до конформаційних змін BSA досліджували за зміною інтенсивності флуоресценції кон'югату **Sq1**-BSA та комплексу **Sq2** з BSA при додаванні сечовини.

Додавання сечовини в кількості  $c_{\text{urea}} = 0-8$  М до розчину кон'югату **Sq1**-BSA ( $c_{\text{conj}} = 0.48$  мкМ) не впливає на положення і форму спектрів поглинання та флуоресценції, а також на інтенсивність абсорбції кон'югату, проте значно впливає на інтенсивність флуоресценції (рис. 4).

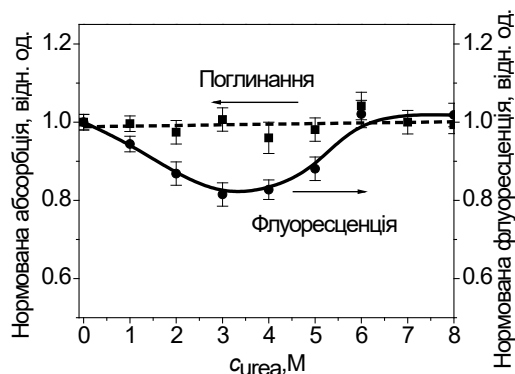


Рис. 4. Залежність інтенсивності абсорбції (----) та флуоресценції (—) кон'югата скварайну **Sq1**-BSA ( $D/P = 1.5$ ) від концентрації сечовини ( $c_{\text{urea}} = 0-8$  М) при концентрації кон'югату  $c_{\text{conj}} = 0.48$  мкМ

Залежність інтенсивності флуоресценції кон'югату від концентрації сечовини ( $c_{\text{urea}} = 0-8$  М) має мінімум при  $c_{\text{urea}} \sim 3$  М. Це пов'язано із наявністю двох процесів, що протилежно впливають на флуоресценцію **Sq1** у кон'югаті з BSA у різних діапазонах концентрації сечовини. У діапазоні  $c_{\text{urea}} = 0-3$  М розгортання молекули білка під дією сечовини призводить до зміни мікрооточення барвника на більш полярне, що веде до зменшення квантового виходу з 33% при  $c_{\text{urea}} = 0$  М до 27% при  $c_{\text{urea}} = 3$  М. Але, починаючи з  $c_{\text{urea}} \sim 4$  М квантовий вихід **Sq1** зростає зі збільшенням концентрації сечовини і при  $c_{\text{urea}} = 8$  М сягає 35%, що є наслідком безпосередньої взаємодії барвника із сечовиною (табл. 2, рис. 3).

Спектральні властивості **Sq1** при ковалентному зв'язуванні з BSA виявляють недостатню чутливість до конформаційних змін білку і тому не можуть використовуватись для практичних застосувань.

Дослідження впливу сечовини на комплекси **Sq2** з BSA показало, що збільшення концентрації сечовини від нуля до  $c_{\text{urea}} = 7 \text{ M}$  приводить до зміни форми, положення та інтенсивності їх смуг поглинання (рис. 5,а), а також до короткохвильового зсуву та значного зниження інтенсивності смуг флуоресценції (рис. 5,б). Зі збільшенням концентрації сечовини смуги флуоресценції зміщуються у короткохвильову область на 24 нм, а інтенсивність зменшується приблизно в 3 рази. Зміни в спектрах поглинання мають більш складний характер – при підвищенні концентрації сечовини смуга поглинання зсувається у короткохвильову область, але її інтенсивність спочатку зменшується, а напівширина збільшується, після чого інтенсивність знову зростає, а напівширина зменшується. Мінімум поглинання протеїнового комплексу сквараїна **Sq2** спостерігається при  $c_{\text{urea}} \sim 2.7 \text{ M}$  (рис. 5,а).

Такий складний характер зміни смуги поглинання при збільшенні концентрації сечовини є наслідком конформаційних змін в молекулах BSA, тобто розгортання їх третинної структури. Конформаційні зміни BSA змушують барвник переходити з більш гідрофобної протеїнової фази (з комплексу) до більш гідрофільного водного розчину (руйнування комплексу). У цих двох фазах спектр поглинання барвнику відрізняється за декількома параметрами – максимумом довжини хвилі поглинання, напівшириною та інтенсивністю. Максимуми смуг поглинання та флуоресценції барвника **Sq2** у білку без сечовини становлять, відповідно, 684 нм і 703 нм (табл. 2), а при додаванні сечовини ( $c_{\text{urea}} = 8 \text{ M}$ ) ці максимуми зміщуються, відповідно, до 660 нм і 679 нм, тобто наближуються до таких у водному розчині (654 нм і 670 нм).

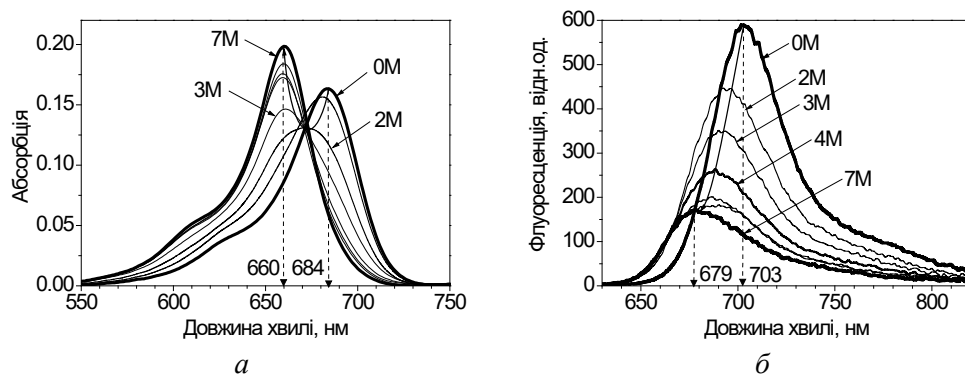


Рис. 5. Залежність смуг поглинання (а) та флуоресценції (б) комплексу сквараїна **Sq2** з BSA ( $c_{\text{Sq2}} = 1 \text{ мкМ}$ ,  $c_{\text{BSA}} = 1 \text{ мкМ}$ ) від концентрації сечовини

Далі ми дослідили перенос енергії з кон'югованого сквараїну **Sq1** (D) на некон'югований сквараїн **Sq2** (A). Дослідження проводили при мольному співвідношенні компонентів  $c_{\text{Sq1}} : c_{\text{BSA}} : c_{\text{Sq2}} = 1.5:1:2$ . Мольні співвідношення були обрані таким чином, щоб **Sq2** був у невеликому надлишку відносно **Sq1** у кон'югаті з

$D/P = 1.5$ , що дозволяє збільшити статистичну можливість утворення комплексу **Sq2** з кон'югованим BSA та збільшити початкове значення ефективності FRET, яке при додаванні сечовини та розгортанні молекули BSA повинно зменшуватися.

В спектрі випромінювання системи «кон'югат **Sq1**–BSA – **Sq2**» спостерігаються дві смуги, які відповідають обом барвникам, **Sq1** (**D**) та **Sq2** (**A**) (рис. 6). У відсутності сечовини положення першої, менш інтенсивної смуги (~656 нм) відповідає випромінюванню **Sq1**, кон'югованого з BSA, а положення іншої смуги (~703 нм) – комплексу **Sq2** з BSA.

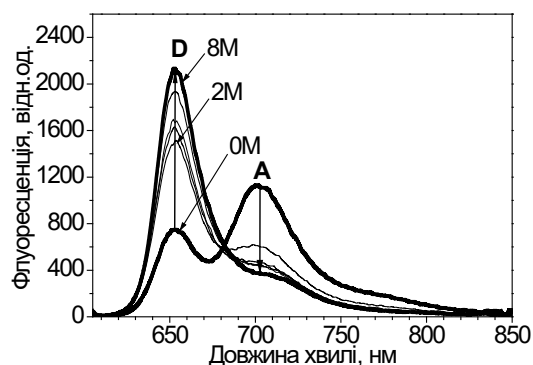


Рис. 6. Спектри флуоресценції системи «кон'югат **Sq1**–BSA – **Sq2**» у розчинах сечовини ( $c_{urea} = 0-8$  M)

Додавання сечовини до системи «кон'югат **Sq1**–BSA+некон'югований **Sq2**» приводить до розгортання третинної структури протеїну, внаслідок чого відстань між барвниками **Sq1** та **Sq2** збільшується. Це приводить до зменшення ефективності FRET (рис. 7), що супроводжується зменшенням інтенсивності флуоресценції акцептора **Sq2** (при ~703 нм) та збільшенням флуоресценції кон'югованого з протеїном донору **Sq1** (~656 нм, рис. 6).

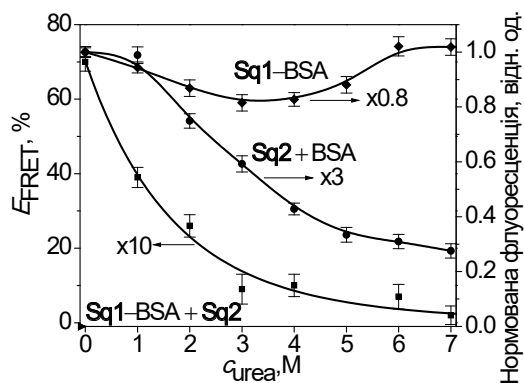


Рис. 7. Залежність ефективності переносу енергії ( $E_{FRET}$ ) в системі «кон'югат **Sq1**–BSA + **Sq2**» та інтенсивності флуоресценції кон'югату скваріаїна **Sq1**–BSA і комплексу скваріаїна **Sq2** з BSA від концентрації сечовини

При збільшенні концентрації сечовини від нуля до 6 М ефективність FRET у «кон'югат **Sq1**–BSA – некон'югований сквараїн **Sq2**» зменшується майже в 10 разів – з 71% до 7%. Це є найбільш суттєвим відгуком на конформаційні перетворення в BSA, ніж при зміні інтенсивності флуоресценції комплексу сквараїна **Sq2** з BSA, яка зменшується лише у 3 рази (рис. 7). В кон'югаті **Sq1**–BSA найбільша зміна інтенсивності флуоресценції складає лише 20% і відповідна функція має мінімум, який не дозволяє її використовувати для дослідження конформаційних змін.

## ВИСНОВКИ

Вивчено вплив ініційованих сечовиною конформаційних змін в молекулі BSA на спектральні властивості сквараїнових барвників **Sq1** та **Sq2**, а також на ефективність FRET між барвником-донором **Sq1**, кон'югованим з BSA, і некон'югованим барвником-акцептором **Sq2**. Встановлено, що ковалентне зв'язування барвників **Sq1** і **Sq2** з BSA, а також утворення їх комплексів з BSA приводять до довгохвильового зсуву смуг поглинання і флуоресценції, та зростання квантового виходу флуоресценції. Розгортання молекули BSA зменшує інтенсивність флуоресценції комплексу барвника **Sq2** з BSA в 3 рази, а зміна інтенсивності флуоресценції кон'югата **Sq1**–BSA складає лише 20%. У той же час, ефективність переносу енергії (FRET) з барвника-донора **Sq1**, кон'югованого з BSA, на некон'югований барвник-акцептор **Sq2** зменшується при конформаційних змінах в BSA значно більше, приблизно в 10 разів. Таким чином, цей метод є найбільш чутливим і може бути запропонований для моніторингу конформаційних змін в молекулах BSA.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Lakowicz J.R.* Principles of Fluorescence Spectroscopy. – 3rd ed., Springer, 2006, 960 p.
2. *Szöllösi J., Damjanovich S., Mátyus L.* Application of Fluorescence Resonance Energy Transfer in the Clinical Laboratory: Routine and Research // *Cytometry (Communications in Clinical Cytometry)*. – 1998. – Vol. 34. – P. 159–179. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0320\(19980815\)34:4<159::AID-CYTO1>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0320(19980815)34:4<159::AID-CYTO1>3.0.CO;2-B)
3. *Carrell R.W., Lomas D.A.* Conformational disease. // *Lancet*. – 1997. – Vol. 350. – P. 134–138. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(97\)02073-4](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(97)02073-4)
4. *Ellisdon A.M., Bottomley St.P.* The Role of Protein Misfolding in the Pathogenesis of Human Diseases. // *Life*. – 2004. – Vol. 56, N 3. – P. 119–123. <https://doi.org/10.1080/15216540410001674003>
5. *Carrell R.W.* Cell toxicity and conformational disease. // *Trends in Cell Biology*. – 2005. – Vol. 15, N 11. – P. 574–580. <https://doi.org/10.1016/j.tcb.2005.09.005>
6. *Dorh N., Zhu1 Sh., Dhungana K.B., Pati R., Luo F.-T., Liu H., Tiwari A.* BODIPY-based fluorescent probes for sensing protein surface-hydrophobicity. // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5. – P. 18337. <https://doi.org/10.1038/srep18337>
7. *Oushiki D., Kojima H., Takahashi Y., Komatsu T., Terai T., Hanaoka K., Nishikawa M., Takakura Y., Nagano T.* Near-Infrared Fluorescence Probes for Enzymes Based on Binding Affinity Modulation of Squarylium Dye Scaffold. // *Analyt. Chem*. – 2012. – Vol. 84. – P. 4404–4410. <https://doi.org/10.1021/ac300061a>
8. *Maiti J., Biswasa S., Chaudhurib A., Chakraborty S., Chakraborty S., Das R.* Environment Sensitive Fluorescent Analogue of Biologically Active Oxazoles Differentially Recognizes Human Serum Albumin and Bovine Serum Albumin: Photophysical and Molecular Modeling Studies. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2017. – Vol. 175. – P. 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.12.032>
9. *Govor I.V., Tatarets A.L., Obukhova O.M., Terpetschnig E.A., Gellerman G., Patsenker L.D.* Tracing the conformational changes in BSA using FRET with environmentally-sensitive squaraine probes. // *Methods Appl. Fluoresc.* – 2016. – Vol. 4, N 2. – 024007. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/4/2/024007>

10. Brennan J.M., Hollingshead S.E., Wilker J.J., Liu J.C. Critical factors for the bulk adhesion of engineered elastomeric proteins. // R. Soc. Open. Sci. – 2018. – Vol. 5. – 171225. <https://dx.doi.org/10.6084/m9.figshare.c.4079948>
11. Das A., Mukhopadhyay Ch. Urea-Mediated Protein Denaturation: A Consensus View. // J. Phys. Chem. B – 2009. – Vol. 113. – P. 12816–12824. <https://dx.doi.org/10.1021/jp906350s>
12. Tatars A.L., Fedyunyayeva I.A., Dyubko T.S., Povrozin Ye.A., Doroshenko A.O., Terpetschnig E.A., Patsenker L.D. Synthesis of water-soluble, ring-substituted squaraine dyes and their evaluation as fluorescent probes and labels. // Anal. Chem. Acta. – 2006. – Vol. 570, N 2. – P. 214–223. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.019>
13. Volkova K.D., Kovalska V.B., Tatars A.L., Patsenker L.D., Kryvorotenko D.V., Yarmoluk S.M. Spectroscopic study of squaraines as protein-sensitive fluorescent dyes. // Dyes and Pigments. – 2007. – Vol. 72, N 3. – P. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.09.007>
14. Bannwarth W., Knorr R. Formation of carboxamides with N,N,N',N'-tetramethyl(succinimido)uronium tetrafluoroborate in aqueous / organic solvent systems. // Tetrahedron Lett. – 1991. – Vol. 32, N 9. – P. 1157–1160. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)92032-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)92032-X)
15. Knorr R., Trzeciak A., Bannwarth W. New coupling reagents in peptide chemistry. // Tetrahedron Lett. – 1989. – Vol. 30, N 15. – P. 1927–1930. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)99616-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)99616-3)
16. Lin Yu., Weissleder R., Tung Ch.-H. Novel near-infrared cyanine fluorochromes: synthesis, properties, and bioconjugation. // Bioconjugate Chem. – 2002. – Vol. 13, N 3. – P. 605–610. <https://doi.org/10.1021/bc0155723>
17. Parker C.A. Photoluminescence of solutions. // Elsevier, Amsterdam. – 1968, 544 p.
18. Mujumdar R.B., Ernst L.A., Mujumdar S.R., Lewis Ch.J., Waggoner A.S. Cyanine dye labeling reagents: sulfoindocyanine succinimidyl esters. // Bioconjugate Chem. – 1993. – Vol. 4. – P. 105–111. <https://doi.org/10.1021/bc00020a001>
19. Warren J.R., Gordon Ju.A. On the Refractive Indices of Aqueous Solutions of Urea. // Phys. Chem. – 1966. – Vol. 70. – P. 297–300. <https://doi.org/10.1021/j100873a507>
20. Mujumdar S.R., Mujumdar R.B., Grant Ch.M., Waggoner A.S. Cyanine-labeling reagents: Sulfoindocyanine succinimidyl esters. // Bioconjugate Chem. – 1996. – Vol. 7. – P. 356–365. <https://doi.org/10.1021/bc960021b>
21. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. Cyanines during the 1990s: A Review. // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100, N 6. – P. 1973–2012. <https://doi.org/10.1021/cr990402t>

Стаття надійшла до редакції 13.07.2018

**И. В. Говор<sup>1</sup>, Е. Н. Обухова<sup>1</sup>, А. Л. Татарец<sup>1</sup>, О. С. Колосова<sup>1</sup>,  
Л. Д. Паценкер<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ГНУ «НТК «Інститут монокристаллов» НАН України», пр. Науки 60, г. Харків, 61072, Україна; e-mail: altatars@ gmail.com

<sup>2</sup> Кафедра хімії, Факультет естественных наук, Ариельський університет, Ариель 40700, Ізраїль

## **ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В МОЛЕКУЛЕ АЛЬБУМИНА (BSA) НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СКВАРАИНОВОГО И ДИЦИАНОМЕТИЛЕН- СКВАРАИНОВОГО КРАСИТЕЛЕЙ**

Исследовано влияние конформационных изменений в молекуле бычьего сывороточно-го альбумина (BSA) на спектральные свойства сквараинового красителя *Sq1* при ковалентном и нековалентном связывании с BSA; дицианометиленового сквараинового красителя *Sq2* при нековалентном связывании с BSA, а так же возможность использования ферстеровского резонансного переноса энергии (FRET) между двумя красителями *Sq1* (донор) и *Sq2* (акцептор) для флуоресцентного мониторинга конформационных изменений в молекуле BSA. Конформационные изменения инициировали мочевиной в концентрации до 8 М. Краситель *Sq1* поглощает и флуоресцирует в водной среде при 635 нм и 645 нм, а краситель *Sq2* – соответственно, 654 нм и 670 нм. Установлено, что

ковалентное связывание красителей *Sq1* и *Sq2* с BSA, а также образование их комплексов с BSA приводят к длинноволновому сдвигу полос поглощения и флуоресценции, и увеличению квантового выхода флуоресценции. Разворачивание молекулы BSA уменьшает интенсивность флуоресценции комплекса красителя *Sq2* в три раза, а изменение интенсивности флуоресценции конъюгата *Sq1*-BSA составляет всего 20%. Эффективность переноса энергии (FRET) с красителя-донора *Sq1*, конъюгированного с BSA, на неконъюгированный акцептор *Sq2*, уменьшается при конформационных изменениях BSA значительно больше, приблизительно в 10 раз. Таким образом, метод FRET является наиболее чувствительным и может быть предложен для мониторинга конформационных изменений в молекулах BSA.

**Ключевые слова:** скварайновые красители, альбумин, конформация, флуоресценция, FRET

I. V. Hovor<sup>1</sup>, O. M. Obukhova<sup>1</sup>, A. L. Tatarsky<sup>1</sup>, O. S. Kolosova<sup>1</sup>,  
L. D. Patsenker<sup>2</sup>

State Scientific Institution «Institute for Single Crystals» of the National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauky Ave., Kharkiv, 61072, Ukraine;  
e-mail: altatarsky@gmail.com

<sup>2</sup> Department of Chemical Sciences, The Faculty of Natural Sciences, Ariel University, Ariel 40700, Israel

## THE IMPACT OF CONFORMATIONAL CHANGES IN ALBUMIN MOLECULE (BSA) ON THE SPECTRAL PROPERTIES OF SQUARAINE AND DICYANOMETHYLENE SQUARAINE DYES

The work was to develop a highly sensitive, fluorescence based method to monitor conformational changes in proteins. With this aim, the influence of unfolding of bovine serum albumin (BSA) molecules on the spectral properties of squaraine dye *Sq1* and dicyanomethylene squaraine dye *Sq2* was investigated. The conformational changes were initiated by urea in the concentration of up to 8 M. The following three intensity-based methods of using these dyes were evaluated: (i) dye *Sq1* was covalently bound to BSA; (ii) dye *Sq1* was noncovalently bound to BSA; and (iii) dye *Sq2* was noncovalently bound to BSA. The change in the fluorescence intensity of these dyes upon the BSA unfolding was measured. An additional, fourth method was based on the measurements of the change in the Förster Resonance Energy Transfer (FRET) between *Sq1* (donor) covalently bound to BSA and *Sq2* (acceptor) able to noncovalent binding with BSA. The change in the FRET was due to the BSA unfolding initiated by urea. The absorption and emission maxima measured in water were 635 / 645 nm for dye *Sq1* and 654 / 670 nm for *Sq2*. Addition of 7–8 M urea to aqueous solutions of dyes *Sq1* and *Sq2* increased their fluorescence intensities by factor of 1.5 and 2.3 while the quantum yield increased by factor of 1.8 and 1.9, respectively. The absorption intensity of *Sq1* in the presence of urea had a tendency to decrease while for *Sq2* it increased by factor of 1.3. The formation of complexes of dyes *Sq1* and *Sq2* with BSA as well as the covalent conjugation of *Sq1* with BSA caused the red-shift in the absorption and emission maxima and an increase in the quantum yields. Unfolding of BSA molecule resulted in a blue-shift of the absorption and emission bands and a 3-fold decrease in the fluorescence intensity of *Sq2*-BSA complex. Unfolding of protein in *Sq1*-BSA conjugate had almost no effect on the position and shape of the absorption and emission bands but decreased the fluorescence intensity by about 20%. At the same time, according to the fourth method the efficiency of FRET from *Sq1* conjugated with BSA, to non-conjugated *Sq2* exhibited much more pronounced decrease (~10 times) upon BSA unfolding. Thus, the FRET based approach was found to be more sensitive compared to the intensity based methods and therefore can

be proposed as the most sensitive technique for fluorescence monitoring of conformational changes in BSA.

**Keywords:** squaraine dyes, albumin, conformation, fluorescence, FRET

## REFERENCES

1. Lakowicz J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. – 3rd ed., Springer, 2006, 960 p.
2. Szöllösi J., Damjanovich S., Mátyus L. *Application of Fluorescence Resonance Energy Transfer in the Clinical Laboratory: Routine and Research*. Cytometry (Communications in Clinical Cytometry), 1998, vol. 34, pp. 159–179. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0320\(19980815\)34:4<159::AID-CYTO1>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0320(19980815)34:4<159::AID-CYTO1>3.0.CO;2-B)
3. Carrell R.W., Lomas D.A. *Conformational disease*. Lancet, 1997, vol. 350, pp. 134–138. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(97\)02073-4](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(97)02073-4)
4. Ellisdon A.M., Bottomley St.P. *The Role of Protein Misfolding in the Pathogenesis of Human Diseases*. Life, 2004, vol. 56, no 3, pp. 119–123. <https://doi.org/10.1080/15216540410001674003>
5. Carrell R.W. *Cell toxicity and conformational disease*. Trends in Cell Biology, 2005, vol. 15, no 11, pp. 574–580. <https://doi.org/10.1016/j.tcb.2005.09.005>
6. Dorh N., Zhu Sh., Dhungana K. B., Pati R., Luo F.-T., Liu H., Tiwari A. *BODIPY-based fluorescent probes for sensing protein surface-hydrophobicity*. Scientific Reports, 2015, vol. 5, 18337. <https://doi.org/10.1038/srep18337>
7. Oshiki D., Kojima H., Takahashi Y., Komatsu T., Terai T., Hanaoka K., Nishikawa M., Takakura Y., Nagano T. *Near-Infrared Fluorescence Probes for Enzymes Based on Binding Affinity Modulation of Squarylium Dye Scaffold*. Analyst. Chem., 2012, vol. 84, pp. 4404–4410. <https://doi.org/10.1021/ac300061a>
8. Maiti J., Biswasa S., Chaudhurib A., Chakraborty S., Chakraborty S., Das R. *Environment Sensitive Fluorescent Analogue of Biologically Active Oxazoles Differentially Recognizes Human Serum Albumin and Bovine Serum Albumin: Photophysical and Molecular Modeling Studies*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, vol. 175, pp. 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.12.032>
9. Govor I.V., Tatars A.L., Obukhova O.M., Terpetschnig E.A., Gellerman G., Patsenker L.D. *Tracing the conformational changes in BSA using FRET with environmentally-sensitive squaraine probes*. Methods Appl. Fluoresc., 2016, vol. 4, 024007. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/4/2/024007>
10. Brennan J.M., Hollingshead S.E., Wilker J.J., Liu J.C. *Critical factors for the bulk adhesion of engineered elastomeric proteins*. R. Soc. Open. Sci., 2018, vol. 5, 171225. <https://dx.doi.org/10.6084/m9.figshare.c.4079948>
11. Das A., Mukhopadhyay Ch. *Urea-Mediated Protein Denaturation: A Consensus View*. J. Phys. Chem. B, 2009, vol. 113, pp. 12816–12824. <https://dx.doi.org/10.1021/jp906350s>
12. Tatars A.L., Fedyunyayeva I.A., Dyubko T.S., Povrozin Ye.A., Doroshenko A.O., Terpetschnig E.A., Patsenker L.D. *Synthesis of water-soluble, ring-substituted squaraine dyes and their evaluation as fluorescent probes and labels*. Anal. Chim. Acta., 2006, vol. 570, no 2, pp. 214–223. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.019>
13. Volkova K.D., Kovalska V.B., Tatars A.L., Patsenker L.D., Kryvorotenko D.V., Yarmoluk S.M. *Spectroscopic study of squaraines as protein-sensitive fluorescent dyes*. Dyes and Pigments., 2007, vol. 72, no 3, pp. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.09.007>
14. Bannwarth W., Knorr R. *Formation of carboxamides with N,N,N',N'-tetramethyl(succinimido)uronium tetrafluoroborate in aqueous / organic solvent systems*. Tetrahedron Lett., 1991, Vol. 32, N 9, pp. 1157–1160. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)92032-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)92032-X)
15. Knorr R., Trzeciak A., Bannwarth W. *New coupling reagents in peptide chemistry*. Tetrahedron Lett., 1989, vol. 30, no 15, pp. 1927–1930. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)99616-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)99616-3)
16. Lin Yu., Weissleder R., Tung Ch.-H. *Novel near-infrared cyanine fluorochromes: synthesis, properties, and bioconjugation*. Bioconjugate Chem., 2002, vol. 13, no 3, pp. 605–610. <https://doi.org/10.1021/bc0155723>
17. Parker C.A., *Photoluminescence of solutions*. Elsevier, Amsterdam, 1968, 544 p.
18. Mujumdar R.B., Ernst L.A., Mujumdar S.R., Lewis Ch.J., Waggoner A.S. *Cyanine dye labeling reagents: sulfobenzocyanine succinimidyl esters*. Bioconjugate Chem., 1993, vol. 4, pp. 105–111. <https://doi.org/10.1021/bc00020a001>
19. Warren J.R., Gordon Ju.A. *On the Refractive Indices of Aqueous Solutions of Urea*. Phys. Chem., 1966, vol. 70, no 1, pp. 297–300. <https://doi.org/10.1021/j100873a507>
20. Mujumdar S.R., Mujumdar R.B., Grant Ch.M., Waggoner A.S. *Cyanine-labeling reagents: Sulfobenzocyanine succinimidyl esters*. Bioconjugate Chem., 1996, vol. 7, pp. 356–365. <https://doi.org/10.1021/bc960021b>
21. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K., Mishra B.K., Behera G.B. *Cyanines during the 1990s: A Review*. Chem. Rev., 2000, vol. 100, no 6, pp. 1973–2012. <https://doi.org/10.1021/cr990402t>

УДК: 543.4:535.6

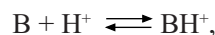
**А. Н. Чеботарёв, Е. М. Рахлицкая, Н. В. Чумак, Д. В. Снигур**Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net**ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ И ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ**

В данной работе методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации анилина, пиридина и октиламина в водно-этанольных и водно-ацетоновых средах при различных концентрациях органического растворителя в системе. Показано, что на характер и степень изменения электронодонорной способности исследуемых азотсодержащих органических оснований существенное влияние оказывает их природа и физико-химические свойства среды. Отмечено, что для анилина в водно-этанольных растворах при переходе от воды к органическому растворителю величина  $pK_a$  мало изменяется ( $\Delta pK_a = 0,9$ ), при этом для пиридина и октиламина такие изменения весьма существенны, а значения  $\Delta pK_a$  составляют 2,9 и 1,7 соответственно, что вероятно можно объяснить специфической сольватацией аминогруппы анилина этанолом. В случае водно-ацетоновых растворов поведение исследуемых АОО в целом подобно, а значения  $\Delta pK_a$  находятся в пределах 1,7-2,6.

**Ключевые слова:** анилин, пиридин, октиламин, потенциометрическое титрование, электронодонорные свойства.

Азотсодержащие органические основания (АОО) обладают ярко выраженными электронодонорными свойствами, проявляющимися в их основной природе, которые обусловлены наличием свободной электронной пары у атома азота. Алифатические амины являются достаточно сильными основаниями, легко присоединяющими протон. В свою очередь, ароматические и гетероциклические амины более слабые основания, чем алифатические. К тому же АОО обладают ярко выраженными токсическими свойствами [1].

Согласно теории Бренстеда-Лоури протолитические равновесия в растворах органических оснований (В) можно описать следующей схемой:



и охарактеризовать соответствующей константой ионизации ( $pK_a$ ). Для многих аминов величины  $pK_a$  определены только в водных или чистых неводных растворителях. Особый интерес представляет изучение изменения электронодонорной способности АОО в смешанных средах различной природы, т.к. для создания простых методов дифференцированного определения АОО необходимо оперировать значениями их  $pK_a$  в широком интервале температур и содержания органических растворителей, влияющих на их силовые показатели. Получение необходимых экспериментальных данных затрудняется, например, измерениями на уровне погрешности приборов, что ведет к сомнительной достоверности получаемых результатов. В таких случаях актуальной задачей становится создание математических моделей [2], описывающих изменение протолитических свойств



исследуемых азотсодержащих токсикантов при варьировании состава и характеристик растворителя [3, 4].

Нами были выбраны представители различных классов АОО: анилин, пиридин и октиламин как объекты исследования, в связи с их многотоннажным производством, широким применением в различных отраслях промышленности. Данная работа является продолжением опубликованных нами ранее исследований [5] в которой методом потенциометрического титрования определены термодинамические константы диссоциации анилина, пиридина и октиламина в водно-диметилформамидных и водно-диоксановых средах. Нами [5] построены математические модели, которые носят прогностический характер и адекватно описывают изменения величин  $pK_a$  при варьировании характеристик системы. На основании полученных моделей оценено влияние содержания органического растворителя и температуры системы на электродонорные свойства исследуемых АОО. Задачей настоящего исследования было определение  $pK_a$  некоторых азотсодержащих органических оснований (анилин, пиридин, октиламин) в водных, органических (этанол, ацетон) и водно-органических растворах методом потенциометрического титрования.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все исследуемые АОО предварительно перегоняли под вакуумом, а чистоту полученных фракций контролировали по показателю преломления. Для определения  $pK_a$  АОО в смешанных растворителях готовились серии 0,1М водно-органических растворов АОО с содержанием этанола или ацетона 25, 50, 75 об.%. Потенциометрическая установка, состоящая из иономера И-130 с электродной парой: стеклянный электрод ЭСЛ-43-07 и хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1, предварительно была откалибрована по фталатному и боратному буферным растворам. Затем в сухой стакан вносили 20 мл 0,01 М раствора АОО, опускали электроды и титровали 0,1 М раствором хлоридной кислоты порциями по 0,1 мл, а вблизи точки эквивалентности по 0,05 мл. После добавления титранта давали установиться равновесию и снимали показания прибора. Титрование продолжали до тех пор, пока не устанавливалось постоянное значение рН. Величины  $pK_a$  рассчитывали согласно рекомендациям авторов [6].

Величину диэлектрической проницаемости исследуемых водно-органических растворов при соответствующей температуре рассчитывали по уравнению Зильберштейна:

$$\varepsilon' = \frac{V}{100} \varepsilon_1 + \frac{100 - V}{100} \varepsilon_2,$$

где  $\varepsilon'$  – диэлектрическая проницаемость раствора,  $V$  и  $\varepsilon_1$  – объем и диэлектрическая проницаемость органического растворителя,  $100 - V$  и  $\varepsilon_2$  – объем и диэлектрическая проницаемость воды. Использовали величины диэлектрической проницаемости для воды (81), этанола (26) и ацетона (20), взятые из руководства [7].

В связи с неодинаковой шкалой кислотности для водных и неводных растворов вводили соответствующую поправку, учитывающую состав водно-органической

системы [8]. Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже «ч.д.а.». Полученные результаты обрабатывали методами математической статистики.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами изучены кислотно-основные свойства АОО в водно-этанольных и водно-ацетоновых растворах при варьировании содержания органического растворителя в системе. Методом потенциометрического титрования определены значения соответствующих констант ионизации (таблица).

Таблица

Константы ионизации азотсодержащих органических оснований  
в водно-этанольных и водно-ацетоновых растворах

C <sub>орг</sub> *	Этанол-вода			Ацетон-вода		
	Анилин	Пиридин	Октиламин	Анилин	Пиридин	Октиламин
0	4,82±0,04	5,04±0,02	10,62±0,02	4,82±0,04	5,04±0,02	10,62±0,02
25	4,64±0,02	5,00±0,03	10,54±0,04	4,46±0,01	4,90±0,02	10,50±0,01
50	4,42±0,01	4,50±0,01	9,94±0,01	4,06±0,02	4,62±0,01	10,26±0,01
75	4,35±0,01	4,16±0,04	9,84±0,01	3,47±0,03	3,62±0,04	10,00±0,03
100**	3,92±0,02	2,97±0,01	8,93±0,01	3,09±0,01	2,45±0,02	8,63±0,01

\* Содержание органического растворителя, об. %;

\*\* Для этанола – 96%.

Определенные нами величины  $pK_a$  АОО в водных растворах удовлетворительно согласуются литературными данными [6], что указывает на правильность используемого подхода. Как видно из таблицы, приведенные значения  $pK_a$  АОО в водно-органических средах закономерно изменяются в зависимости от содержания (%) органического растворителя. Согласно приведенным в таблице данным, можно говорить, что с повышением содержания органического растворителя уменьшаются значения  $pK_a$ .

Для изучения влияния природы и физико-химических особенностей среды на кислотно-основные свойства АОО нами построены графические зависимости  $pK_a$  от обратной величины диэлектрической проницаемости смешанных растворителей (рисунок).

Зависимость величины  $pK_a$  АОО от  $1/\epsilon$  в водно-этанольных (рисунок а) и водно-ацетоновых (рисунок б) растворах стремится к линейной ( $R 0,96 \div 0,98$ ), что согласуется с теорией Измайлова [9]. Линейная зависимость свидетельствует о том, что изменение соотношения компонентов смешанного растворителя и, как следствие, в целом диэлектрической проницаемости среды не приводит к существенному изменению сольватационных характеристик относительно исследуемых АОО независимо от их природы. Следует отметить, что для анилина в водно-этанольных растворах при переходе от воды к органическому растворителю

величина  $pK_a$  мало изменяется ( $\Delta pK_a=0,9$ ), при этом для пиридина и октиламина такие изменения весьма существенны, а значения  $\Delta pK_a$  составляют 2,9 и 1,7 соответственно. Вероятно, это можно объяснить специфической сольватацией [3] аминогруппы анилина этанолом. В случае водно-ацетоновых растворов (рисунок б) поведение всех исследуемых АОО в целом подобно, а значения  $\Delta pK_a$  находятся в пределах 1,7-2,6.

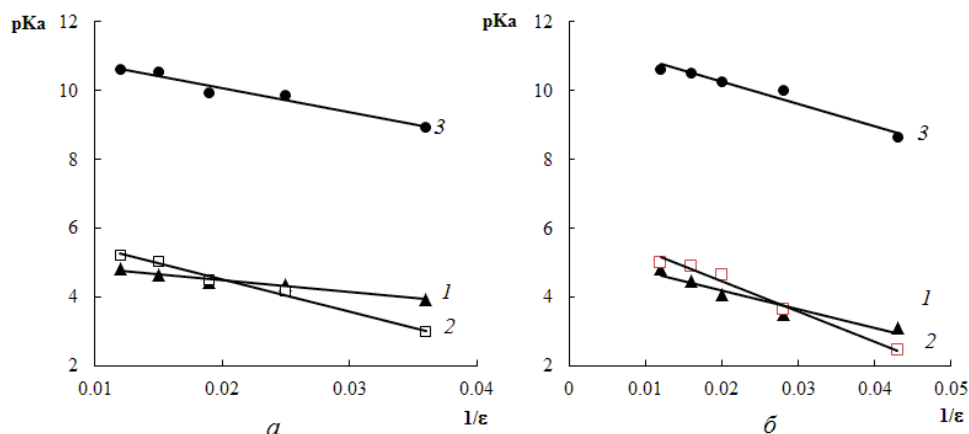


Рисунок. Зависимость  $pK_a$  анилина (1), пиридина (2) и октиламина (3) от обратной величины диэлектрической проницаемости в водно-этанольных (а) и водно-ацетоновых (б) растворах.

Таким образом, методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации анилина, пиридина и октиламина в водно-этанольных и водно-ацетоновых средах при различных концентрациях органического растворителя в системе. Показано, что на характер и степень изменения электродонорной способности исследуемых азотсодержащих органических оснований существенное влияние оказывает их природа и физико-химические свойства среды. Показано, что для анилина в водно-этанольных растворах при переходе от воды к органическому растворителю величина  $pK_a$  мало изменяется ( $\Delta pK_a = 0,9$ ), при этом для пиридина и октиламина такие изменения весьма существенны, а значения  $\Delta pK_a$  составляют 2,9 и 1,7 соответственно, что вероятно можно объяснить спецификой сольватации аминогруппы анилина этанолом. В случае водно-ацетоновых растворов (рисунок б) поведение исследуемых АОО в целом подобно, а значения  $\Delta pK_a$  находятся в пределах 1,7-2,6.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабад Л.М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде. – М.: Медицина, 1973. – 367 с.
2. Солтис М.М., Загордонський В.П. Математичне моделювання у хімії та хімічній технології. – Л.: Вид. ЛНУ ім. І.Франка, 2011. – 327с.
3. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
4. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.

5. *Chebotařov A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Kachan S.V., Chernyi O.S.* The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media // Вісник ОНУ. Хімія. – 2012. – Т. 17, №3. – С. 29-36.
6. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. – М.: Химия, 1964. – 178 с.
7. *Hansen C.M.* Solubility Parameters: a user's handbook. – CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. – P. 521.
8. *Irving H.M., Rossotti H.S.* The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents // J. Chem. Soc. – 1954. – P. 2904-2910. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9540002904>
9. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. – Х.: Изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 326 с.

Стаття надійшла до редакції 26.06.2018

**О. М. Чеботарьов, О. М. Рахлицька, Н. В. Чумак, Д. В. Снігур**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; email: alexch@ukr.net

## **ЕЛЕКТРОНОДОНОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРОГЕНВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ ОСНОВ У ВОДНО- ЕТАНОЛЬНИХ І ВОДНО-АЦЕТОНОВИХ РОЗЧИНАХ**

У даній роботі методом потенціометричного титрування визначено константи дисоціації ( $pK_a$ ) ряду нітрогеновмісних органічних основ різної природи (аніліну, піридину і октиламину) в водно-етанольних і водно-ацетонових середовищах при різних концентраціях (0-100 об. %) органічного розчинника в хімічній системі. Встановлено, що значення  $pK_a$  нітрогеновмісних органічних основ у водно-органічних середовищах закономірно зменшуються при збільшенні вмісту органічного розчинника (етанолу або ацетону) в системі. Показано, що на характер і ступінь зміни електронодонорної здатності досліджуваних нітрогеновмісних органічних основ істотно впливає їх природа (аліфатичні, ароматичні, гетероциклічні) і фізико-хімічні властивості середовища. Відзначено, що для аніліну в водно-етанольних розчинах при переході від води до органічного розчинника величина  $pK_a$  мало змінюється ( $\Delta pK_a = 0,9$ ), при цьому для піридину і октиламину такі зміни досить істотні, а значення  $\Delta pK_a$  становлять 2,9 і 1,7 відповідно, що ймовірно можна пояснити специфічною сольватацією аміногрупи аніліну етанолом. У разі водно-ацетонових розчинів поведінка досліджуваних нітрогеновмісних органічних основ в цілому подібна, а відповідні значення  $\Delta pK_a$  знаходяться в межах 1,7-2,6. Встановлено, що залежність величин  $pK_a$  нітрогеновмісних органічних основ від оберненої величини діелектричної проникності водно-етанольних і водно-ацетонових розчинів прагне до лінійної, що узгоджується з теорією Ізмайлова. Таким чином можна зробити висновок, що зміна співвідношення компонентів змішаного водно-етанольного (водно-ацетонового) розчинника і, як наслідок, в цілому діелектричної проникності хімічної системи не призводить до істотної зміни сольватаційних характеристик водно-органічного середовища щодо досліджуваних нітрогеновмісних органічних основ.

**Ключеві слова:** анілін, піридин, октиламін, потенціометричне титрування, електронодонорні властивості.

A. N. Chebotarev, E. M. Rakhlytskaya, N. V. Chumak, D. V. Snigur

Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,  
Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net

## THE ELECTRON DONATING PROPERTIES OF NITROGEN-CONTAINING ORGANIC BASES IN WATER-ETHANOL AND WATER-ACETONE SOLUTIONS

In this paper, the dissociation constants ( $pK_a$ ) of some nitrogen-containing organic bases (aniline, pyridine and octylamine) in water-ethanol and water-acetone media at various concentrations of organic solvent in the system has been determined by the potentiometric titration method. It was established that the value of  $pK_a$  of nitrogen-containing organic bases in aqueous-organic media naturally decreases with increasing content of organic solvent in the system. It was shown that their nature (aliphatic, aromatic, heterocyclic) and the physico-chemical properties of the medium are significantly influenced by the nature and degree of change in the electron donor ability of the nitrogen-containing organic bases studied. It was noted that for aniline in water-ethanol solutions in the transition from water to an organic solvent, the value of  $pK_a$  does not change much ( $\Delta pK_a = 0,9$ ), while for pyridine and octylamine these changes are significant, and the values of  $\Delta pK_a$  are 2,9 and 1,7, respectively, which can be explained by the specific solvation of the aniline amino group with ethanol. In the case of water-acetone solutions, the behavior of the nitrogen-containing organic bases was studied generally similar, and the values of  $\Delta pK_a$  are within the range of 1,7-2,6. It was established that the dependence of the values of  $pK_a$  of nitrogen-containing organic bases on the inverse of the dielectric constant of water-ethanol and water-acetone solutions tends to be linear, consistent with Izmailov's theory. Thus, we can conclude that the change in the ratio of the mixed solvent components and, as a result, in general, dielectric permeability of the medium does not lead to a significant change in the solvation characteristics of the nitrogen-containing organic bases studied.

**Keywords:** aniline, pyridine, octylamine, potentiometric titration, electron-donating properties.

## REFERENCES

1. Shabad L.M. *O tsirkulyatsii kantserogenov v okruzhayushchey srede* [On the circulation of carcinogens in the environment]. Moskva, 1973, 367 p. (in Russian)
2. Soltys M.M., Zakordons'kyj V.P. *Matematychni modeljuvannja u himii ta himichnij tehnologii* [Mathematical modeling in chemistry and chemical engineering]. L'viv, 2011, 327 p. (in Ukrainian)
3. Kreshkov A.P. *Analiticheskaja himija nevodnyh rastvorov* [Analytical chemistry of non-aqueous solutions]. Moscow, 1982, 256 p. (in Russian)
4. Fialkov Ju.A. *Rastvoritel' kak sredstvo upravlenija himicheskim processom* [Solvent as a means to control a chemical process]. Saint Petersburg, 1990, 240 p. (in Russian)
5. Chebotaryov A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Kachan S.V., Chernyi O.S. *The electron donating properties of nitrogen-containing organic bases in mixed media*. Visnyk ONU. Chemistry, 2012, vol. 17, no 3, pp. 29-36.
6. Albert A., Sargent E. *Ionization constants of acids and bases*. New York, 1962, 178 p. (in Russian)
7. Hansen C.M. *Solubility Parameters: a user's handbook*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007, 521 p.
8. Irving H.M., Rossotti H.S. *The calculation of formation curves of metal complexes from pH titration curves in mixed solvents*. J. Chem. Soc., 1954, pp. 2904-2910. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9540002904>
9. Mchedlov-Petrosjan N.O. *Differencirovanie sily organicheskikh kislot v istinnyh i organizovannyh rastvorah* [Differentiation of the strength of organic acids in true and organized solutions]. Har'kov, 2004, 326 p. (in Russian)

УДК 541.49+546.814

**О. Е. Марцинко<sup>1</sup>, О. А. Чебаненко<sup>1</sup>, І. Й. Сейфулліна<sup>1</sup>, В. В. Дьяконенко<sup>2</sup>,  
С. В. Шишкіна<sup>2,3</sup>, Ю. Р. Кім<sup>1</sup>, М. І. Громова<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська 2,  
Одеса, 65082, Україна<sup>2</sup>Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України,  
пр. Науки 60, 61001, Харків, Україна<sup>3</sup>Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, 61072,  
Харків, Україна

### РІЗНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ГЕРМАНІЮ(IV) З МИГДАЛЬНОЮ, ГАЛОВОЮ КИСЛОТАМИ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ АМІНАМИ

Розроблено оптимальні методики синтезу у водному розчині координаційних сполук германію(IV) з мигдальною ( $H_2Mand$ ), галовою ( $H_2Gal$ ) кислотами та 1,10-фенантроліном (phen), 2,2'-біпіридином (bipy). Показано, що утворюються моноядерні різнолігандні комплекси складу  $[Ge(Mand)_2(phen)] \cdot 2H_2O$  (1),  $[Ge(Mand)_2(bipy)] \cdot H_2O$  (2),  $[Ge(H_2Gal)_2(phen)]$  (3),  $[Ge(H_2Gal)_2(bipy)]$  (4). В результаті рентгеноструктурного аналізу встановлено, що 3 (CCDC 1862035; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) являє собою різнолігандний комплекс з викривленим октаедричним поліедром германію, що утворений чотирма атомами кисню двох молекул галової кислоти та двома атомами нітрогену 1,10-фенантроліну.

**Ключові слова:** германій, мигдальна кислота, галова кислота, координаційні сполуки, 1,10-фенантролін, 2,2'-біпіридин.

Протягом останніх років на кафедрі загальної хімії та полімерів ОНУ імені І.І. Мечникова активно вивчаються різнометальні та різнолігандні координаційні сполуки германію(IV) з аліфатичними гідроксикарбоновими кислотами (винною, яблучною, лимонною, ксиларовою) та гетероароматичними амінами (1,10-фенантроліном, 2,2'-біпіридином) [1-5].

Найменш вивченими є комплекси германію(IV) з карбоновими кислотами, що містять ароматичні фрагменти, а саме гідроксибензойною і гідроксизаміщеними фенілкарбоновими кислотами.

Гідроксибензойні кислоти досить широко розповсюджені в природі: дубильні речовини, лігнін, деякі глікозиди - це далеко не повний перелік природних речовин, побудованих на їх основі. Такі сполуки, як саліцилова, ванілінова, бузкова і галова кислоти виявлені практично у всіх покритонасінних рослин. Гідроксибензойні кислоти - антисептики, входять до складу паст, присипок і розчинів для лікування шкірних захворювань. Їх застосовують також як консерванти деяких харчових продуктів, напівпродуктів у синтезі барвників і фунгіцидів.

З огляду на те, що комплексоутворення германію(IV) з наведеними карбоновими кислотами, що містять ароматичні фрагменти, та гетероциклічними амінами не вивчалось, була сформульована мета роботи: розробити методики та одержати різнолігандні координаційні сполуки германію(IV) з мигдальною (гідроксифенілоцтовою), галовою (3,4,5-тригідроксибензойною) кислотами та 1,10-фенантроліном, 2,2'-біпіридином, визначити їх склад, будову та властивості.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості вихідних речовин для синтезу координаційних сполук використовували реактиви фірми Sigma-Aldrich:  $\text{GeO}_2$ , RS-мигдальна кислота ( $\text{H}_2\text{Mand}$ ), галова кислота ( $\text{H}_4\text{Gal}$ ), 1,10-фенантролін (phen) та 2,2'-біпіридин (bipy, Fluka).

**Синтез  $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1),  $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (2).** На першому етапі синтезу отримували водний розчин комплексу Ge(IV) з мигдальною кислотою: наважки  $\text{GeO}_2$  (0.5 ммоль, 0.0523 г) і  $\text{H}_2\text{Mand}$  (1 ммоль, 0.152 г) вносили в 250 мл гарячої води. Суміш нагрівали (80-90°C) при постійному перемішуванні до повного розчинення реагентів, а потім прозорий розчин упарювали на водяній бані до об'єму 20 мл і охолоджували. На другому етапі до приготовленого розчину додали 10 мл 95%-го етанольного розчину, що містив 0.5 ммоль (0.09 г) phen (1) або 0.5 ммоль (0.078 г) bipy (2). Осади, що утворювались, відокремлювали на фільтрі Шотта, промивали водно-спиртовим розчином і висушували до постійної маси при кімнатній температурі. Вихід продуктів ~ 70% від теоретичного.

**Синтез  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})(\text{phen})]$  (3),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})(\text{bipy})]$  (4).** Суміш наважок  $\text{GeO}_2$  (1 ммоль, 0.1046 г),  $\text{H}_4\text{Gal}$  (2 ммоль, 0.376 г) і phen (1 ммоль, 0.18 г) або bipy (1 ммоль, 0.156 г) розчиняли в 500 мл води при нагріванні та упарювали до об'єму 20 мл. При охолодженні розчинів до кімнатної температури утворювались осади 3 і 4 жовтого кольору. Їх відокремлювали на фільтрі Шотта, промивали водою та сушили при кімнатній температурі. Далі проводили перекристалізацію отриманих сполук. В якості розчинника використовували диметилформамід, а в ролі висольюючого агенту – ацетонітрил. В результаті перекристалізації для комплексу 3 отримано придатні для рентгеноструктурного аналізу монокристали.

*Елементний аналіз.* Вміст германію визначали пірокатехіновим методом після попереднього розкладу комплексів кип'ятінням на протязі години в 20%-вому розчині нітратної кислоти [6], нітрогену – по Дюма [7].

Для  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ge}$  (1) знайдено (%): Ge 13.02, N 4.99; розраховано (%): Ge 12.33, N 4.76;

для  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7\text{Ge}$  (2) знайдено (%): Ge 14.00, N 5.25; розраховано (%): Ge 13.28, N 5.12;

для  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ge}$  (3) знайдено (%): Ge 12.75, N 4.70; розраховано (%): Ge 12.32, N 4.75;

для  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ge}$  (4) знайдено (%): Ge 13.00, N 4.85; розраховано (%): Ge 12.85, N 4.96.

*Термоаналітичні криві* (ДТА, ДТГ, ТГ) отримували на дериватографі Q-1500 Д системи Паулік-Паулік-Ердей. Швидкість нагрівання зразків - 10 град/хв., наважка зразку - 150 мг, еталон - прожарений оксид алюмінію, платиновий тигель, атмосфера статична повітряна, інтервал температур 20-1000°C.

*ІЧ спектри* поглинання (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) комплексів і лігандів в вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer.

*Рентгеноструктурний аналіз.* Кристали  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ge}$  (3) ( $M = 589,00$  г / моль) моноклінні, просторова група  $C2/c$ ,  $a = 29.684$  (4) Å,  $b = 10.047$  (2) Å,  $c = 10,941$  (2) Å,  $\beta = 96.35$  (2) °,  $V = 3243$  (1) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu$  ( $\text{MoK}_\alpha$ ) = 0.993  $\text{mm}^{-1}$ ,  $D_{\text{обч}} = 1.206$  г/см<sup>3</sup>.

Параметри елементарної комірки й інтенсивності відбиттів виміряно на дифрактометрі «Xcalibur-3» ( $\text{MoK}_\alpha$  випромінювання, CCD-детектор, графітовий

монохроматор,  $\omega$ -сканування) при 293К. Виміряно 7959 відбиттів, з них 2813 незалежних ( $R_{\text{int}} = 0.170$ ), які було використано у всіх розрахунках. Остаточні показники  $R_1 = 0.097$  (для 1697 відбиттів з  $I > 2\sigma(I)$ ) та  $wR_2 = 0.276$  (для всіх даних).

Структуру розшифровано прямим методом в комплексі програм SHELXTL [8, 9]. Положення атомів водню виявлено з різницевого синтезу електронної густини й уточнено за моделлю «вершника» з  $U_{\text{ізо}} = nU_{\text{екв}}$  негідрогенового атому, який пов'язаний з даним гідрогеновим ( $n=1.5$  для гідроксильних груп і  $n=1.2$  для інших атомів водню). Структури уточнено по  $F^2$  повноматричним МНК в анізотропному наближенні для негідрогенових атомів. Координати атомів, а також повні таблиці з довжинами зв'язків та валентними кутами депоновано в Кембриджський банк структурних даних (CCDC 1862035; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В результаті елементного аналізу виявлено, що в комплексах реалізується мольне співвідношення германій : мигдальна (галова) кислота : 1,10-фенантролін (2,2-біпіридин) = 1:2:1.

Термогравіметричне дослідження координаційних сполук **1**, **2** показало, що комплекси є кристалогідратами. Терморозклад обох сполук є подібним: в температурному інтервалі 70-230 °С (для **1**) та 80-240 °С (для **2**) спостерігається ендотермічний ефект з максимумом при 100 °С та 90 °С, відповідно (рис. 1). Цей ефект супроводжується зменшенням маси на 3,3% для комплексу **1** та 6,1% для **2**, що відповідає одній та двом молекулам кристалізаційної води, відповідно.

Далі, при більш високій температурі 240-390 °С спостерігається екзоэффект з максимумом при 340 °С. На цьому етапі відбувається видалення молекули phen (для **1**) та віру (для **2**), що за розрахунками по кривій ТГ складає 28.8% та 30.5% для **1** і **2**.

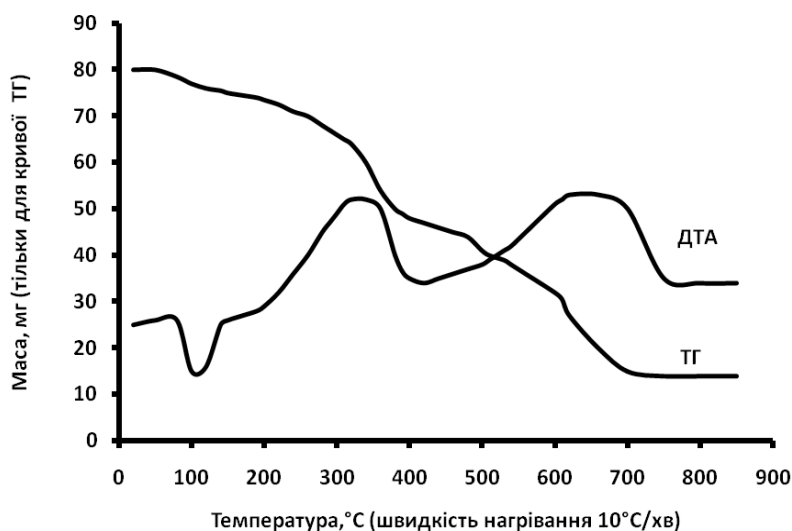


Рис. 1. Термогравіграма комплексу  $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**)



Відмінністю терморозкладу комплексів з галовою кислотою **3** і **4** є відсутність низькотемпературних ендоефектів (табл. 1). Для комплексу **3** відзначено два послідовних екзоэффекти в інтервалі 260-520 °С, а для **4** – один екзоэффект при 340-520 °С, в результаті яких видаляються молекули phen та bipy (табл. 1).

На термогравіграмах **1-4** присутній один високотемпературний екзоэффект (600-700°С), при якому відбувається окисна термодеструкція сполук. На підставі розрахунку убутку маси по термогравіметричній кривій при 800 °С встановлено, що кінцевим продуктом терморозкладу **1-4** є діоксид германію.

Таблиця 1

Результати дослідження термічної стійкості комплексів **3, 4**

№	Характер та температурі інтервали процесів				
	Термодеструкція			Залишок (800°С)	
	$t_{\max}$ (ДТА), °С	$\Delta m$ (ТГ), %	процес	$m$ (ТГ), %	$m$ (P**), %
3	260-400 (310↑*) 400-520 (450↑)	30.50	- phen	17.75	17.76
	520-750 (650↑)				
4	340-520 (480↑) 520-700 (660↑)	27.60 53.90	- bipy	18.50	18.51

\*↑ – екзотермічний ефект, \*\*P – розраховане значення.

При аналізі ІЧ-спектрів відзначено, що в спектрі мигдальної кислоти валентним коливанням карбоксильної групи відповідає інтенсивна смуга поглинання при 1716  $\text{cm}^{-1}$ , коливанням ароматичного кільця – 1587  $\text{cm}^{-1}$ , валентним коливанням С-О зв'язку – 1453  $\text{cm}^{-1}$ , а слабким деформаційним коливанням С-ОН зв'язків – 1497  $\text{cm}^{-1}$ .

Про зв'язок карбоксильної групи кислоти з германієм в комплексах **1, 2** свідчить зникнення смуги  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1716 \text{ cm}^{-1}$  та поява смуги  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1702 \text{ cm}^{-1}$  та  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1433 \text{ cm}^{-1}$  для **1** (рис. 2а),  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1701 \text{ cm}^{-1}$  та  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1451 \text{ cm}^{-1}$  для **2** (рис. 2б), а також  $\nu(\text{C}-\text{O})$  алкоголятного типу при  $\sim 1065 \text{ cm}^{-1}$  [10, 11]. Наведені факти свідчать про зв'язування карбоксильної та гідроксильної груп ліганду з германієм, що підтверджується наявністю в ІЧ-спектрах синтезованих сполук смуг валентних коливань зв'язку Ge-O = 696  $\text{cm}^{-1}$  для **1** та 702  $\text{cm}^{-1}$  для **2**. Про наявність в молекулах сполук **1, 2** кристалізаційної води вказує інтенсивна широка смуга в їх ІЧ-спектрах при 3420 (**1**) і 3400 (**2**)  $\text{cm}^{-1}$ , відповідальна за валентні коливання молекул  $\text{H}_2\text{O}$  і груп OH.

В спектрі галової кислоти відмічені смуги валентних коливань OH-групи в області 3496-3285  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1703 \text{ cm}^{-1}$ , смуга 1646  $\text{cm}^{-1}$ , характерна для ароматичних кислот Ar-COOH з водневими зв'язками, смуги валентних коливань  $\text{C}=\text{C}$  ароматичного кільця, спряженого з фенілом (1617, 1542  $\text{cm}^{-1}$  – пульсаційні коливання скелету), а також деформаційних коливань  $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$  при 1386, 1338 і 1276  $\text{cm}^{-1}$ .

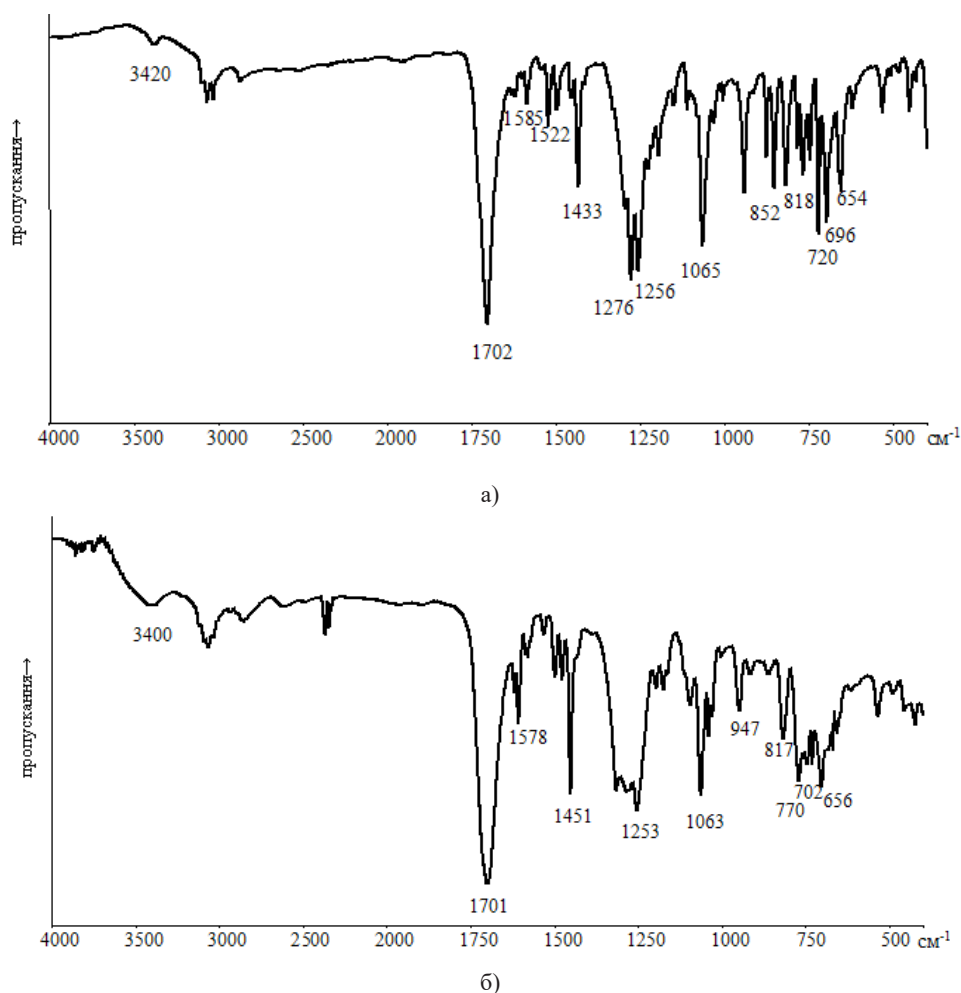


Рис. 2. ІЧ-спектр комплексу 1 (а) та 2 (б)

В результаті аналізу ІЧ-спектрів комплексів **3** та **4** відзначена їх аналогія. Існування в молекулі комплексів зв'язаних груп ОН однозначно визначається присутністю в їх ІЧ-спектрах широкої смуги при 3060 см<sup>-1</sup>, а також смуги валентних коливань зв'язку Ge-O при 718 (для **3**) та 728 см<sup>-1</sup> (для **4**). Координація феноксільних атомів оксигену супроводжується також низькочастотним зсувом смуги деформаційних коливань C<sub>фен</sub>-O-H з 1276 см<sup>-1</sup> в вільній кислоті до 1221 і 1228 см<sup>-1</sup>, відповідно, в комплексах **3**, **4** [12, 13]. Карбоксильні групи кислоти є вільними, вони, ймовірно, включені в систему водневих зв'язків, про що свідчить невеликий зсув ν(C=O) з 1703 до 1693 см<sup>-1</sup>.

Відомо, що для ароматичних молекул характерні: C-C скелетні валентні коливання 1300-1600 см<sup>-1</sup>, C-H площинні деформаційні 1000-1500 см<sup>-1</sup>, C-H неплщин-

ні деформаційні 700-1200  $\text{cm}^{-1}$ , C-C площинні скелетні деформаційні <700  $\text{cm}^{-1}$  [14]. Наявність даних смуг в ІЧ-спектрах нових комплексів **1-4** підтверджує присутність в їх складі 1,10-фенантроліну та 2,2'-біпіридину. На координацію цих молекул до германію вказує поява в ІЧ-спектрах синтезованих сполук смуг валентних коливань зв'язку Ge-N = 654 (**1**), 656 (**2**) при 644 (**3**) та 655  $\text{cm}^{-1}$  (**4**).

За даними рентгеноструктурного аналізу встановлено, що комплекс **3** в кристалі знаходиться в спеціальному положенні відносно осі симетрії 2-го порядку. Координаційний поліедр атому Ge – викривлений октаедр, утворений за рахунок чотирьох атомів кисню галової кислоти та двох атомів нітрогену молекули фенантроліну (рис. 3).

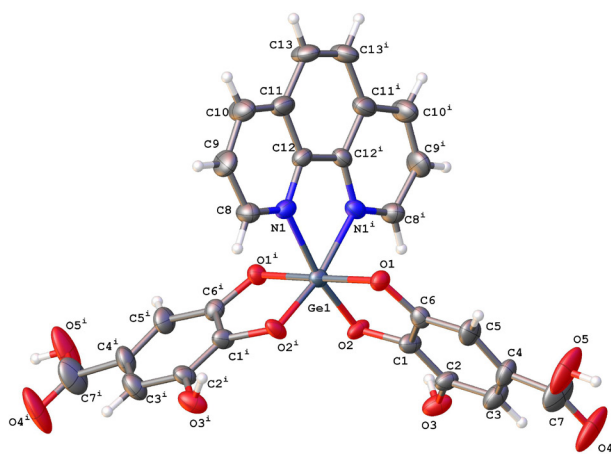


Рис. 3. Молекулярна структура сполуки **3**

Довжини зв'язків Ge-O знаходяться в інтервалі 1.849(6)÷1.879(4) Å та є дещо коротшими, ніж довжина зв'язку Ge-N1 2.066(7) Å. Валентні кути O-Ge-O, O-Ge-N та N-Ge-N знаходяться в інтервалі 78.2(4)÷91.9(2) ° (табл. 2).

Таблиця 2

Вибрані довжини зв'язків (Å) і валентні кути (°) для комплексу **3** (1-x,+y,1/2-z)

Зв'язок	Довжина, Å	Кут	Значення, °
Ge1-O1 <sup>1</sup>	1.879(4)	O1-Ge1-N1	88.6(2)
Ge1-O1	1.879(4)	O1 <sup>1</sup> -Ge1-N1	90.9(2)
Ge1-O2 <sup>1</sup>	1.850(6)	O2 <sup>1</sup> -Ge1-O1	91.8(2)
Ge1-O2	1.849(6)	O2-Ge1-O1 <sup>1</sup>	91.9(2)
Ge1-N1	2.066(7)	O2-Ge1-O1	88.6(2)
		O2-Ge1-N1 <sup>1</sup>	90.9(3)
		N1-Ge1-N1 <sup>1</sup>	78.2(4)

В кристалі комплексу **3** молекули пов'язані між собою за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків  $O3-H3...O1'$  ( $x,1-y,-1/2+z$ ) (відстань  $O...H$  1.94 Å, кут  $O-H...O$  171.8°),  $O5-H5A...O4'$  ( $3/2+x,1/2-y,1-z$ ) (відстань  $O...H$  1.82 Å, кут  $O-H...O$  171.8°), в результаті чого утворюється тривимірна сітка. Варто відзначити, що в кристалі між молекулами вздовж кристалографічної осі  $c$  утворюються порожнини об'ємом 1084.76 Å<sup>3</sup>, що складає 33% від розмірів елементарної комірки (рис. 4).

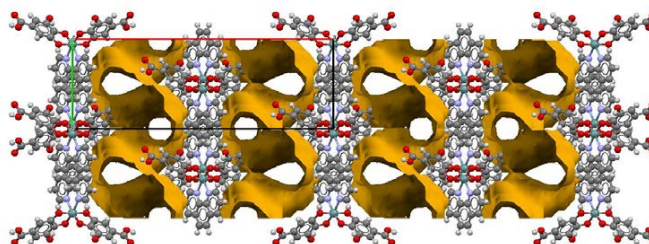


Рис. 4. Порожнини в кристалах **3** (вид уздовж кристалографічної осі  $c$ )

Таким чином, на підставі сукупності результатів елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії та РСА, з урахуванням характерного для Ge(IV) координаційного числа 6 для синтезованих комплексів запропоновані схеми будови (рис. 5).

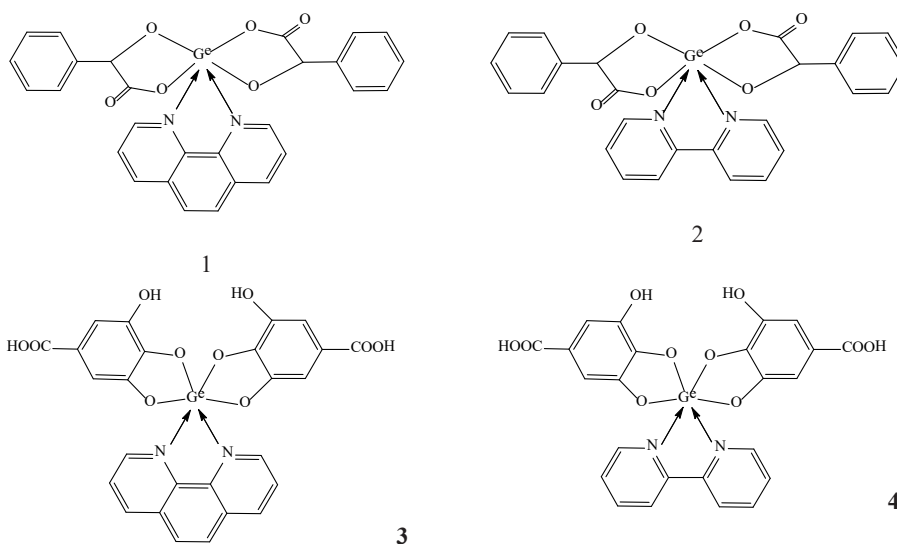


Рис. 5. Схеми будови комплексів **1-4** (без урахування молекул кристалізаційної води)

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S.* Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) (Hbipy)<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O and [CuCl(bipy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O // Chem. J. Moldova. – 2016. – Vol. 11, N 2. – P. 52-57. [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)
2. *Марцино Е.Э., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В., Афанасенко Э.В.* Синтез, молекулярная и кристаллическая структура комплекса на основе тартратогерманатного(IV) аниона и катиона трисбипиридинжелеза(II) // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 1. – С. 6-15. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124544](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124544)
3. *Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V.* Structure of bis(citrate)germanates with different types of cations: (Hphen)<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O, [CuCl(phen)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O, where H<sub>4</sub>Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline // J. Struct. Chem. – 2017. – Vol. 58, N 3. – P. 532-538. <http://dx.doi.org/10.1134/S0022476617030143>
4. *Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V.* Synthesis, Thermal Stability, and Structure of Dis(citrate)germanates: [Co(Phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O, [Fe(Phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O (H<sub>4</sub>Cit = Citric Acid, Phen = 1,10-Phenanthroline) // Rus. J. Coord. Chem. – 2017. – Vol. 43, N 8. – P. 505-511. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328417080061>
5. *Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afnasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S.* Synthesis, structure and investigation of germanium(IV) and copper(II) complexes with malic acid and 1,10'-phenanthroline // Chem. J. Moldova. – 2017. – Vol. 12, N 2. – P. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.369>
6. *Назаренко В. А.* Аналитическая химия германия. – Москва: Наука, 1973. – 262 с.
7. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – Москва: Химия, 1975. – 224 с.
8. *Sheldrick G.M.* Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. C. – 2015. – Vol. 71. – P. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
9. *Sheldrick G.M.* SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Cryst. A. – 2015. – Vol. 71. – P. 3-8. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314026370>
10. *Григорьев А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85 с.
11. *Сейфуллина И.И., Марцино Е.Э.* Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.
12. *Krishnan K., Plane R.A.* Raman and infrared spectra of *o*-phenanthroline and its complexes with Zn(II) and Hg(II) // Spectrochimica Acta. – 1969. – Vol. 25A. – P. 831.
13. *Гусев А.Н., Топилова З.М., Мешкова С.Б. и др.* Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка с азотетинновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 7-10.
14. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. – М: Изд. МГУ, 2012. – 54 с.

Стаття надійшла до редакції 28.07.2018

**Е. Э. Марцинко<sup>1</sup>, Е. А. Чебаненко<sup>1</sup>, І. І. Сейфулліна<sup>1</sup>, В. В. Дьяконенко<sup>2</sup>,  
С. В. Шишкіна<sup>2,3</sup>, Ю. Р. Ким<sup>1</sup>, М. І. Громова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2,  
Одесса, 65082, Украина

<sup>2</sup>Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов» Национальной  
академии наук, пр. Науки 60, 61001, Харьков, Украина

<sup>3</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, 61072,  
Харьков, Украина

## **РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕРМАНИЯ(IV) С МИНДАЛЬНОЙ, ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТАМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧНЫМИ АМИНАМИ**

Разработаны оптимальные методики синтеза в водном растворе координационных соединений германия(IV) с миндальной (H<sub>2</sub>Mand), галловой (H<sub>4</sub>Gal) кислотами и 1,10-фенантролином (phen), 2,2'-бипиридином (bipy). Показано, что образуются моноядерные разнолигандные комплексы состава [Ge(Mand)<sub>2</sub>(phen)]·2H<sub>2</sub>O (**1**), [Ge(Mand)<sub>2</sub>(bipy)]·H<sub>2</sub>O (**2**), [Ge(H<sub>2</sub>Gal)<sub>2</sub>(phen)] (**3**), [Ge(H<sub>2</sub>Gal)<sub>2</sub>(bipy)] (**4**). В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что **3** (CCDC 1862035; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) представляет собой разнолигандный комплекс с искаженным октаэдрическим полиэдром германия, образованным четырьмя атомами кислорода двух молекул галловой кислоты и двумя атомами азота 1,10-фенантролина.

**Ключевые слова:** германий, миндальная кислота, галловая кислота, координационные соединения, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин.

**Е. Е. Martsinko<sup>1</sup>, Е. А. Chebanenko<sup>1</sup>, І. І. Seifullina<sup>1</sup>, V. V. Dyakonenko<sup>2</sup>,  
S. V. Shishkina<sup>2,3</sup>, J. R. Kim<sup>1</sup>, M. I. Gromova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup>SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine, Nauki Ave  
60, Kharkov, 61001, Ukraine

<sup>3</sup>V.N. Karazin Kharkov National University, 4 Svobody sq., Kharkov 61077, Ukraine

## **DIFFERENT-LIGAND COMPLEXES OF GERMANIUM(IV) WITH MANDELIC, GALLIC ACIDS AND HETEROCYCLIC AMINES**

Optimal synthesis methods of germanium(IV) coordination compounds with mandelic (H<sub>2</sub>Mand), gallic (H<sub>4</sub>Gal) acids and 1,10-phenantroline (phen), 2,2'-bipyridine (bipy) in water solution were developed. Their composition was established. Thermogravimetric analysis of coordination compounds with mandelic acid **1**, **2** showed that complexes are crystallohydrates. Thermal destruction of both compounds is similar: the endothermic effect with the maximum at 100 °C and 90 °C is observed in the temperature range 70-230 °C (for **1**) and 80-240 °C (for **2**) respectively. This effect is followed by the weight loss about 3,3% for **1** and 6,1% for **2**, which corresponds to one and two water molecules. The difference in thermal destruction of **3** and **4** (with gallic acid) is absence of low-temperature endo-thermic effects. Two consequent exothermic effects in the interval 260-520 °C are observed for **3** (for **4** - one exothermic effect at 340-520 °C), during which phen and bipy molecules were eliminated. During the X-Ray analytics there was established that **3** (CCDC 1862035; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) is different-ligand complex with distorted octahedral polyhedron, which is formed with four oxygen atoms of two molecules of gallic acid and two nitrogen atoms of 1,10-phenantroline.

In the crystal **3** molecules are bonded between each other through hydrogen bonds and form three-dimensional net. In crystal *c* emptiness between molecules with the volume 1084.76 Å<sup>3</sup> (which is 33% from the total unit cell volume) is formed along the crystallographic axis. In this article it is shown that mononuclear different-ligand complexes with octahedral coordination polyhedron of germanium [Ge(Mand)<sub>2</sub>(phen)]·2H<sub>2</sub>O (**1**), [Ge(Mand)<sub>2</sub>(bipy)]·H<sub>2</sub>O (**2**), [Ge(H<sub>2</sub>Gal)<sub>2</sub>(phen)] (**3**), [Ge(H<sub>2</sub>Gal)<sub>2</sub>(bipy)] (**4**) were formed. Their structures were suggested.

**Keywords:** germanium, mandelic acid, gallic acid, coordination compounds, 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine.

## REFERENCES

1. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) (Hbipy)<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O and [CuCl(bipy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O*. Chem. J. Moldova., 2016, vol. 11, no 2, pp. 52-57. [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)
2. Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Afanasenko E.V. *Synthesis, Molecular and Crystalline Structure of the Tartratogermanate(IV) Anion- and Trisbipyridineiron Cation(II)-Based Complex*. Visn. Odes. Nac. Univ., Him., 2018, vol. 23, no 1, pp. 6-15. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124544](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124544)
3. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *structure of bis(citrate)germanates with different types of cations: (hphen)<sub>2</sub>[ge(hcit)<sub>2</sub>]·3h<sub>2</sub>o, [cucl(phen)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[ge(hcit)<sub>2</sub>]·6h<sub>2</sub>o, where h<sub>2</sub>cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline*. J. Struct. Chem., 2017, vol. 58, no 3, pp. 532-538. <http://dx.doi.org/10.1134/s0022476617030143>
4. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *Synthesis, Thermal Stability, and Structure of Dis(citrate)germanates: [Co(Phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O, [Fe(Phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>Cit = Citric Acid, Phen = 1,10-Phenanthroline)*. Rus. J. Coord. Chem., 2017, vol. 43, no 8, pp. 505-511. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328417080061>
5. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis, structure and investigation of germanium(IV) and copper(II) complexes with malic acid and 1,10'-phenanthroline*. Chem. J. Moldova, 2017, vol. 12, no 2, pp. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.369>
6. Nazarenko V. A. *Analiticheskaya himiya germaniya*. Moskva, Nauka, 1973, 262 p. (in Russian)
7. Klimova V.A. *Osnovnyie mikrometody analiza organicheskikh soedineniy*. Moskva, Himiya, 1975, 224 p. (in Russian)
8. Sheldrick G.M. *Crystal structure refinement with SHELXL*. Acta Cryst. C., 2015, vol. 71, pp. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
9. Sheldrick G.M. *SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination*. Acta Cryst. A., 2015, vol. 71, pp. 3-8. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314026370>
10. Grigor'ev A.I. *Vvedenie v kolebatel'nyu spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij*. Moscow, Nauka, 1977, 85 p. (in Russian)
11. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyie soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
12. Krishnan K., Plane R.A. *Raman and infrared spectra of o-phenanthroline and its complexes with Zn(II) and Hg(II)*. Spectrochimica Acta, 1969, vol. 25A, pp. 831.
13. Gusev A.N., Topilova Z.M., Meshkova S.B. i dr. *Sintez i lyuminescentnyie 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.
14. Tarasevich B.N. *IK spektryi osnovnyih klassov organicheskikh soedineniy*. Moscow, MGU, 2012, 54 p. (in Russian)

## 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 (кегель 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 РУКОПISУ. 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. Резюме друкується на окремому аркуші паперу та включає: назву статті, прізвища та ініціали авторів, назву та адресу наукової установи, e-mail, слово «Резюме» або «Summary», текст резюме та 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 аббревіатури 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; графи, 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 підписунокних підписів.

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



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 посилатися 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, і 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. Андреев А.Д.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) с 1-нафтиламин-8-сульфоокислотой 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 platinumized titanium dioxide // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 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.Л., 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. *Скорород 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.  
doi: 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 resursoberegayushchie 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.

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

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.

**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.

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.

**Опис патенту:**

Palkin M.V., et al. Sposob orientirovaniia po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoi golovkoi samonavedeniia [The way to orient on the roll of aircraft with optical homing head]. Patent RF, no. 2280590, 2006.

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 англійський блок інформації про статтю, який завантажується на англійський 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 з іншого. 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).

Згідно додатку до Наказу МОН України № 1021 від 07.10.2015 р. науковий журнал «Вісник Одеського національного університету. Хімія» входить до Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора та кандидата наук.

Статті приймаються до друку після попереднього рецензування.

Редколегія має право редагувати текст статей, рисунків та підписів до них, погоджуючи відредагований варіант з Хімія».

Рукописи статей, що прийняті до публікування авторам, не повертаються.

Макет В.Г. Вітвицька

Підписано до друку 25.09.2018 р. Формат 70×108/16.  
Ум. друк. арк. 11,8. Тираж 100 прим. Зам. № 1795.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
Свідоцтво 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