

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 8

Том 85
серпень
2019

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Фізична хімія

- РЯБОКІНЬ О.Л., БОЙЧУК О.В., ПЕРШИНА К.Д. Виявлення механічних пошкоджень первинних Zn–MnO₂ хімічних джерел струму спектроскопією електрохімічного імпедансу 59
- БРЕЙ В.В., МИЛІН А.М. Окиснення спиртів на церій-оксидному каталізаторі: кореляція між енергією активації реакції і хімічним зсувом δ (R¹³COH) 66

Неорганічна хімія

- ЧЕРНІЙ В.Я., ДОВБІЙ Я.М., ЧЕРВІНЕЦЬ Р., ТРЕТЯКОВА І.М. Кристалічна будова і таутомерія у розчинах алкіламіно- β -кетоенолів 73
- ЖЕЛЕЗНОВА Л.І., СЛЮСАРЧУК Л.І., ІВАХА Н.Б., КУЛЕШОВ С.В., ТРУНОВА О.К. Синтез та дослідження ацетилацетонатного гетероядерного комплексу Nd(III) та Ni(II) як прекурсорів для отримання складнооксидних структур 83

Органічна хімія

- ШУМЕЙКО О.Є., КОСТРИКІН М.Л., КАПІТАНОВ І.В., СЕРДЮК І.О., БУРАКОВ М.І., ПОПОВ А.Ф. Синтез функціоналізованих оксимними групами ПАР на основі імідазолу, піридину і алкіламіну 94

Інформація. Хроніка

- Науково-дослідному інституту хімії Харківського університету імені В.Н. Каразіна – 90 років 106
- Рецензія на монографію В.Г. Камчатного "Науково-освітній доробок професора І.П. Осипова (1855–1918) в галузі хімії" 111

Содержание

Физическая химия

- РЯБОКОНЬ О.Л., БОЙЧУК А.В., ПЕРШИНА Е.Д. Обнаружение механических повреждений первичных Zn–MnO₂ химических источников тока спектроскопией электрохимического импеданса 77
- БРЕЙ В.В., МЫЛИН А.Н. Окисление спиртов на церий-оксидном катализаторе: корреляция между энергией активации реакции и химическим сдвигом δ (R¹³COH) 66

Неорганическая химия

ЧЕРНИЙ В.Я., ДОВБИЙ Я.М., ЧЕРВИНЕЦ Р., ТРЕТЬЯКОВА И.Н. Кристаллическое строение и таутомерия в растворах алкиламино- β -кетоенолов 73

ЖЕЛЕЗНОВА Л.И., СЛЮСАРЧУК Л.И., ИВАХА Н.Б., КУЛЕШОВ С.В., ТРУНОВА Е.К. Синтез и исследование ацетилацетонатного гетероядерного комплекса Nd(III) и Ni(II) как прекурсора для получения сложнооксидных структур 83

Органическая химия

ШУМЕЙКО А.Е., КОСТРИКИН М.Л., КАПИТАНОВ И.В., СЕРДЮК А.А., БУРАКОВ Н.И., ПОПОВ А.Ф. Синтез функционализированных оксимными группами ПАВ на основе имидазола, пиридина и алкиламинов 94

Информация.Хроника

Научно-исследовательскому институту химии Харьковского университета имени В.Н.Каразина – 90 лет 106

Рецензия на монографию В.Г.Камчатного "Научно-образовательный вклад профессора И.П.Осипова (1855–1918) в химию" 111

Contents

Physical Chemistry

RIABOKIN O.L., BOICHUK O.V., PERSHINA K.D. Assessment of mechanical damages in the primary Zn–MnO₂ batteries by electrochemical impedance spectroscopy 59

BREY V.V., MYLIN A.M. Oxidation of alcohols over cerium-oxide catalyst: correlation between the activation energy of the reaction and the chemical shift δ (R¹³COH) 66

Inorganic Chemistry

CHERNII V.Ya., DOVBII Ya.M., CZERWIENIEC R., TRETYAKOVA I.M. Crystal structure and tautomerism of alkylamino- β -ketoenols in solutions 73

ZHELEZNOVA L.I., SLIUSARCHUK L.I., IVAKHA N.B., KULESHOV S.V., TRUNOVA O.K. Synthesis and study of the heteronuclear acetylacetonate Nd(III) and Ni(II) complex as a precursor for obtaining complex as a precursor for obtaining complex oxide structures 83

Organic Chemistry

SHUMEIKO A.E., KOSTRIKIN M.L., KAPITANOV I.V., SERDYUK A.A., BURAKOV N.I., POPOV A.F. Synthesis of functionalized by an oxime group surfactants on the basis of imidazole, pyridine and alkylamines. 94

Information. News Items

Research Institute of Chemistry V.N. Karazin Kharkiv National University – 90 years 106

Review of the V.G. Kamchatnyi monograph "Scientific and educational contribution of a professor I.P. Osipov (1855–1918) in chemistry" 111

O.L.Riabokin¹, O.V.Boichuk², K.D.Pershina^{1,2*}**ASSESSMENT OF MECHANICAL DAMAGES IN THE PRIMARY Zn–MnO₂ BATTERIES BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY**¹ *Inter-Agency Department of Electrochemical Energy Systems of National Academy of Sciences of Ukraine.*² *V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine**e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua

The mechanically destroyed elementary primary Zn–MnO₂ batteries were studied using electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy and elemental analysis of the surface. It has been experimentally proved that the change of the average capacity of the destroyed elements in time is a function of not only the geometry of the surface, but also its component composition. During study the correlation of the photomicrographic images of the electrodes surface with three-dimensional contour diagrams in coordinates: changing of capacitance means value, dispersion of capacitance and frequency was found.

Keywords: primary batteries, electrodes, mechanical destruction, impedance spectroscopy, capacitance dispersion.

INTRODUCTION. Today the modern methods of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) are widely used for measuring and investigation interphase and bulk electrochemical properties of materials and devices based on them [1]. The most well-known method is the construction of equivalent electrochemical circuits with the corresponding set of elements that simulate the behavior of components of the electrochemical system (electrodes, interphase interactions of the electrode and electrolyte, ion diffusion, etc.). But disputes over the interpretation of the elements of these chains, especially of the constant phase element (CPE), are continued [2–6]. It is well known, that a perfectly polarized electrode is an electrode without any RedOx reactions on the surface. According to impedance theory such electrodes are modeled by the element of capacitance [3–6]. The formation of the perfectly polarized electrode is possible only

on the geometrically and atomically homogeneous surfaces such as liquid mercury or single crystals (monocrystal) electrodes. The surface of polycrystalline solids is never completely homogeneous on an atomic level — as a result, energy heterogeneities along the surface are formed. Such lack of homogeneity is reason of the formation of kinks, dislocations, and on a much larger scale corrugation, scratches, pits, grooves, etc. This makes the surface "disordered" from a geometric point of view, so it has two types of geometric irregularities: on the atomic level and level, that is much bigger than 10 nm [7]. Superficial disorders and roughness are interrelated because the mechanically rough surface has a large number of dislocations. Therefore, on polycrystalline solid electrodes (even on smooth ones) the impedance is not purely capacitive. This is connected with such effect as the double electric layer frequency dependent capacitance formation

named as "frequency capacitance dispersion", or simply — a "capacitance dispersion", which depends on the geometry of the surface and its roughness. Thus, the total impedance of the electrode is the sum of the real and complex functions of the resistive and capacitive elements formed in the volume of the solution and on the electrode/electrolyte interphase, respectively, the interfacial capacity become a frequency dependent. Assuming a certain geometry of the electrodes (porous [3–5] or fractal [6]), the CPE element is often used to calculate this capacity. However, according to [7] these calculations were to give inflated results which can not be used for interpreting the actually existing relationship between roughness and the capacitance dispersion. The second physicochemical explanation for the occurrence of the capacitance dispersion is the formation of a double electric layer (DEL) at the electrode/electrolyte boundary with the atomic inhomogeneities due to the specific adsorption of ions. The presence of such adsorption causes the distribution of the activation energy during kinetic processes on the electrode surface [8–10]. The relatively narrow distribution of the activation energy causes a wide distribution of reaction speed constants (or time constants), because they are connected by the exponential relationship. This relationship gives a more pronounced frequency dependence of capacitance [11]. This dependence with combination of Kirgoff's laws makes possible to use the principles of commutation [12–14] for calculation of the impedance spectra of batteries electrodes after changing surface geometry (mechanical destruction). So the purpose of the current study is to obtain regularities between the changing of the capacitance in time, the frequency capacitance dispersion and the degree of mechanical destruction of the electrodes of the primary current sources.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. We chose the new commercial alkaline zinc–manganese batteries 6LR61, with a voltage of 9.0 V as the samples under investiga-

tion. Such elements consist of the six primary current sources, which are connected in series by a sequential circuit. Each primary current source has the form of the square tablet and consists of a cathode — the mixtures of MnO_2 (pyrolusite) with graphite (95 %) impregnated with an alkaline electrolyte (mixtures of KOH and NH_4Cl) and an anode — the powder metal zinc (fig. 1).

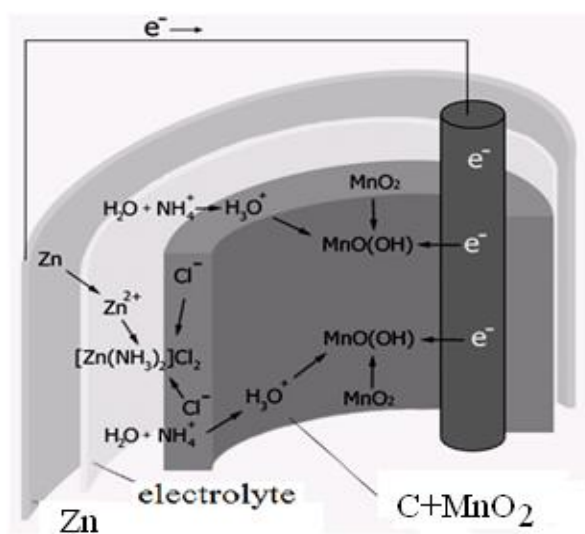


Fig. 1. Scheme of the elementary element.

According to the design of the elementary battery, the cathode with a current collector (graphite) is inside of the tablet, and the anode is on its surface. Therefore, the level of mechanical destruction should change not only the electrochemical characteristics of a single source, but also the chemical composition of the surface. Thus, the nine-volt batteries are a good system for investigating the effect of mechanical damage on the electrochemical and chemical properties of these energy sources. Mechanical impact on elements with varying degrees of depth and area was made by force using a scalpel. Electrochemical impedance spectra were measured in two electrode cells on an electrochemical module Autolab-30 PGSTAT302N Metrohm Autolab, with FRA (Frequency Response Analyzer) installed in the range of 10^{-3} – 10^6 Hz. Wrecking

electrodes were further impregnated with 1M aqueous solution KCl to ensure good contact during measurements. Control of the FRA module was carried out using the program Autolab 4.9 at an amplitude perturbation signal of ± 5 mV with further processing of the obtained results in the package Zview 2.0. Calculations of the capacity dispersion were performed using impedance spectra in Bode coordinates based on the Zview 2.0 software package, using the formulas:

$$C(\omega) = ([Z(\omega) - Z(\omega \rightarrow \infty)]/\omega), \quad (1)$$

where $C(\omega)$ – dispersion of capacitance; $Z(\omega)$ – impedance data on preset frequency; $Z(\omega \rightarrow \infty)$ – impedance data on high frequency.

$$C = \frac{1}{Z'2\pi f}, \quad (2)$$

C – capacitance data on fixed frequency; Z' – data of real part of impedance; f – frequency.

Photomicrographic images and chemical composition of the surface were obtained by a scanning electron microscope (TESCAN VEGA 3) with Bruker Company software, which is used for determination the local chemical composition and building a “map” of distribution of chemical elements on the electrodes surface. The degree of the surface destruction of the element was calculated by the ratio of the visual area of the destroyed surface (S_d) to the total surface area (S_T):

$$\alpha_d = \frac{S_d}{S_T} \times 100 \%. \quad (3)$$

During comparison of the impedance spectra of elements with different degrees of destruction with their chemical composition and surface photomicrographs were determined that the radii of the semicircles of the spectra correlate with the degree of surface destruction (fig. 2, 3). It was found that the values of the capacitances calculated according to equation 2 are a function of the radius of the semicircle of the impedance spectra (table 1).

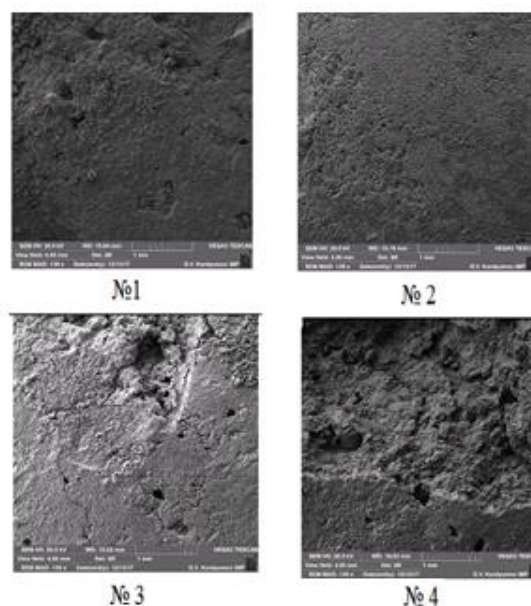


Fig. 2. SEM images of the elements surface.

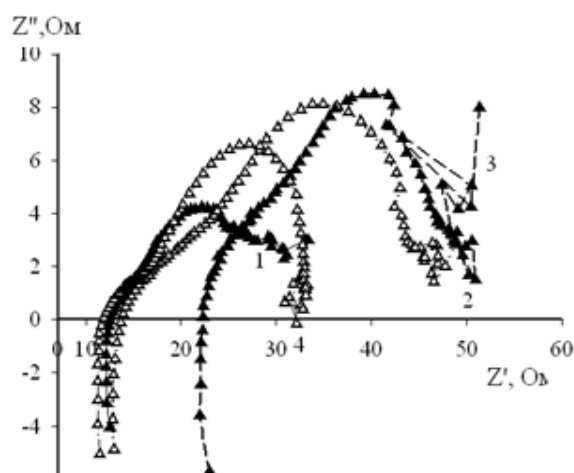


Fig. 3. EIS of the elements in the Nyquist plots, numeration of samples according fig. 2.

Increasing of the capacitance and the degree of the element destruction has an antitabate character.

The capacitance of samples is increased in following way: № 2 > № 1 > № 4 > № 3, and the degree of destruction is decreased in similar way: № 3 > №. 4 > № 1 > № 2. Thus, a decreasing of the value of the capacitance is correlated with an increasing of the degree of destruction of the

Table 1

The degree destruction and the calculated capacitance of the elementary elements

Sample	α_d , %	C, F
1	5	$1.34 \cdot 10^{-5}$
2	7	$1.28 \cdot 10^{-5}$
3	25	$7.46 \cdot 10^{-6}$
4	85	$9.94 \cdot 10^{-6}$

electrode surface. The subsequent studies of the chemical composition of the surface found that the mechanical destruction of the electrodes leads to a change in the Zn : Mn ratio, which had changed the value of the capacitance (table 2). The maximum value of the capacitance is reached at the ratio Zn: Mn = 2:1 and accorded with the minimum destruction of the electrode surface. The minimum capacity is observed in sample № 3, which has the maximum concentration of Manganese on the surface (Zn: Mn = 1:3) and the maximum degree of destruction (fig. 2). That is, the destruction of the electrode surface leads to a change in the ratio of Zinc and Manganese. With strong volume destruction of the sample, the number of Manganese increases significantly. But the anode surface destruction

Table 2

Chemical composition of the samples surface, mas. %

Sample	[Zn]	[Mn]	[C]	Zn:Mn
1	45.29 ±0.01	21.32 ±0.03	33.39 ±0.01	2:1
2	26.66 ±0.01	42.96 ±0.03	30.37 ±0.01	1:2
3	17.46 ±0.01	46.92 ±0.03	35.62 ±0.01	1:3
4	60.76 ±0.01	16.40 ±0.03	22.84 ±0.03	4:1

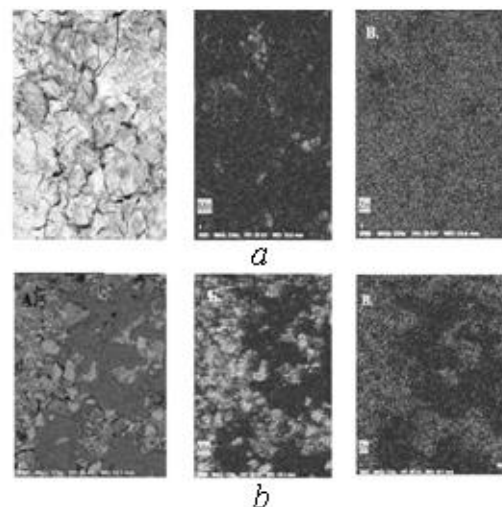


Fig. 4. SEM images and components “map” of the samples: minimum (a) and maximum (b) of the surface and volume destruction.

has influence, which comparable with volume destruction (sample № 4) (table 1, 2, fig. 4). So, the capacitance is a function not only of the geometry of the surface, but also of its components composition. This gives grounds for its further use as a test parameter for the assessment of the state of art and the degree of destruction of the batteries. It is possible to use a capacitance's dispersion as a second test parameter to account for a certain electrode surface geometry for increasing the self-descriptiveness of the analysis [3–5]. Moreover, the using of only this testing function leads to high errors gaining, which allows it to use only for qualitative evaluation of the electrode surface [7]. Based on the exponential relationship between the impedance value and frequency — dependent capacitance:

$$Z_w = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}, \quad (4)$$

Y_0 — frequency-dependent factor; n — level of frequency dependence. With $n \rightarrow \infty$, the frequency dependence is increased. So, such dependence gives reason to use imaginary part of impedance as a concentrated parameter. It is means, that it is possible to consider the changes in

the AC wavelength from the moment of its occurrence to a certain point in time as function of the impedance of the system in the assign frequency range. Then, based on Kirchhoff's circuit laws, the dependence between changing of the capacitance, current and voltage will be looking as:

$$\frac{du_C}{dt} = \frac{1}{C} (-i_2 + i_1 + J) = \frac{1}{C(-\frac{u_C}{R_2} + i_2 + J)}. \quad (5)$$

To solve this equation at different time intervals we suggesting to use Duhamel's integrals:

for the interval $0 < t < t_1$:

$$u_C(t) = \int_0^t ae^{-a(t-\tau)}u_1(\tau)d\tau; \quad (6)$$

for the interval $t_1 < t < t_2$:

$$u_C(t) = \int_0^{t_1} ae^{-a(t-\tau)}u_1(\tau)d\tau + \Delta u_1 \frac{1}{R} (1 - e^{-a(t-t_1)}) + \int_{t_1}^t ae^{-a(t-\tau)}u_2(\tau)d\tau; \quad (7)$$

for the interval $t > t_2$:

$$u_C(t) = \int_0^{t_1} ae^{-a(t-\tau)}u_1(\tau)d\tau + \Delta u_1 \frac{1}{R} (1 - e^{-a(t-t_1)}) + \int_{t_1}^{t_2} ae^{-a(t-\tau)}u_2(\tau)d\tau - \Delta u_2 \frac{1}{R(ae^{-a(t-t_2)})}. \quad (8)$$

So, if impedance spectra of samples separate into three frequency zones, which satisfied for such mathematical conditions, it has been obtained an integral picture of the sample. Moreover it can be possible to register the surface changes of the destroyed electrodes using this method. For obtaining EIS images the capacitance value and capacitance dispersions calculated in the three frequency ranges: 10^{-3} – 10^1 Hz, 10^2 – 10^4 Hz and 10^4 – 10^6 Hz, after that, the obtained value was used for building contour diagrams in coordinates: capacitance means value, dispersion of capacitance and frequency. So, the obtained picture gives the ability to trace the layer-by-layer change of the electrical parameters of the research objects and to establish the inter-

nal structure of the electrode/electrolyte boundary. That is, according to existing ideas [15], such dependence falls under the signs of a tomogram. Also, the comparison of the obtained diagrams with photomicrographs showed the correlation between them. The general appearance of the obtained diagrams repeated the contours of surface damage (fig. 5). It is fixed a presence of sections with local concentrated deviations from the total distribution of capacity in the specific frequency range in the case of deep damage of the samples on the obtained diagrams.

Moreover, the ratio of the capacitance values (C_0) and the dispersion of the capacitance

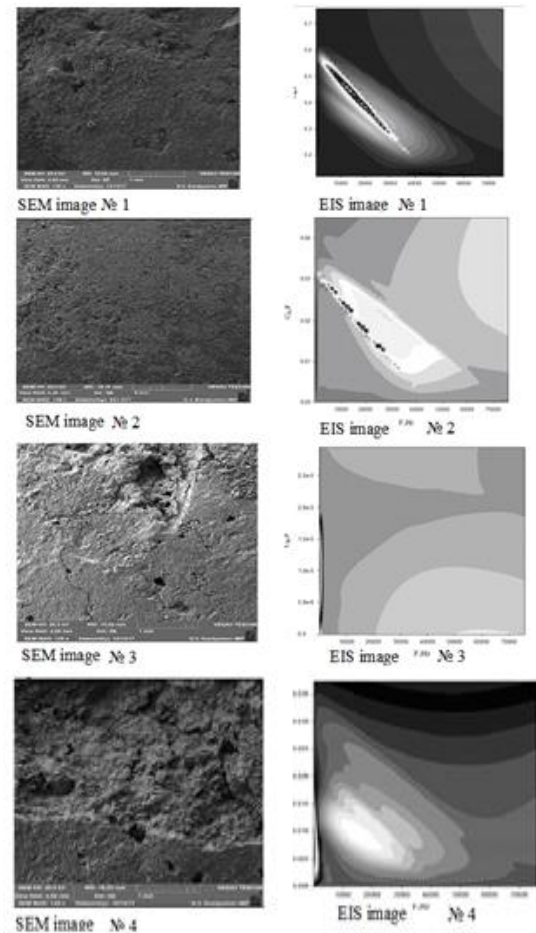


Fig. 5. Photomicrographs of samples surfaces (SEM images) and integral diagrams of capacitance changes on their surface (EIS images).

ce (C_d) are correlated with the component composition of the surface of the destroyed samples (table 2, fig. 4, 5). Thus, these diagrams can be used to estimate the type of damage to the electrodes of chemical current sources.

CONCLUSIONS. The results of the current study show that the changes in the capacitance and dispersion of capacitance of destroyed primary Zn–MnO₂ batteries in wide frequency range is a function not only of the geometry of the surface, but also of its chemical composition of the surface. The using of the second frequency-dependent value (dispersion of the capacitance) as a concentrated parameter allowed the application of the principles of the electric current commutation to register the layer-by-layer changes of the destroyed electrodes and obtained a visual picture of the quantitative and qualitative changes of the destroyed samples. The images gained through calculation of the impedance spectra have a strong correlation with SEM images.

ACKNOWLEDGEMENTS. The authors would like to thank National Academy of Sciences of Ukraine for grant and technical assistance.

ВИЯВЛЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ПОШКОДЖЕНЬ ПЕРВИННИХ Zn–MnO₂ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ СПЕКТРОСКОПІЄЮ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІМПЕДАНСУ

О.Л. Рябокін¹, О.В. Бойчук², К.Д. Першина^{1,2*}

¹ Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 38-А, Київ, 03142, Україна

² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна.
*e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua

Результати проведених досліджень показали, що зміна середньої ємності зруйнованих електродів хімічних джерел струму в часі є функцією не тільки геометрії поверхні, а й її компонентного складу. Максимальне значення середньої

ємності досягається при співвідношенні Zn:Mn = 2:1 та мінімальній зруйнованості поверхні електрода. Мінімальна ємність має максимальну концентрацію марганцю на поверхні (Zn:Mn = 1:3) та максимальний ступінь зруйнованості. Тобто руйнування поверхні електродів приводить до зміни співвідношення цинку та марганцю. При сильному руйнуванні поверхні кількість марганцю значно зростає. Використання другої частотно-залежної величини (дисперсії ємності) в якості зосередженого параметру дозволило застосування принципів комутації електричного струму для реєстрації пошарової зміни ємносних характеристик зруйнованих електродів та отримання наочної картини кількісних та якісних змін, що відбуваються в результаті руйнування. Загальний вигляд отриманих діаграм відтворював контури пошкоджень поверхні. У разі глибоких пошкоджень на діаграмах спостерігається наявність ділянок з концентрованими відхиленнями від загального розподілу в часі показників ємності. Отже, отримана картина дає можливість відстежувати пошарові зміни електричних параметрів об'єктів дослідження та встановлювати внутрішню структуру межі електрода/електроліту. Тобто, згідно з існуючими ідеями, і така залежність підпадає під ознаки томограми. Також порівняння оброблених діаграм з мікрофотографіями показало кореляцію між ними. Загальна характеристика отриманих діаграм повторила контури поверхневого пошкодження. На одержаних діаграмах також фіксується наявність секцій з локальними концентрованими відхиленнями від загального розподілу ємності у конкретному діапазоні частот у разі глибокого пошкодження зразків.

К л ю ч о в і с л о в а: первинні хімічні джерела струму, електроди, механічне руйнування, спектроскопія імпедансу, дисперсія ємності.

ОБНАРУЖЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ПОВРЕЖДЕНИЙ ПЕРВИЧНЫХ Zn–MnO₂ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА СПЕКТРОСКОПИЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

О.Л.Рябокін¹, А.В.Бойчук², Е.Д.Першина²

¹ Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 38-А, Киев, 03142, Украина

² Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
*e-mail: Perschina@ionc.kiev.ua

Проведено исследование механически поврежденных электродов первичных химических источников тока с использованием спектроскопии электрохимического импеданса, сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа поверхности. Экспериментально доказано, что изменение средней емкости разрушенных электродов во времени является функцией не только геометрии поверхности, но и ее компонентного состава. Найдена корреляция между микрофотографиями поверхности и тройными контурными диаграммами скорости изменения емкости, дисперсии емкости и частоты.

К л ю ч е в ы е с л о в а: первичный химический источник тока, электроды, механическое повреждение, спектроскопия импеданса, дисперсия емкости.

REFERENCES

1. Borisova T. I., Ershler B.V. Determination of the zero voltage points of solid metals from measurements of the capacity of the double layer. *Zh. Fiz. Khim.* 1950. **24**: 337.
2. Sapoval B., Sapoval R., Gutfraind P., Meakin M., Keddam H. Takenouti Equivalent-circuit, scaling, random-walk simulation, and an experimental study of self-similar fractal electrodes and interfaces. *Physical Review E*. 1993. **48** (5): 3333.
3. Pershina E.D., Kokhanenko V.V., Maslyuk L.N., Kazdobin K.A. Conductivity of aqueous suspensions of aluminosilicates. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011. **47** (5): 441.
4. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. *Electrochimica Acta*. 1963. **8** (10): 751.
5. Riabokin O.L., Boichuk A.V., Pershina K.D. Control of the State of Primary Alkaline Zn—MnO₂ Cells Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. **54** (6): 614.
6. Pajkossy T. Heterogeneous. *Chem. Rev.* 1995. **2**: 143.
7. Pajkossy T. Impedance of rough capacitive electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1994. **364** (1–2): 111.
8. Pajkossy T., Wandlowski T., Kolb D.M. Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1996. **414** (2): 209.
9. Pajkossy T. Capacitance dispersion on solid electrodes: anion adsorption studies on gold single crystal electrodes. *Solid state ionics*. 1997. **94** (1–4): 123.
10. Kerner Z., Pajkossy T. Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998. **448** (1): 139.
11. Diamant V.A., Malovanyy S.M., Pershina K.D., Kazdobin K.A. Electrochemical properties of Sodium bis [salicylate (2-)]-borate-γ-butyrolactone Electrolytes in Sodium Battery. *Materials Today: Proceedings*. 2019. **6**: 86.
12. Jamnik J., Maier J. Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. **3**: 1668.
13. Emadi A., Khaligh A., Rivetta C.H, Williamson G.A. Constant Power Loads and Negative Impedance Instability in Automotive Systems: Definition, Modeling, Stability, and Control of Power Electronic Converters and Motor Drives. *IEEE Transactions on vehicular technology*. 2006. **55** (4): 1112.
14. Chassaing E., Sapoval B. Electrochemical Impedance of Blocking Quasi-Fractal 3-d Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1994. **141** (10): 2711.
15. Chung E.T., Chan T.F., Tai X.-C. Electrical impedance tomography using level set representation and total variational regularization. *Journal of Computational Physics*. 2005. **205** (1): 357.

Received 14.05.2019

В.В. Брей*, А.М. Милін

ОКИСНЕННЯ СПИРТІВ НА ЦЕРІЙ-ОКСИДНОМУ КАТАЛІЗАТОРІ: КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ ЕНЕРГІЄЮ АКТИВАЦІЇ РЕАКЦІЇ І ХІМІЧНИМ ЗСУВОМ δ ($R^{13}COH$)

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

*e-mail: brei@ukr.net

Методом десорбційної мас-спектрометрії досліджено окиснення 13 спиртів на каталізаторі SeO_2/Al_2O_3 . Встановлено лінійну кореляцію між енергією активації реакції і хімічним зсувом δ ($R^{13}COH$) $E_a = 183 - 1.4\delta$ (кДж/моль). Показано, що здатність спиртів до окиснення зменшується з підвищенням електронної густини на атомах вуглецю у спиртових групах в наступному порядку: 1-фенілетанол $\approx$ гідроксиацетон $\approx$ циклогексанол $>$ аліловий спирт $\approx$ 2-бутанол $\approx$ *i*-бутанол $\approx$ *i*-пропанол $>$ метоксипропанол-2 $\approx$ *n*-пропанол $\approx$ *n*-бутанол $\approx$ бензиловий спирт $\approx$ етанол $>>$ метанол. На прикладі етанолу обговорюється схема окиснення спиртів на SeO_2 з приєднанням атомарного кисню по зв'язку C–H спиртової групи з проміжним утворенням гідрату ацетальдегіду.

К л ю ч о в і с л о в а: Се-вмісні каталізатори, окиснення спиртів, температурно-програмовані реакції.

ВСТУП. Парціальне окиснення органічних сполук, зокрема спиртів, відноситься до типових процесів органічного синтезу і широко застосовується на практиці [1]. Серед численних каталізаторів окиснення можна відмітити діоксид церію, особливістю якого є здатність відновлюватись при підвищених температурах до Se_2O_3 , генеруючи активний кисень, і реокислюватись до SeO_2 за оборотною реакцією [2–4]:



Тобто SeO_2 забезпечує окиснення різних сполук за механізмом Марса–Кревелена. Завдяки ємності по активному кисню «oxygen storage capacity» діоксид церію досить широко використовують у практичному каталізі переважно як стабільний, високотемпературний компонент конвекторів знешкоджен-

ня автомобільних викидів, каталізаторів у процесах парової конверсії вуглеводнів та реакції водяного зсуву, в екологічному каталізі для окиснення токсичних викидів, а також як компонент електродних матеріалів для топливних комірок [2–4]. Раніше нами показано [5], що нанесений каталізатор SeO_2/Al_2O_3 забезпечує селективне окиснення гліцерин-етанольної суміші в етил лактат. Мета цієї роботи — знаходження кореляції між здатністю ряду спиртів до їх окиснення на каталізаторі SeO_2/Al_2O_3 і хімічним зсувом δ ($R^{13}COH$).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для досягнення мети було застосовано метод десорбційної мас-спектрометрії, який дозволяє визначити з ТПР-спектрів температуру максимальної швидкості реакції T_m і розрахувати енергію активації E_a реакції. Ми дослідили окиснення 13 спиртів

на церійоксидному каталізаторі в умовах лінійного підвищення температури з мас-спектрометричним контролем продуктів реакції за методикою, близькою до описаної в роботі [6]. ТПР-профілі утворення альдегідів або кетонів з адсорбованих на каталізаторі спиртів було одержано на модернізованому монопольному мас-спектрометрі MX-7304A (Україна). Попередньо зразок каталізатора (4–6 мг) у кварцовій кюветі вакуумували при 100 °С, охолоджували до кімнатної температури і проводили адсорбцію спирту. Далі, після вакуумування надлишку спирту, реєстрували ТПР-профілі продуктів окиснення спирту при швидкості сканування 2 а.о.м./с і швидкості нагріву зразка 15 °С/хв. Зазвичай десорбційну мас-спектрометрію застосовують для дослідження мономолекулярних реакцій, наприклад, розкладу тестової молекули 1-бутин-2-метил-2-олу на ацетон і ацетилен на основних центрах каталізатора чи дегідрування спиртів на мідьвмісному каталізаторі [6]. В даному випадку ми вивчали бімолекулярні реакції окиснення спиртів, і саме виділення кисню з ґратки CeO_2 забезпечує можливість перебігу цих реакцій та, відповідно, реєстрацію їх продуктів методом мас-спектрометрії. Слід зазначити, що жовтий колір каталізатора $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ після ТПР-експерименту змінювався на коричневий, що є характерним для Ce_2O_3 . В експериментах застосовували спирти — етанол, метанол, *n*-пропанол, *i*-пропанол, *n*-бутанол, *i*-бутанол марки х.ч., 2-бутанол (Sigma-Aldrich, >99 %), циклогексанол, 1-фенілетанол, метоксипропанол-2, бензиловий спирт, аліловий спирт марки х.ч., гідроксиацетон (ABCR GmbH & Co., Karlsruhe, 95 %). Ідентифікацію утворених альдегідів і кетонів здійснювали за їх характерними іонами у відповідних ТПР-мас-спектрах, а саме етанол ($m/e = 31$ та 45) → ацетальдегід (29, 44), *n*-пропанол (31) → пропаналь (29, 58), ізопропанол (45) → ацетон (43, 58) та пропілен

(41, 42), гідроксиацетон (43) → півураль (43, 29, 45), *n*-бутанол (31, 56) → бутаналь (44, 43), ізобутанол (43) → 2-метилпропаналь (43, 41, 72), 2-бутанол (45) → 2-бутанон (43, 72), метоксипропанол-2 (45) → метоксиацетон (45, 43), циклогексанол (57) → циклогексанон (55), 1-фенілетанол (79, 107) → ацетофенон (105, 77), бензиловий спирт (79, 108) → бензальдегід (77, 106).

Зразок каталізатора $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ з 10 % мас. вмістом CeO_2 було синтезовано за детально описаною у роботі [5] методикою. Він характеризується наступними текстурними параметрами: питома поверхня — 240 м²/г (ВЕТ); загальний об'єм пор — 0.68 см³/г, радіус пор (ВН) — 2.9 нм, середній радіус пор — 3.7 нм. За даними РФА, на поверхні цього каталізатора з вмістом CeO_2 у 10 % мас. не спостерігається утворення тетрагональної кристалічної фази CeO_2 .

На рис. 1 наведено ТПР-спектри окиснення ряду досліджуваних спиртів за участю кисню каталізатора $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, які свідчать про те, що процес окиснення для різних спиртів проходить у досить широкому температурному інтервалі від 130 до 280 °С. Так, наприклад, пік утворення формальдегіду з адсорбованого на каталізаторі метанолу спостерігається при 280 °С (рис. 1, *a*), а піки утворення метилгліоксалу і води з адсорбованого гідроксиацетону — при 135 °С (рис. 1, *г*). Температура максимуму (T_m) піків утворення альдегідів або кетонів у ТПР-спектрах дозволяє оцінити енергію активації реакції по рівнянню $E_a = 25RT_m$, де T_m в К [7], і таким чином відображає здатність спиртів до окиснення. Розраховані з ТПР-спектрів значення E_a та значення δ (R^{13}COH) для спиртів, взяті з відомої бази спектральних даних (www.aist.go.jp), наведено в таблиці. Аналіз одержаних ТПР-спектрів свідчить, що здатність спиртів до окиснення на каталізаторі $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ знижується в наступному порядку: 1-феніл-етанол $\approx$ гідроксиацетон $\approx$ циклогексанол >

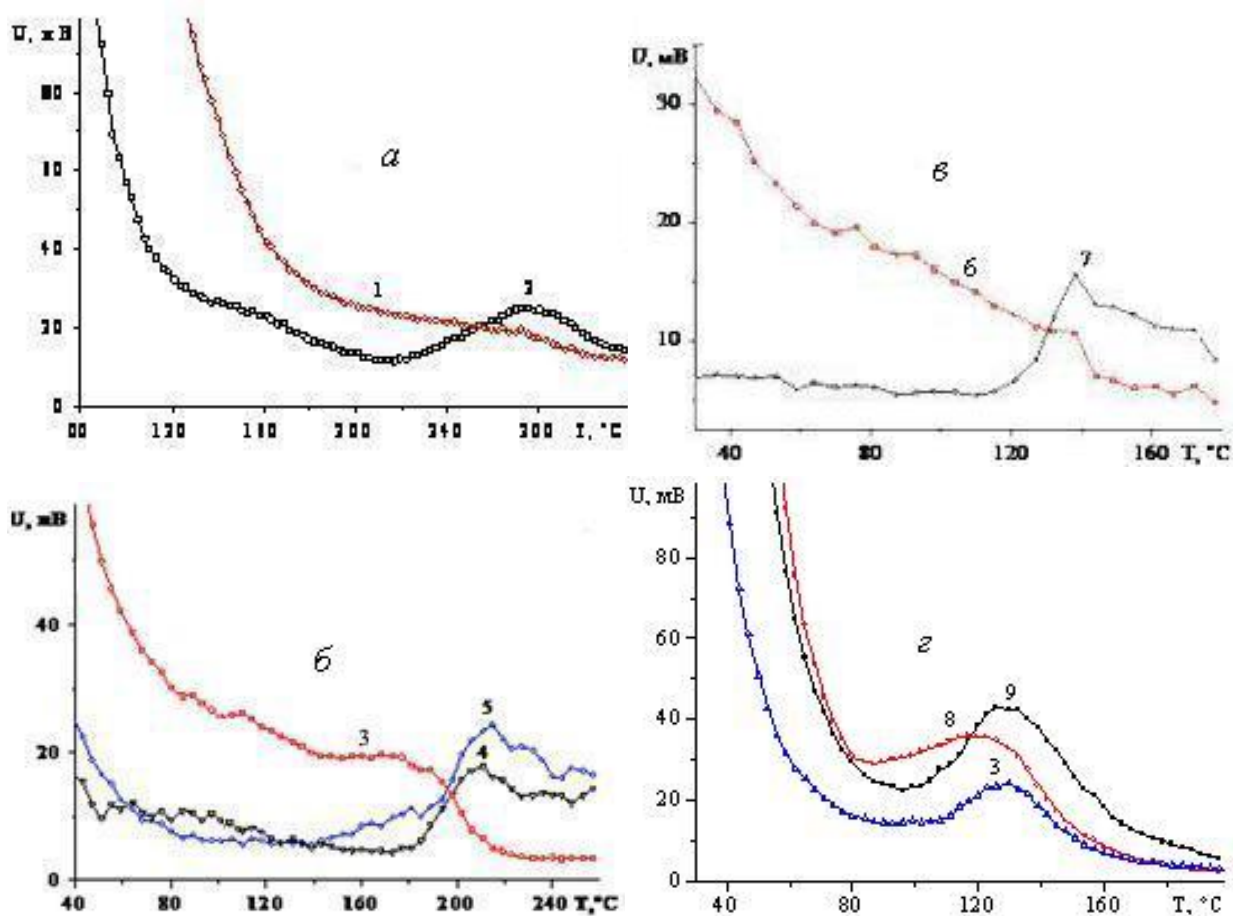
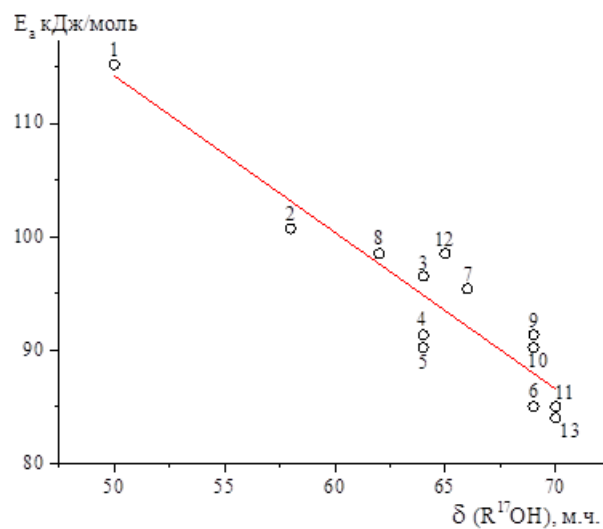


Рис. 1. ТПР-профілі окиснення спиртів на $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: а — метанол (1) до формальдегіду (2); б — етанол (3) до ацетальдегіду (4, 5); в — циклогексанол (6) до циклогексанону (7); г — гідроксиацетон (8) до метилглюксалу (8, 9, 3).

Рис. 2. Кореляція між енергією активації дегідрування спиртів на каталізаторі $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ і хімічним зсувом $\delta(\text{R}^{17}\text{OH})$: 1 — метанол, 2 — етанол, 3 — *n*-пропанол, 4 — *i*-пропанол, 5 — аліловий спирт, 6 — гідроксиацетон, 7 — метоксипропанол-2, 8 — *n*-бутанол, 9 — *i*-бутанол, 10 — 2-бутанол, 11 — циклогексанол, 12 — бензиловий спирт, 13 — 1-фенілетанол.



Температури максимальної швидкості і енергії активації реакцій окиснення спиртів на каталізаторі $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ та значення хімічних зсувів δ (R^{13}COH)

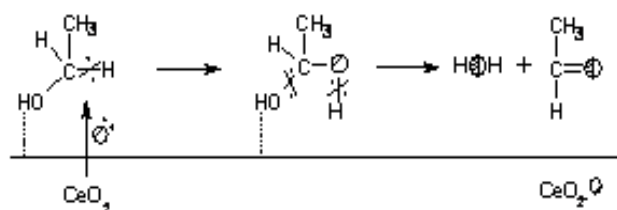
Спирт, δ ^{13}C	T_m , $^{\circ}\text{C}$	E_a , кДж/моль	δ (R^{13}COH), м.ч.
Метанол CH_3OH	280	115.2	50
Етанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 18 58	215	100.7	58
<i>n</i> -Пропанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 10 26 64	190	96.5	64
<i>i</i> -Пропанол $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 25 64	165	91.3	64
Аліловий спирт $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 115 138 64	160	90.2	64
Гідроксиацетон $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$ 25 208 69	135	85.0	69
Метоксипропанол-2 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 59 79 66 18	185	95.4	66
<i>n</i> -Бутанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 14 19 35 62	200	98.5	62
<i>i</i> -Бутанол $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ 19 31 69	165	91.3	69
2-Бутанол $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 23 69 32 10	160	90.2	69
Циклогексанол	135	85.0	70
Бензиловий спирт PhCH_2OH 65	200	98.5	65
1-Фенілетанол $\text{CH}_3(\text{Ph})\text{CHOH}$ 25 70	130	84.0	70

аліловий спирт $\approx$ 2-бутанол $\approx$ *i*-бутанол $\approx$ *i*-пропанол $>$ метоксипропанол-2 $\approx$ *n*-пропанол $\approx$ *n*-бутанол $\approx$ бензиловий спирт $\approx$ етанол $\gg$ метанол. Залежність між здатністю спиртів до окиснення і хімічним зсувом δ (R^{13}COH) в координатах E_a — δ представлена на рис. 2. З рисунку видно, що енергія активації реакції окиснення спирту лінійно знижується ($E_a = 183 - 1.4$) з підвищенням значень δ (R^{13}COH).

Відповідно, максимальна швидкість окиснення, наприклад, метанолу (50 м.ч.) спостерігається при 280 $^{\circ}\text{C}$, етанолу (58 м.ч.) при 215 $^{\circ}\text{C}$, а ацетолу (69 м.ч.) при 135 $^{\circ}\text{C}$ (таб-

лиця, рис. 1). Добре відомо, що хімічний зсув на ядрах ^{13}C відображає електронну густину на атомах вуглецю, а більші значення δ відповідають низькопольовим сигналам [8]. Це означає, що на атомі вуглецю спиртової групи, наприклад, циклогексанолу (70 м.ч.) електронна густина є нижчою, ніж на відповідному атомі вуглецю в етанолі (58 м.ч.). Тобто здатність спиртів до окиснення атомарним киснем можна пов'язати з їх позитивним зарядом на атомі вуглецю гідроксильної групи, який атакується атомарним киснем. Чим більший позитивний заряд, тим менша енергія активації реакції окиснення.

Як вже відзначалось, каталітична активність діоксиду церію пов'язана з його здатністю генерувати атомарний кисень $[2\text{Ce}^{4+}, \text{O}^{2-}] \rightarrow [2\text{Ce}^{3+}, \text{V}_\text{O}] + 1/2\text{O}_2$ [9]. Далі атомарний кисень атакує RCOH -групу в молекулі адсорбованого спирту з проміжним утворенням нестабільного гідрату $\text{RC}(\text{OH})_2$, який відщеплює воду з утворенням альдегіду (кетону). На прикладі етанолу схему окиснення можна представити так:



ВИСНОВКИ. Таким чином, показано, що здатність спиртів до окиснення атомарним киснем корелює з електронною густиною на атомах вуглецю спиртової групи, тобто хімічним зсувом $\delta(\text{R}^{13}\text{COH})$. Чим менша електронна густина, тим менша енергія активації реакції окиснення. Знайдена кореляція $E_a - \delta(\text{R}^{13}\text{COH})$, як і кореляція $E_a - \delta(\text{R}^{17}\text{OH})$ [6], є корисною в тому сенсі, що дозволяє оцінити здатність спиртів до окиснення і, відповідно, до дегідрування, та температурні інтервали цих процесів, використовуючи доступні значення хімічних зсувів на ядрах ^{13}C .

ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ НА ЦЕРИЙ-ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ: КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ И ХИМИЧЕСКИМ СДВИГОМ $\delta(\text{R}^{13}\text{COH})$

В.В. Брей*, А.Н. Мылин

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

*e-mail: brei@ukr.net

Методом десорбционной масс-спектрометрии исследовано окисление 13 спиртов на катализаторе $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Установлена линейная корреляция между энергией активации реакции и химическим сдвигом $\delta(\text{R}^{13}\text{COH})$ $E_a = 183 - 1.4\delta$ (кДж/моль). Показано, что способность спиртов к окислению уменьшается с повышением электронной плотности на атомах углерода в спиртовых группах в следующем порядке: 1-фенилэтанол $\approx$ гидроксиацетон $\approx$ циклогексанол $>$ аллиловый спирт $\approx$ 2-бутанол $\approx$ *i*-бутанол $\approx$ *i*-пропанол $>$ метоксипропанол-2 $\approx$ *n*-пропанол $\approx$ *n*-бутанол $\approx$ бензиловый спирт $\approx$ этанол $\gg$ метанол. На примере этанола обсуждается схема окисления спиртов на CeO_2 с присоединением атомарного кислорода по связи $\text{C}-\text{H}$ спиртовой группы с промежуточным образованием гидрата ацетальдегида.

К л ю ч е в ы е с л о в а: Се-содержащие катализаторы, окисление спиртов, температурно-программированная реакция.

OXIDATION OF ALCOHOLS OVER CERIUM-OXIDE CATALYST: CORRELATION BETWEEN THE ACTIVATION ENERGY OF THE REACTION AND THE CHEMICAL SHIFT $\delta(\text{R}^{13}\text{COH})$

V.V.Brei*, A.M.Mylin

Institute for Sorption and Endoecology Problems,
National Academy of Science of Ukraine,
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine
*e-mail: brei@ukr.net

The oxidation of thirteen alcohols over supported $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst with 10 wt.% of CeO_2 have been studied using a desorption mass-spectrometry technique. A catalyst sample 4–6 mg in quartz cuvette was evacuated at 100 °C, cooled to room temperature, and then adsorption of an alcohol was provided. After vacuumation of alcohol excess, the TPR profiles of products of alcohol oxidation were recorded at sweep rate 2 a.u.m./sec and heating rate of 15 °C/min using MX-7304A monopole mass-spectrometer. Identification of

formed aldehydes and ketones was provided on the bases of their characteristic ions in obtained mass-spectra, namely, acetaldehyde ($m/e = 29, 44$); propanal (29, 58); acetone (43, 58); butanal (44, 43); methyl propanal (43, 41, 72), 2-butanone (43, 72); methoxyacetone (45, 43); cyclohexanone (55); acetophenone (105, 77); benzaldehyde (77, 106). It was shown that the oxidation of several alcohols proceeds in a wide temperature interval from 130 to 280 °C. So, peak of formaldehyde formation from methanol adsorbed on $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ is observed at 280 °C whereas peaks of methyl glyoxal and water formation from adsorbed hydroxyacetone are recorded at 135 °C. The linear correlation between activation energy of reaction and chemical shift δ (R^{13}COH) of studied alcohols was found as $E_a = 183 - 1.4\delta$ (kJ/mol). Respectively, the maximum oxidation rate, for instance, for methanol (50 ppm) is observed at 280 °C, for ethanol (58 ppm) at 215 °C, for *n*-butanol (62 ppm) at 200 °C, for *n*-propanol (64 ppm) at 190 °C, for 2-butanol (69 ppm) at 160 °C, for hydroxyacetone (69 ppm) at 135 °C, and for 1-phenylethanol (70 ppm) at 130 °C. Thus, ability of alcohols to oxidation decreases with increase of their electronic density on carbon atom of alcohol group in following order: 1-phenyl ethanol $\approx$ hydroxyacetone $\approx$ cyclohexanol $>$ allyl alcohol $\approx$ 2-butanol $\approx$ *i*-butanol $\approx$ *i*-propanol $>$ methoxypropanol-2 $\approx$ *n*-propanol $\approx$ *n*-butanol $\approx$ benzyl alcohol $\approx$ ethanol $\gg$ methanol. On an example of ethanol, the scheme of alcohol oxidation on ceria that assumes the addition of atomic oxygen to C–H bond of alcoholic group with intermediate acetaldehyde hydrate formation is discussed.

Keywords: Ce-containing catalysts, oxidation of alcohols, temperature-programmed reaction.

ЛІТЕРАТУРА

1. Де Векки А.В. Процессы окисления / Новый справочник химика и технолога // Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. 2. -СПб: АНО НПО «Профессионал», 2005. -С. 3–57.
2. Gorte R.J. Ceria in catalysis: From automotive applications to the water–gas shift reaction // *AIChE J.* -2010. -**56**, № 5. –P. 1126–1135.
3. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of CeO_2 based materials // *Chem. Rev.* -2016. -**116**. -P. 5987–6041.
4. Yashima M. Some recent developments in the atomic-scale characterization of structural and transport properties of ceria-based catalysts and ionic conductors // *Catal. Today*. -2015. -**253**. -P. 3–19.
5. Милін А.М., Брей В.В. Селективна конверсія етанольного розчину гліцерину в етиллактат на $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі // *Укр. хим. журн.* -2016. -**82**, № 2. -С. 79–83.
6. Брей В.В., Милін А.М. Дегідровання спиртів на мідному каталізаторі: кореляція між енергією активації реакції і хімічним зсувом δ (R^{17}OH) // Там само. -2017. -**83**, № 8. -С. 105–110.
7. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. -М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
8. Воловенко Ю.М., Туров О.В. Ядерный магнитный резонанс. -Киев: Перун, 2007.
9. Paier J, Penschke C, Sauer J. Oxygen defects and surface chemistry of ceria: quantum chemical studies compared to experiment // *Chem. Rev.* -2013. -**113**, № 6. –P. 3949–3985.

REFERENCES

1. De Vekki A.V. Processes of oxidation. New directory of chemist and technologist. *Raw materials and products of the organic and inorganic substances industry*. Vol. 2. (SPb: ANO NPO «Pro-fessional», 2005). [in Russian].
2. Gorte R.J. Ceria in catalysis: From automotive applications to the water–gas shift reaction. *AIChE Journal*. -2010. **56** (5): 1126.
3. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of CeO based materials. *Chem. Rev.* 2016. **116**: 5987.
4. Yashima M. Some recent developments in the atomic-scale characterization of structural and

- transport properties of ceria-based catalysts and ionic conductors. *Catal. Today*. 2015. **253**: 3.
5. Mylin A. M., Brei V. V. Selective conversion of glycerol–ethanol mixture into ethyl lactate over $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2016. **82** (2): 79. [in Ukrainian].
 6. Brei V.V., Mylin A.M. Dehydrating of alcohols on a copper catalyst: correlation between the activation energy of the reaction and the chemical shift δ (R^{17}OH). *Ukrainian Chemistry Journal*. 2017. **83** (8): 105. [in Ukrainian].
 7. Krylov O.V. *Heterogeneous catalysis*. (Moscow: ICC «Academicbook», 2004). [in Russian].
 8. Volovenko Yu.M., Turov O.V. *Nuclear magnetic resonance*. (Kyiv: Perun, 2007). [in Ukrainian].
 9. Paier J, Penschke C, Sauer J. Oxygen defects and surface chemistry of ceria: quantum chemical studies compared to experiment. *Chem. Rev.* 2013. **118** (6): 3949.

Надійшла 13.05.2019

В.Я. Черній^{1*}, Я.М. Довбій¹, Р. Червінець², І.М. Третьякова¹

**КРИСТАЛІЧНА БУДОВА І ТАУТОМЕРІЯ У РОЗЧИНАХ
АЛКІЛАМІНО- β -КЕТОЄНОЛІВ****

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Інститут фізичної та теоретичної хімії, Університетштрассе, 31, Регенсбург, 93053, Німеччина

*e-mail: v.chernii@gmail.com

Методами РСА, ІЧ-, ПМР-спектроскопії та хромато-мас-спектрометрії досліджено будову алкіламіно- β -кетоенолів, одержаних шляхом розмикання піранового циклу халконів на основі дегідрацетової кислоти. Встановлено стабілізацію планарної конфігурації β -кетоенольного фрагменту водневими зв'язками між гідрокси- і кетогрупою та аміно- і кетогрупою в кристалічному стані. За даними ПМР- та хромато-мас-спектрометрії у розчинах дані сполуки існують у декількох стабільних ізомерних формах.

К л ю ч о в і с л о в а: дегідрацетова кислота, халкони, алкіламіно- β -кетоеноли.

ВСТУП. Дегідрацетова кислота (3-ацетил-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-он) є цікавим об'єктом координаційної та органічної хімії. Відомі комплекси дегідрацетової кислоти з іонами перехідних та інших металів [1–6], з фталоціанінатами цирконію та гафнію [7]. Вона запропонована як комплексоутворювач в аналітичній хімії для визначення іонів міді, алюмінію і берилію [8,9]. Апельований аналог дегідрацетової кислоти — 3-ацетил-4-гідроксикумарин запропоновано для визначення іонів титану (IV), церію (IV) та ін. [9–12]. Електронну будову комплексів перехідних металів з дегідрацетовою кислотою досліджено в роботі [13]. Утворення хелатних комплексів з іонами цинку, кадмію та марганцю (II), в яких атом металу координований через 3-ацетильну і 4-оксигрупи дегідрацетової ки-

слоти, підтверджено даними РСА [1,3]. Дегідрацетова кислота є похідним α -пірону і може існувати у вигляді чотирьох таутомерних форм як з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком, так і без [14]. Завдяки такій будові вона вступає в десятки реакцій з утворенням різноманітних класів речовин [15]. Деякі з цих класів сполук містять у своєму складі β -кетоенольні та інші функціональні групи, які можуть привернути увагу фахівців з неорганічної хімії як ліганди [16–19] (рис. 1). Наприклад, взаємодія дегідрацетової кислоти з амінами та гідразидами кислот приводить до утворення основ Шифа [20–23], а з гідразинами, в залежності від умов, до більш складних продуктів [24]. Конденсація дегідрацетової кислоти з ароматичними альдегідами за реакцією Кневенагеля приводить до утворен-

** Роботу виконано за фінансової підтримки цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва», договір № 17–19 та H2020-MSCA-RISE-2014-RISE-645628 METCORH.

© В.Я.Черній, Я.М.Довбій, Р.Червінець, І.М.Третьякова, 2019

ня відповідних халконів [15, 18, 25–27]. Це забарвлені речовини, які формують комплекси з металами [28, 29]. При взаємодії халконів з аліфатичними амінами відбувається розмикання піранового циклу зі збереженням β -кетоенольного та хромофорного фрагментів і утворення відповідних алкіламіно- β -кетоенолів (рис. 2). Існує невелика кількість робіт, в яких описано такі сполуки [14, 31, 32].

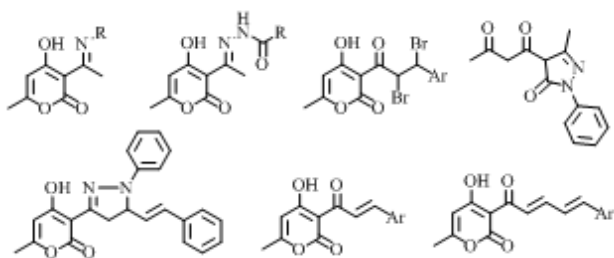


Рис. 1. Приклади сполук, отриманих з дегідрасцевої кислоти, здатних до комплексоутворення.

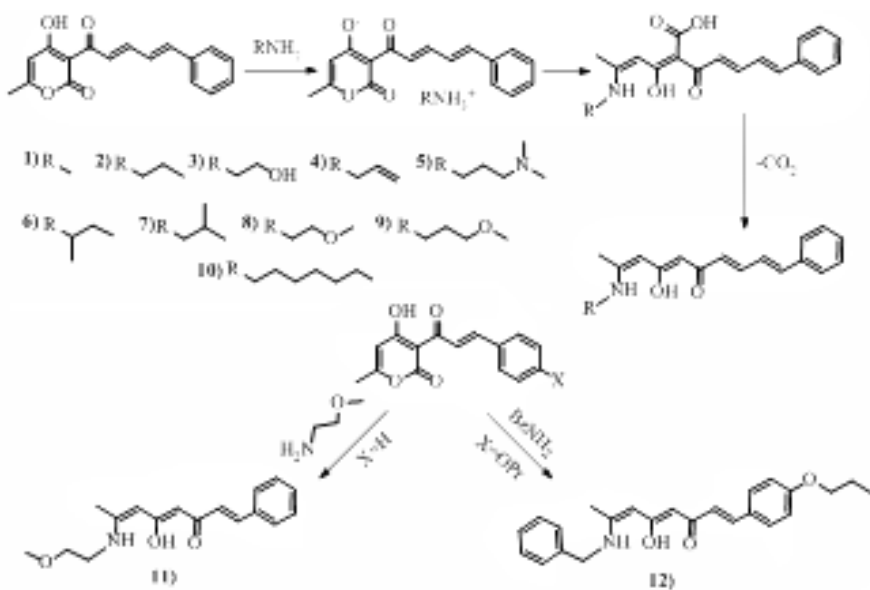


Рис. 2. Схема синтезу алкіламіно- β -кетоенолів.

Синтез алкіламіно- β -кетоенолів відбувається при взаємодії продуктів конденсації коричного або ароматичних альдегідів з дегідрасцевою кислотою (халконів) та їх подальшою взаємодією з аліфатичними амінами (рис. 2).

Механізм цієї реакції вивчався у роботах [31, 32]: вона відбувається через нуклеофільну атаку 6-вуглецевого атома піранового циклу халкону, що веде до його розмикання та декарбосиловання. Ми виявили, що на першому етапі цієї реакції взаємодія халконів з амінами (рис. 2) приводить до утворення відповідної солі (у випадку третбутиламіну реакція зупиняється на цій стадії). При нагріванні сіль дисоціює і одночасно аміногрупа атакує атом вуглецю метильної групи в пірановому кільці, що викликає розмикання циклу з наступним декарбосилованням [31, 32]. У випадку *n*-алкіламінів утворення відповідних солей, розкриття кільця та декарбосиловання відбувається досить легко, але просторово ускладнені первинні аміни реагують значно гірше і вимагають більш високої температури реакції.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Структурні формули алкіл-аміно- β -кетоенолів, досліджених у даній роботі, представлено на рис. 2, їх методи синтезу описано у роботах [31, 32]. ІЧ-спектри одержаних сполук є типовими для β -кетоенолів: в них присутні смуги коливань ОН-груп в області 3000 см^{-1} , валентних коливань карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$, що знаходиться в кон'югації з подвійним вуглець-вуглецевим $\text{C}=\text{C}$ -зв'язком, тобто містять смуги поглинання коливань, **характерних для кетоенольних форм β -дикетонів.**

Встановлено кристалічну будову (2*Z*,5*Z*,7*E*,9*E*)-6-гідрокси-2-(метиламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-ону (рис. 3, **1**) та проведено її порівняльний аналіз з раніше описаними нами структурами (2*E*,5*Z*,7*E*)-6-гідрокси-2-(2-метокси-етиламіно)-8-фенілокта-2,5,7-триєн-4-ону та прове-

кути свідчать про те, що всі ці сполуки можуть мати подібні хелатуючі властивості.

Відомо, що β -кетоеноли (у літературі часто відомі як β -дикетони, або β -дикарбонільні сполуки) є кон'югованими системами, у яких вміст енольної форми досить високий. Наприклад, ацетилацетон містить близько 75–80 % енольної форми як у чистій речовині, так і у газовій фазі [33]. У випадку несиметричних β -кетоенолів можуть існувати два структурно ізомерних еноли. Ці конформації стабілізуються внутрішньомолекулярним водневим зв'язком, проте β -кетоеноли також можуть існувати у менш стабільних цис- або транс-конформаціях відносно енольного подвійного зв'язку. Така поведінка значно ускладнює аналіз цих сполук у розчинах.

За даними ПМР-спектроскопії одержані нами сполуки в розчинах знаходяться у декількох ізомерних формах. ПМР-спектри досить складні для інтерпретації, більшість основних сигналів містять сателіти. На рис. 4 наведено спектр ПМР алкіламіно- β -кетоенолу **5**, сателіти спостерігаються як в аліфатичній, так і в ароматичній частинах спектру. Також вони присутні в області сигналів метинових протонів β -кетоенольного фрагменту в діапазоні 4.5–5.5 м.ч. (рис. 4, а). Особливо наочно таутомерні форми спостерігаються у слабких полях спектру, де знаходяться сигнали протонів ОН та NH-груп (рис. 4, б). З аналізу відношення інтегральних інтенсивностей основних та сателітних сигналів можна зробити висновок, що таутомерні форми у розчині існують у співвідношенні близько 9 до 1.

На нашу думку, ці форми у розчині є високостабільними, вони не переходять одна в одну. Доказом цього є присутність сателітних сигналів у ПМР-спектрах, записаних у різних дейтерованих розчинниках (табл. 2).

На рис. 5 наведено ПМР-спектри в області сигналів протонів ОН- та NH-груп для алкіламіно- β -кетоенолу **10**. З цих спектрів видно, що у таких розчинниках, як ДМСО, бен-

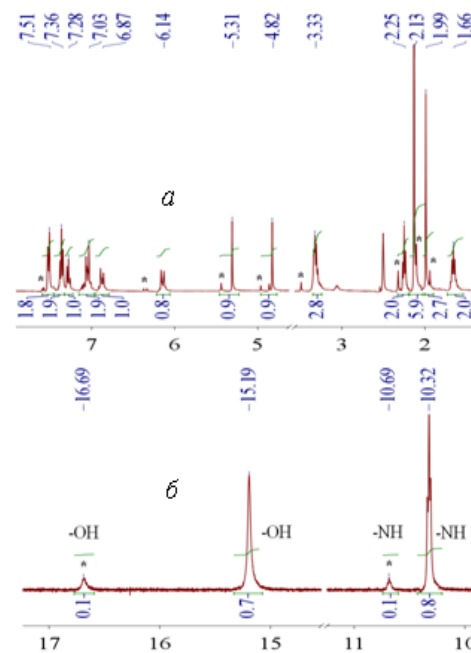


Рис. 4. ПМР-спектр **5** в області сильних полів (а), та в області сигналів ОН-, NH-протонів (б) в ДМСО- d_6 (* сателітні сигнали).

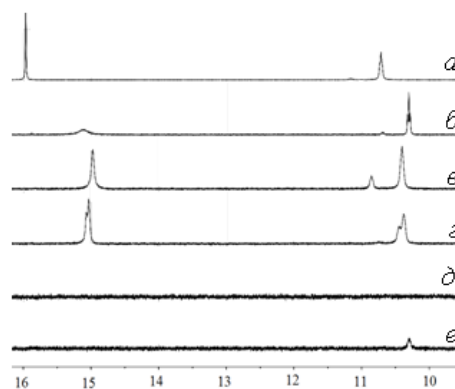


Рис. 5. Фрагменти ПМР-спектрів алкіламіно- β -кетоенолу **10** в області сигналів протонів ОН- та NH-груп у бензолі (а), ДМСО (б), хлороформі (в), ацетоні (г), метанолі (д), трифтороцтовій кислоті (е).

зол, хлороформ та ацетон, алкіламіно- β -кетоенол **10** знаходиться у вигляді двох таутомерних форм. У випадку метанолу сигнали ОН- та NH-протонів відсутні, а для трифтороцтової кислоти спостерігається лише сигнал протону NH-групи. Це свідчить про те, що лабільні ОН- та NH-протони знаходяться в обмі-

Таблиця 2

Положення та інтегральні інтенсивності сигналів протонів NH- та OH-груп алкіламіно- β -кетоснолів у ПМР-спектрах в різних дейтерованих розчинниках (σ , м.ч. (інтегральна інтенсивність))

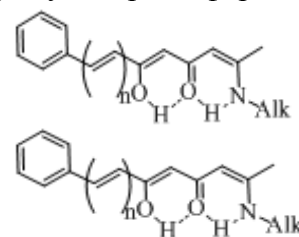
№	CDCl ₃		DMSO- <i>d</i> ₆		CF ₃ CO ₂ D
	NH	NH	NH	NH	NH
2	10.4 (0.7) 10.9 (0.3)	15.0 (0.8)	10.3 (0.8) 10.7 (0.2)	15.1 (0.5)	10.3 (0.8) 10.7 (0.2)
3	10.4 (0.9) 10.9 (0.1)	14.9 (0.8)			
4	10.4 (0.8) 10.9 (0.2)	13.8 (0.2) 14.9 (0.7)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)	13.6 (0.1) 15.1 (0.5)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)
5			10.3 (0.9) 10.7 (0.1)	15.2 (0.9)	
6	10.4 (0.8) 10.8 (0.2)	15.0 (0.8)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)	15.0 (1.0)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)
7	10.5 (0.7) 11.0 (0.3)	15.0 (0.8)	10.4 (0.8) 10.8 (0.2)	15.1 (0.6)	10.4 (0.9) 10.8 (0.1)
8	10.5 (0.7) 10.9 (0.3)	15.0 (0.7)	10.3 (0.8) 10.7 (0.2)	15.2 (0.5)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)
9	10.4 (0.8) 10.9 (0.2)	15.0 (0.7)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)	15.2 (0.6)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)
10	10.4 (0.7) 10.9 (0.3)	15.0 (0.7)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)	15.2 (0.6)	10.3 (1.0)
11	10.5 (0.8) 10.9 (0.2)	15.1 (0.7)			
12	10.7 (0.7) 11.2 (0.3)	15.1 (0.6)			

ні з розчинником, сателітні сигнали у більш сильних полях зберігаються.

Аналіз інтегральних інтенсивностей лабільних протонів у ПМР-спектрах не дає змоги одержати точні результати щодо співвідношення таутомерів у розчині, проте для серії (2E,5Z,7E,9E)-6-гідрокси-2-(алкіламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-онів нами було встановлено їх приблизне співвідношення у хлороформі, ДМСО та трифтороцтовій кислоті (табл. 2). З неї видно, що положення

сигналів протонів NH- та OH-груп досліджених алкіламіно- β -кетоснолів практично не залежать від природи розчинника. Їх інтегральні інтенсивності дають співвідношення таутомерів від 7:3 у дейтерохлороформі до 9:1 у ДМСО та CF₃CO₂D. Співвідношення інтегральних інтенсивностей для окремих речовин показує низьку залежність від природи розчинника. Це свідчить про наявність досить сильних внутрішньомолекулярних водневих зв'язків у молекулі.

Стосовно будови таутомерних форм можна сказати наступне. Аналіз констант спин-спінової взаємодії сигналів протонів поліметинового ланцюга (15–16 Hz) свідчить про те, що він знаходиться у транс-конфігурації. Таким чином, за наявності таутомерів відповідає алкіламіно- β -кетоснолятий фрагмент молекули. Ми припускаємо наступну будову таутомерних форм:



Ще одним доказом стабільності таутомерів у розчині є дані хромато-мас-спектрометрії для алкіламіно- β -кетоснолу **10** (рис. 6). З хроматограми видно, що у системі присутні три основні піки. Близькість часу виходу (1.40–1.56 хв) не дає змоги визначити їх співвідношення. Мас-спектри таутомерів містять молекулярний іон з масою 354.2 Да та фрагмент з масою, близькою до 182 Да, тобто є практично ідентичними.

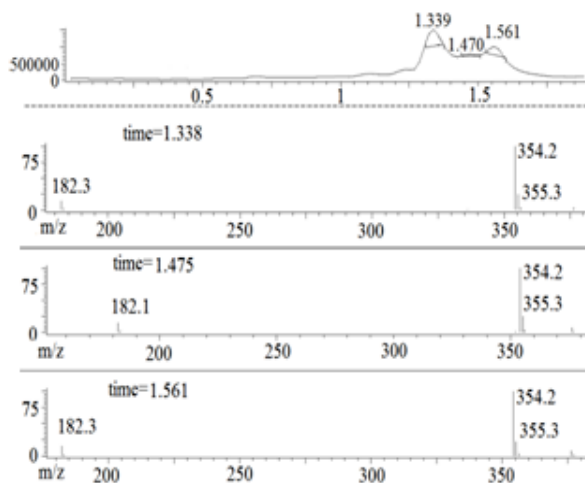
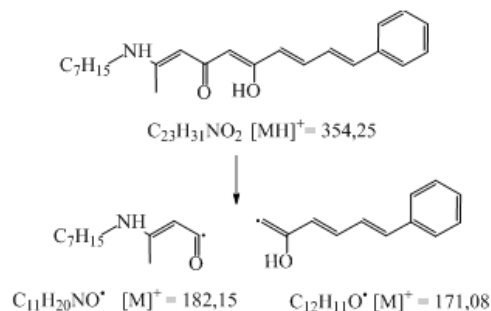


Рис. 6. Хромотограма та мас-спектр алкіламіно-β-кетоенолу **10**.

Фрагментація таутомерних форм алкіламіно-β-кетоенолу **10** відбувається за схемою:



ПМР-спектри зареєстровано на спектрометрі Varian VXR (робоча частота 300 МГц), внутрішній стандарт — ТМС, дейтеровані розчинники — хлороформ, бензол, ДМСО, ацетон, метанол, трифтороцтова кислота (Sigma-Aldrich Co). РСА відповідного кристалу виконано на дифрактометрі SuperNova Atlas (випромінювання $CuK\alpha$) з криосистемою Oxford Cryosystems CryoStream 700 при $T = 123$ К.

ВИСНОВКИ. Встановлено, що у кристалічному стані в досліджених алкіламіно-β-кетоенолів стабілізується планарна конфігурація β-кетоенольного фрагменту за рахунок водневих зв'язків між гідрокси- і кетогрупою та аміно- і кетогрупою; за даними ПМР та хромото-мас-спектрометрії дані сполуки у роз-

чині знаходяться у декількох стабільних таутомерних формах.

Автори дякують доктору Майклу Боденштейнеру (Центральна аналітика; Університет Регенсбургу) за РСА.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ТАУТОМЕРИЯ В РАСТВОРАХ АЛКИЛАМИНО-β-КЕТОЕНОЛОВ

В.Я. Черний¹, Я.М. Довбій¹, Р. Червінець²,
І.Н. Третьякова¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

² *Институт физической и теоретической химии, Университетштрассе, 31, Регенсбург, 93053, Германия*

*e-mail: v.chernii@gmail.com

Методами РСА, ИК-, ПМР- спектроскопии и хромото-мас-спектрометрии исследовано строение алкиламино-β-кетоенолов, полученных путем размыкания пиранового цикла халконов на основе дегидрацетовой кислоты. Установлено, что планарная конфигурация алкиламино-β-кетоенольного фрагмента стабилизируется водородными связями между гидрокси- и кетогруппой и амина- и кетогруппой в кристаллическом состоянии. По данным ПМР и хромото-мас-спектрометрии в растворах данные соединения существуют в нескольких стабильных изомерных формах.

К л ю ч е в ы е с л о в а: дегидрацетовая кислота, халконы, алкиламино-β-кетоенолы.

CRYSTAL STRUCTURE AND TAUTOMERISM OF ALKYLAMINO-β-KETOENOLS IN SOLUTIONS

V.Ya.Chernii^{*1}, Ya.M.Dovbii¹, R.Czerwieniec²,
I.M. Tretyakova¹

¹ *V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine*

² *Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, 31 Universitätsstr., Regensburg, 93053, Germany*

*e-mail: v.chernii@gmail.com

The structure of alkylamino-β-ketoenols obtained by opening of the pyran cycle of chalcones based on dehydracetic acid was studied by X-ray diffraction, IR, ¹H NMR spectroscopy and chromatography-mass spectrometry. The infrared spectra of the compounds appear to be typical of β-ketoenols. The crystalline structure (2Z,5Z,7E,9E)-6-hydroxy-2-(methylamino)-10-phenylethoxy-2,5,7,9-tetraene-4-one was first determined. A comparative analysis of it with 2 previously published structures has been carried out. All of these compounds are crystallized in the form of yellow plates in the monoclinic crystalline system (spatial group *P*₂₁/*n*), they have a planar arrangement of the polyene chain and β-ketoenol fragment conjugated to the aromatic ring. It has been established that the planar configuration of the β-ketoenol fragment is stabilized by hydrogen bonds between the hydroxy and keto group and the amino and keto group in the crystalline state. The length of the polymethine chain, the nature of the substituents in the aromatic and aliphatic part of the molecule do not significantly affect the size and geometry of the alkylamino-β-ketoenolate fragment. Approximately the same lengths of bonds, the distance between atoms and the corners indicate that all these compounds may have similar chelating properties. According to ¹H NMR spectroscopy in various deuterated solvents (benzene, DMSO, chloroform, acetone, methanol and trifluoroacetic acid), most of the main signals of the obtained compounds have satellites, which indicates the existence of several isomeric forms in solutions. The analysis of integral intensities of labile protons in ¹H NMR spectra does not allow to obtain accurate results regarding the ratio of tautomers in a solution, but for a series of compounds their approximate ratio in chloroform, DMSO and trifluoroacetic acid have been established (from 70:30 in CDCl₃ to 90:10 in DMSO and CF₃CO₂D). The stability of the tautomers in the solutions is confirmed by the data of chromatography-mass spectrometry.

Key words: dehydracetic acid, chalcones, alkylamino-β-ketoenols.

ЛІТЕРАТУРА

1. Zucolotto Chalaça M., Figueroa-Villar J. D., Ellena J.A., Castellano E.E. Synthesis and structure of cadmium and zinc complexes of dehydroacetic acid // *Inorg. Chim. Acta.* -2002. -**328**. -P. 45–52.
2. Munde A., Shelke V., Jadhav S. et al. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of some Transition Metal Complexes of Biologically Active Asymmetrical Tetradentate Ligands // *Adv. Appl. Sci. Res.* -2012. -**3**. -P. 175–182.
3. Hsieh W.-Y., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. et al. Mn(II) complexes of monoanionic bidentate chelators: X-ray crystal structures of Mn(dha)₂(CH₃OH)₂ (Hdha = dehydroacetic acid) and [Mn(ema)₂(H₂O)]₂ 2H₂O (Hema = 2-ethyl-3-hydroxy-4-pyrone) // *Inorg. Chim. Acta.* -2006. -**359**. -P. 228–236.
4. Chitrapriya N., Mahalingam V., Zeller M. et al. Synthesis, crystal structure and biological activities of dehydroacetic acid complexes of Ru (II) and Ru(III) containing PPh₃/AsPh₃ // *Polyhedron*. -2008. -**27**. -P. 939–946.
5. Maurya R.C., Malik B.A., Mir J.M., Vishwakarma P.K. Oxidovanadium (IV) complexes involving dehydroacetic acid and β-diketones of bioinorganic and medicinal relevance: Their synthesis, characterization, thermal behavior and DFT aspects // *J. Mol. Struct.* -2015. -**1083**. -P. 343–356.
6. Al Alousi A.S., Shehata M.R., Shoukry M.M. et al. Coordination properties of dehydroacetic acid – binary and ternary complexes // *J. Coord. Chem.* -2008. -**61**. -P. 1906–1916.
7. Черний В.Я., Довбий Я.М., Третьякова И.Н. и др. Синтез и свойства фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой // *Укр. хим. журн.* -2015. -**81**, № 1. -С. 3–7.
8. Edwards J.D., Page J.E., Pianka M. Dehydroacetic acid and its derivatives // *J. Chem. Soc.* -1964. -P. 5200–5206.
9. Manku G.S., Sapral P.D. Dehydroacetic acid as a reagent for the separation and gravimetric determination of copper(II), aluminium and beryllium // *Talanta*. -1971. -**18**, № 10. -P. 1079–1082.
10. Bhat A.N., Jain B.D. Analytical applications of 3-acetyl-4-hydroxycoumarin II: Spectrophotometric determination of copper(II), aluminium and beryllium // *Talanta*. -1971. -**18**, № 10. -P. 1079–1082.

- metric determination of iron II // *Talanta*. -1960. -5, № 3-4. -P. 271-275.
11. Bhat A.N., Jain B.D. Separation and determination of uranium and thorium with 3-acetyl-4-hydroxy-coumarin // *Talanta*. - 1960. -4, № 1. -P. 13-16.
12. Bhat A.N., Jain B.D. Gravimetric determination of cerium (IV) and its separation from rare earths using 3-acetyl-4-hydroxycoumarin // *J. Less-Common Metals*. -1961. -3, № 3. -P. 259-261.
13. Zouchoune F., Zendaoui S.-M., Bouchakri N. et al. Electronic structure and vibrational frequencies in dehydroacetic acid transition-metal complexes: A DFT study // *J. Molec. Struct. THEOCHEM*. -2010. -945. -P. 78-84.
14. Aït-Baziz N., Rachedi Y., Hamdi M. et al. 4-hydroxy-6-methyl-3(5-phenyl-2E,4E-pentadien-1-yl)-2H-pyran-2-one: Synthesis and reactivity with amines // *J. Heterocyclic Chem*. -2004. -41, № 4. -P. 587-591.
15. Jilalat A.E., Al-Garadi W.H.A.H., Karrouchi K., Essassi E.M. Dehydroacetic acid (Part 1): chemical and pharmacological properties // *J. Mar. Chim. Heterocycl*. -2017. -16, № 1. -P. 1-47.
16. Kotali A., Nasiopoulou D.A., Harris P.A. A novel and facile synthesis of 3,4-diacetyl-2H-pyran-2-ones. New CC bond formation // *Tetrahedron Lett*. -2016. -57. -P. 3488-3490.
17. Walker G. N. Reduction of Enols. New Synthesis of Certain Methoxybenzuberenes via Hydrogenation of Dehydroacetic Acids // *J. Am. Chem. Soc*. -1956. -78, № 13. -P. 3201-3205.
18. Pavlik J. W., Ervithayasuporn V., Tantayanon S. Synthesis of some pyrano[2,3-c]pyrazoles // *J. Heterocyclic Chem*. -2011. -48. -P. 710-714.
19. Prakash O., Kumar A., Kinger M., Singh S. P. Iodine (III) mediated synthesis of new 5-aryl-3-(4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-oxo-3-yl)-1-phenylpyrazoles from dehydrogenation of 5-aryl-3-(4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-oxo-3-yl)-1-phenylpyrazolines // *Indian J. Chem*. -2006. -45B. -P. 456-460.
20. Goto S., Iguchi S., Kono A., Utsunomiya H. Kinetics of Reaction of Dehydroacetic Acid I: Reaction with Primary Amines I // *J. Pharm. Sci*. -1967. -56. -P. 579-582.
21. Wang C.S., Easterly J.P., Skelly N.E. Reaction of dehydroacetic acid with ammonia // *Tetrahedron*. -1971. -27. -P. 2581-2589.
22. Mohmed J., Palreddy R.R., Boinala A. et al. Synthesis, characterization, equilibrium and biological studies of novel 33-(1-(benzo[d]-thiazol-2-ylimino)ethyl)-6-methyl-2h-pyran-2,4(3h)-dione and its Cu(II), Ni(II) and Hg(II) metal complexes: an experimental and theoretical approach // *Int. J. Pharm. Sci. Res*. -2016. -7. -P. 1103-1115.
23. Benosmane N., Boutemour B., Hamdi S., Hamdi M. A convenient synthesis of pyrandione derivatives using *P*-toluenesulfonic acid as catalyst under ultrasound irradiation // *J. Fundam. Appl. Sci*. -2016. -8. -P. 826-838.
24. Gelin S., Chantegrel B., Nadi A. I. Synthesis of 4-(acylacetyl)-1-phenyl-2-pyrazolin-5-ones from 3-acyl-2H-pyran-2,4(3H)-diones. Their synthetic applications to functionalized 4-oxopyrano[2,3-c]pyrazole derivatives // *J. Org. Chem*. -1983. -48. -P. 4078-4082.
25. Rehse K., Rüther D. Einfluß der S-Oxidation auf anticoagulante Wirkungen bei 4-Hydroxycoumarinen, 4-Hydroxy-2-pyronen und 1,3-Indandionen // *Arc. Pharm*. -1984. -317. -P. 262-267.
26. Li L., Bender J.A., West F.G. Diastereocontrol in [4+4]-photocycloadditions of pyran-2-ones: effect of ring substituents and chiral ketal // *Tetrahedron Lett*. -2009. -50. -P. 1188-1192.
27. Aït-Baziz N., Rachedi Y., Chemat F., Hamdi M. Solvent Free Microwave-Assisted Knoevenagel Condensation of Dehydroacetic Acid with Benzaldehyde Derivatives // *Asian Journ. Chem*. -2008. -20. -P. 2610-2622.
28. Patange V., Arbad B. Synthesis, spectral, thermal and biological studies of transition metal complexes of 4-hydroxy-3-[3-(4-hydroxyphenyl)-acryloyl]-6-methyl-2H-pyran-2-one // *J. Serb. Chem. Soc*. -2011. -76. -P. 1237-1246.
29. Dovbii Ya.M., Chernii V.Ya., Tretyakova I.M. et

- al. Synthesis of dehydroacetic acid derivatives with chromophoric chains and their complexes with zirconium phthalocyanine // Укр. хим. журн. -2015. -**81**, № 12. -P. 79–82.
 30. Chergui D., Hamdi M., Baboulene M. et al. Réactivité des cinnamoyl-3- pyrones-2 vis à vis des amines primaires // J. Heterocycl. Chem. - 1986. -**23**. -P. 1721–1724.
 31. Kovalska V., Chernii S., Losytskyy M. et al. β -ketoenole dyes: Synthesis and study as fluorescent sensors for protein amyloid aggregates // Dyes and Pigm. -2016. -**132**. -P. 274–281.
 32. Kovalska V., Chernii S., Losytskyy M. et al. Design of functionalized β -ketoenole derivatives as efficient fluorescent dyes for detection of amyloid fibrils // New J. Chem. - 2018. -**42**. -P. 13308–13318.
 33. Forsen S., Nilsson M. The Chemistry of Carbonyl Group. -London: Interscience, 1970. -2. -Ch. 3.
- REFERENCES
1. Zucolotto Chalaça M., Figueroa-Villar J.D., Elena J.A., Castellano E.E. Synthesis and structure of cadmium and zinc complexes of dehydroacetic acid . *Inorg. Chim. Acta*. 2002. **328**: 45.
 2. Munde A., Shelke V., Jadhav S., Kirdant A., Vaidya S., Shankarwar S., Chondhekar T. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of some Transition Metal Complexes of Biologically Active Asymmetrical Tetradentate Ligands. *Adv. Appl. Sci. Res.* 2012. **3**: 175.
 3. Hsieh W.-Y., Zaleski C.M., Pecoraro V.L., Fanwick P.E., Liu S. Mn(II) complexes of mono-anionic bidentate chelators: X-ray crystal structures of Mn(dha)₂(CH₃OH)₂ (Hdha = dehydroacetic acid) and [Mn(ema)₂(H₂O)]₂·2H₂O (Hema = 2-ethyl-3-hydroxy-4-pyrone). *Inorg. Chim. Acta*. 2006. **359**: 228.
 4. Chitrapriya N., Mahalingam V., Zeller M., Jayabalan R., Swaminathan K., Natarajan K. Synthesis, crystal structure and biological activities of dehydroacetic acid complexes of Ru(II) and Ru(III) containing PPh₃/AsPh₃. *Polyhedron*. 2008. **27**: 939.
 5. Maurya R.C., Malik B.A., Mir J.M., Vishwakarma P.K. Oxidovanadium (IV) complexes involving dehydroacetic acid and β -diketones of bioinorganic and medicinal relevance: Their synthesis, characterization, thermal behavior and DFT aspects. *J. Mol. Struct.* 2015. **1083**: 343.
 6. Al Alousi A.S., Shehata M.R., Shoukry M.M., Hassan S.A., Mahmoud N. Coordination properties of dehydroacetic acid – binary and ternary complexes. *J. Coord. Chem.* 2008. **61**: 1906.
 7. Chernii V.Ya., Dovbii Y.M., Tretyakova I.N., Severinovskaya O.V., Volkov S.V. Synthesis and properties of phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium with dehydracetic acid. *Ukr. Chem. Journ.* 2015. **81**(1): 3. [in Russian].
 8. Edwards J.D., Page J.E., Pianka M. Dehydroacetic acid and its derivatives. *J. Chem. Soc.* 1964:5200.
 9. Manku G.S., Sapral P.D. Dehydroacetic acid as a reagent for the separation and gravimetric determination of copper(II), aluminium and beryllium. *Talanta*. 1971. **18**(10): 1079.
 10. Bhat A.N., Jain B.D. Analytical applications of 3-acetyl-4-hydroxycoumarin. II: Spectrophotometric determination of iron II. *Talanta*. 1960. **5**(3–4): 271.
 11. Bhat A.N., Jain B.D. Separation and determination of uranium and thorium with 3-acetyl-4-hydroxycoumarin. *Talanta*. 1960. **4**(1):13.
 12. Bhat A.N., Jain B.D. Gravimetric determination of cerium (IV) and its separation from rare earths using 3-acetyl-4-hydroxycoumarin. *J. Less Common Metals*. 1961. **3**(3): 259.
 13. Zouchoune F., Zendaoui S.-M., Bouchakri N., Djedouani A., Zouchoune B. Electronic structure and vibrational frequencies in dehydroacetic acid (DHA) transition-metal complexes: A DFT study. *J. Molec. Struct. THEOCHEM*. 2010. **945**: 78.
 14. Ait-Baziz N., Rachedi Y., Hamdi M., Silva A.M.S., Balegroune F., Thierry R., Sellier N. 4-hydroxy-6-methyl-3-5-phenyl-2E,4E-pentadien-1-oyl)-2H-pyran-2-one: Synthesis and reactivity with amines. *J. Heterocyclic Chem.* 2004. **41**(4): 587.

15. Jilalat A.E., Al-Garadi W.H.A.H., Karrouchi K., Essassi E.M. Dehydroacetic acid (Part 1): chemical and pharmacological properties. *J. Mar. Chim. Heterocycl.* 2017. **16**(1): 1.
16. Kotali A., Nasiopoulou D.A., Harris P.A. A novel and facile synthesis of 3,4-diacyl-2H-pyran-2-ones. New CC bond formation *Tetrahedron Lett.* 2016. **57**: 3488.
17. Walker G.N. Reduction of Enols. New Synthesis of Certain Methoxybenzsuberenes via Hydrogenation of Dehydroacetic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* 1956. **78**(13): 3201.
18. Pavlik J. W. Ervithayasuporn V., Tantayanon S. Synthesis of some pyrano[2,3-c]pyrazoles. *J. Heterocyclic Chem.* 2011. **48**: 710.
19. Prakash O., Kumar A., Kinger M., Singh S.P. Iodine (III) mediated synthesis of new 5-aryl-3-(4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-oxo-3-yl)-1-phenylpyrazoles from dehydrogenation of 5-aryl-3-(4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-oxo-3-yl)-1-phenylpyrazolines. *Indian J. Chem.* 2006. **45B**: 456.
20. Goto S., Iguchi S., Kono A., Utsunomiya H. Kinetics of Reaction of Dehydroacetic Acid I: Reaction with Primary Amines I. *J. Pharm. Sci.* 1967. **56**: 579.
21. Wang C.S., Easterly J.P., Skelly N.E. Reaction of dehydroacetic acid with ammonia. *Tetrahedron.* 1971. **27**: 2581.
22. Mohmed J., Palreddy R.R., Boinala A., Narsimha N., Gunda S.K., Ch S.D. Synthesis, characterization, equilibrium and biological studies of novel 33-(1-(benzo[d]thiazol-2-ylimino)ethyl)-6-methyl-2h-pyran-2,4(3h)-dione and its Cu(II), Ni(II) and Hg(II) metal complexes: an experimental and theoretical approach. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* 2016. **7**: 1103.
23. Benosmane N., Boutemur B., Hamdi S., Hamdi M. A convenient synthesis of pyrandione derivatives using P-toluenesulfonic acid as catalyst under ultrasound irradiation. *J. Fundam. Appl. Sci.* 2016. **8**: 826.
24. Gelin S., Chantegrel B., Nadi A. I. Synthesis of 4-(acylacetyl)-1-phenyl-2-pyrazolin-5-ones from 3-acyl-2H-pyran-2,4(3H)-diones. Their synthetic applications to functionalized 4-oxopyrano[2,3-c]pyrazole derivatives. *J. Org. Chem.* 1983. **48**: 4078.
25. Rehse K., Rüther D. Einfluß der S-Oxidation auf anticoagulante Wirkungen bei 4-Hydroxycumarinen, 4-Hydroxy-2-pyronen und 1,3-Indandionen. *Arc. Pharm.* 1984. **317**: 262.
26. Li L., Bender J.A., West F.G. Diastereocontrol in [4+4]-photocycloadditions of pyran-2-ones: effect of ring substituents and chiral ketal. *Tetrahedron Lett.* 2009. **50**: 1188.
27. Ait-Baziz N., Rachedi Y., Chemat F., Hamdi M. Solvent Free Microwave-Assisted Knoevenagel Condensation of Dehydroacetic Acid with Benzaldehyde Derivatives. *Asian Journ. Chem.* 2008. **20**: 2610.
28. Patange V., Arbad B. Synthesis, spectral, thermal and biological studies of transition metal complexes of 4-hydroxy-3-[3-(4-hydroxyphenyl)acryloyl]-6-methyl-2H-pyran-2-one. *J. Serb. Chem. Soc.* 2011. **76**: 1237.
29. Dovbii Ya.M., Chernii V.Ya., Tretyakova I.M., Gorski A.V., Starukhin A.S., Volkov S.V. Synthesis of dehydroacetic acid derivatives with chromophoric chains and their complexes with zirconium phthalocyanine. *Ukr. Chem. Journ.* 2015. **81**(12): 79.
30. Chergui D., Hamdi M., Baboulene M., Spezi-pale V., Lattes A. Réactivité des cinnamoyl-3-pyrones-2 vis à vis des amines primaires. *J. Heterocycl. Chem.* 1986. **23**: 1721.
31. Kovalska V., Chernii S., Losytskyy M., Dovbii Y., Tretyakova I., Czerwieniec R., Chernii V., Yarmoluk S., Volkov S. β -ketoenole dyes: Synthesis and study as fluorescent sensors for protein amyloid aggregates. *Dyes and Pigm.* 2016. **132**: 274.
32. Kovalska V., Chernii S., Losytskyy M., Tretyakova I., Dovbii Y., Gorski A., Chernii V., Czerwieniec R., Yarmoluk S. Design of functionalized β -ketoenole derivatives as efficient fluorescent dyes for detection of amyloid fibrils. *New J. Chem.* 2018. **42**: 13308.
33. Forsen S., Nilsson M. *The Chemistry of Carbonyl Group*. (London: Interscience, 1970). 2. Ch. 3.

Надійшла 08.08.2019

Л.І. Железнова, Л.І. Слюсарчук*, Н.Б. Іваха, С.В.Кулешов, О.К. Трунова

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНОГО ГЕТЕРОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ Nd(III) та Ni(II) ЯК ПРЕКУРСУРУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ СКЛАДНООКСИДНИХ СТРУКТУР

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна
*e-mail: soleillyuda@gmail.com

Синтезовано гетерометалічний ацетилацетонатний комплекс $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для одержання нікель-неодимовмісних складнооксидних матеріалів. Досліджено фізико-хімічні властивості комплексу (елементний аналіз, ІЧ-спектроскопія, термогравіметричний аналіз, РФА). Рентгенофазовий аналіз та дані ІЧ-спектроскопії синтезованої сполуки підтвердили утворення нового гетерометалічного однофазного комплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Проведена оцінка його термічної стійкості та показано, що біядерна сполука сублімується в інтервалі температур 160–270 °С, при цьому термічна стійкість її вища, ніж у індивідуальних монометалічних ацетилацетонатів. Синтезований комплекс використаний як прекурсор для одержання оксидних гетерометалічних структур. Піролізом комплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ одержано більш чистий складний оксид Nd_2NiO_4 , ніж із суміші монокомплексів.

К л ю ч о в і с л о в а: комплекси, неодим, нікель, ацетилацетон, синтез, термічний аналіз, ІЧ-спектри, рентгенофазовий аналіз, складні оксиди.

ВСТУП. Однією з найбільш важливих проблем сучасного матеріалознавства є одержання оксидних керамічних систем, так як саме ці системи становлять основу сучасної електронної техніки: СВЧ, лазерної, радіотехніки, оптики, обчислювальної техніки і т.д. З керамічних оксидних матеріалів найбільший інтерес викликають ферити, кобальтати, нікелати, купрати, ніобати, молібдати, манганати рідкісноземельних елементів, а також їх різні складні комбінації. Унікальні властивості виявляють оксидні керамічні матеріали на основі лантанідів [1–4].

Одним із шляхів вирішення проблеми створення функціональних матеріалів є розробка методів синтезу різнолігандних, 3d-4f-гетерометалічних комплексних сполук, які є

їх молекулярними прекурсорами. При цьому комплекси-прекурсор повинні містити гетерометали у співвідношенні, яке відповідає стехіометричному в цільовому складному оксиді. Тому пошук і розробка ефективних (наскільки можливо простих і з високим виходом) методів синтезу таких гетерометалічних сполук на даний час є досить актуальною проблемою. Термодеструкція композицій монокомплексів різних металів або гетерометалічних комплексів дозволяє отримувати порошкові і керамічні складнооксидні матеріали, а також плівкові і товстошарові функціональні покриття на різних носіях. Для отримання якісних однорідних складнооксидних і металічних плівок в якості вихідних прекурсорів необхідно використовувати гетероме-

талічні сполуки. Для синтезу матеріалів з цінними властивостями інтерес представляють комплекси, до складу яких входять лантаніди і 3d-метали.

Найважливішим моментом є оптимізація процесів синтезу складнооксидних матеріалів з точки зору мінімізації викиду в атмосферу шкідливих речовин. Вибір складу композицій для піролізу дозволяє отримувати газоподібні нетоксичні продукти: молекулярний нітроген, воду та вуглекислий газ.

Одним з методів одержання біметалічних сполук з β -дикетонами може бути метод, що базується на властивостях цих лігандів – і, перш за все, здатності розкриття хелатного циклу [5, 6], яке може відбуватися при УФ-або електромагнітному збудженні, при мас-спектрометричній фрагментації або при термічному збудженні поблизу порогу дисоціації комплексів, а в ряді випадків і при утворенні змішанолігандних адуктів. Також привертає увагу той факт, що багато ацетилацетонатних комплексів утворюють димери чи олігомери. На підставі рентгеноструктурних досліджень дигідратів ацетилацетонатів лантану, неодиму та ітербію [7–10], тригідратів ацетилацетонатів європію і гадолінію [11, 12], тетрагідрату ацетилацетонату гольмію [13] встановлено, що поліедри об'єднані в ланцюги двома внутрішньосферними молекулами води, які з'єднують водневими зв'язками атоми кисню різних молекул ацетилацетону. Ланцюги поєднані між собою ван-дер-ваальсовими зв'язками. Замінюючи в таких комплексах один метал на інший, можливо одержати гетерометалічну сполуку. В ряді робіт повідомляється про синтез β -дикетонатних гетерометалічних комплексів і приводиться їх структура [14–16]. В [17–19]. Встановлено, що основним структурним фрагментом комплексу $\text{Cu}(\text{tfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$ є координаційні полімери у вигляді ланцюгів, в яких молекули комплексів $\text{Cu}(\text{tfa})_2$ та $\text{Pb}(\text{hfa})_2$ чер-

гуються. В роботі [20] розглянута структура продукту взаємодії гексафторацетилацетонату ітрію і ацетилацетонату купруму та показано, що молекули монометалічних β -дикетонатів Y(III) та Cu(II) зв'язані в зигзагоподібні ланцюги міжмолекулярними водневими зв'язками.

Метою даної роботи є визначення умов синтезу, вивчення складу і властивостей гетерометалічного ацетилацетонатного комплексу неодиму і нікелю та одержання складного оксиду на основі синтезованого комплексу.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезу ацетилацетонатів $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ були використані наступні реактиви: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ацетилацетон ($t_{\text{кип.}} = 137^\circ\text{C}$). Комплекси одержували за методиками [21–23].

Синтез гетеробіметалічного ацетилацетонатного комплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводили співкристалізацією монометалічних комплексів. До приготованих гарячих розчинів солей ($t \sim 50^\circ\text{C}$), які містили еквімолярні кількості $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (по 0.003 М), поступово додавали розчин ацетилацетонату натрію, взятого в невеликому надлишку, та ретельно перемішували протягом 3 год. Потім розчин охолоджували, залишали на добу, після чого осад, що утворився, відфільтровували.

Дані елементного аналізу гетерометалічної сполуки $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ підтвердили співвідношення металів $\text{Nd}:\text{Ni}=1:1$. Для $\text{NdNiC}_{25}\text{H}_{47}\text{O}_8$ знайдено (розраховано), %: Nd 18.13 (17.87), Ni 7.38 (7.28), C 36.82 (37.23), H 5.63 (5.83).

Для дослідження одержаних продуктів були проведені рентгенофазовий, ІЧ-спектроскопічний і термогравіметричний аналізи.

ІЧ-спектри одержаних комплексів зареєстровано на приладі Specord M-80 у таблетках з KBr.

Термогравіметричні дослідження проводили на дериватографі Q-1500 D F.Paulik–J.Paulik–L.Erdey в керамічних відкритих мікротиглях при швидкості нагріву $5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$, маса наважки становила від 80 до 100 мг.

Рентгенофазовий аналіз сполук здійснювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М. Експеримент виконувався при нормальних умовах з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, $\lambda = 1.54187\text{\AA}$, з комп'ютерною реєстрацією вихідного сигналу. Зйомка велася в інтервалі кутів $10^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$, з кроком сканування $0,04^{\circ}$ та з часом експозиції $\tau = 1\text{ с}$. Для розшифровки РФА використовували базу даних JCPDS.

Відомо, що кожна кристалічна фаза дає індивідуальну дифрактограму, яка визначається положенням смуг та їх інтенсивністю. Рентгенограма суміші декількох фаз є результатом накладання рентгенограм кожної з них, причому положення рефлексів, які відносяться до окремих фаз, не змінюється, а відносна інтенсивність залежить від вмісту фаз в суміші. Тому визначення однієї фази або суміші декількох фаз може бути виконано шляхом порівняння рентгенограм відомих і досліджуваних сполук. Дані рентгенофазового аналізу монокомплексів $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (дифракційні піки зі значеннями 2θ 9.13° , 10.24° , 13.24° , 16.77° , 21.59°) і $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дифракційні піки зі значеннями 2θ 8.00° , 16.03° , 21.46° , 23.52° , 24.12°) підтверджують індивідуальність одержаних комплексів ([24]; карточка 00-013-0739, база даних JCPDS).

Аналіз рентгенограми гетерокомплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показав, що вона не є результатом накладання смуг $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а одержаний комплекс є індивідуальною фазою (рис. 1).

Були зняті ІЧ-спектри ацетилацетонатних комплексів нікелю (II), неодиму (III) і гетерометалічного комплексу (рис. 2, а, б; табл. 1). Віднесення основних смуг в спектрі проведено з урахуванням даних робіт [25–27].

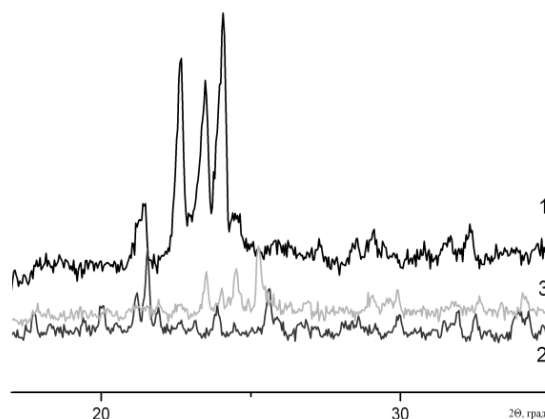


Рис. 1. Дифрактограми комплексів ацетилацетонатів $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2) та $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3).

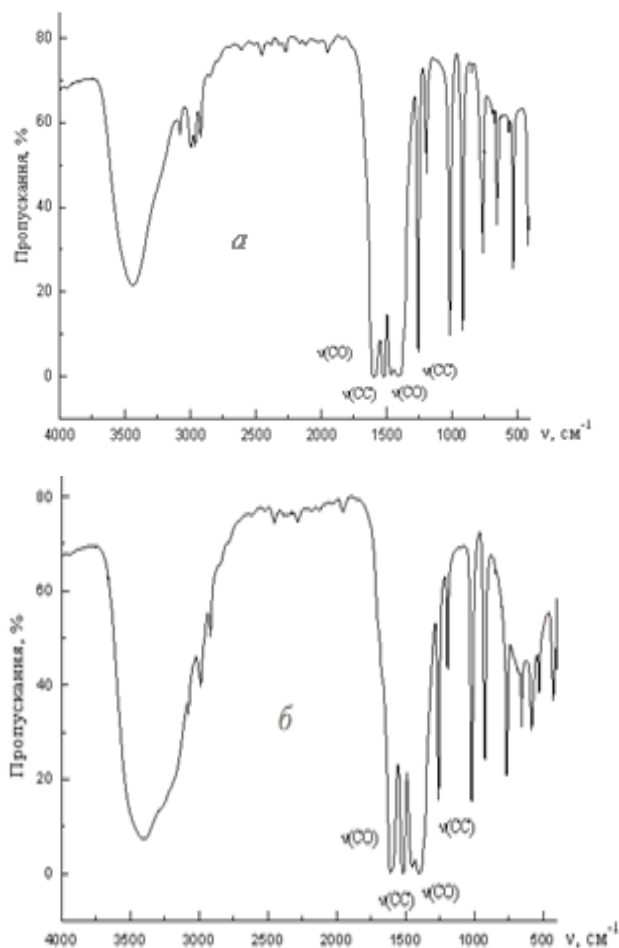


Рис. 2. ІЧ-спектр комплексів $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а) $\text{NiNd}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б).

Т а б л и ц я 1

Характеристичні частоти (см^{-1}) в ІЧ-спектрах комплексів $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Комплекс / частота, см^{-1}			Віднесення
$\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
370	390	360	$\Sigma \nu \text{ M-O}$, скелетні коливання хелатного кільця
		400	
415	430	420	
442		462	
		493	$\Sigma \nu \text{ C-CH}_3$ $\nu \text{ M-O}$
545	540	578	
		596	
665	660	614	
		660	$\nu_s \text{ C} \equiv \text{C}$ $\delta_s \text{ CH}_3$
		682	
729		724	
		777	
1280	1280	1278	$\nu_{\text{as}} \text{ C} \equiv \text{O}$
1410	1380	1290	
		1380	
		1448	
1455	1470	1470	$\nu_{\text{as}} \text{ C} \equiv \text{C}$
		1480	
1530	1540	1530	
		1540	
		1552	$\nu_s \text{ C} \equiv \text{O}$
1585	1580	1578	
		1600	

Положення, інтенсивність і форма смуг в ІЧ-спектрах $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ співпадають з ІЧ-спектрами аналогічних сполук, описаних в літературі [25–27]. В ІЧ-спектрі $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ спостерігається збільшення кількості смуг в області скелетних коливань хелатного кільця і коливань $\nu(\text{M-O})$

у порівнянні з монокомплексами Nd та Ni з ацетилацетоном. Також відбувається розщеплення смуг на декілька компонент, які відносяться до ν коливань зв'язків $\text{C} \equiv \text{C}$ і $\text{C} \equiv \text{O}$. Це підтверджує утворення нової гетерометалічної сполуки. У високочастотній області спектра ($\sim 3440 \text{ см}^{-1}$) для всіх комплексів присутні смуги валентних коливань ($\nu(\text{O-H})$) гідратної води.

Проведено термогравіметричний аналіз синтезованих сполук. Знання термічних характеристик прекурсору має важливе значення при виборі температури проведення його піролізу для синтезу складнооксидної сполуки з заданими властивостями [1–4]. Також порівняння термічної поведінки вихідних ацетилацетонатів Nd(III) і Ni(II) та гетерометалічного комплексу може дати додаткові аргументи на користь індивідуальності синтезованої ГМ сполуки.

На рис.3 наведено криві втрати маси для $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, їх механічної суміші $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та одержаного комплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а в табл. 2 — хід термічної поведінки досліджуваних комплексів.

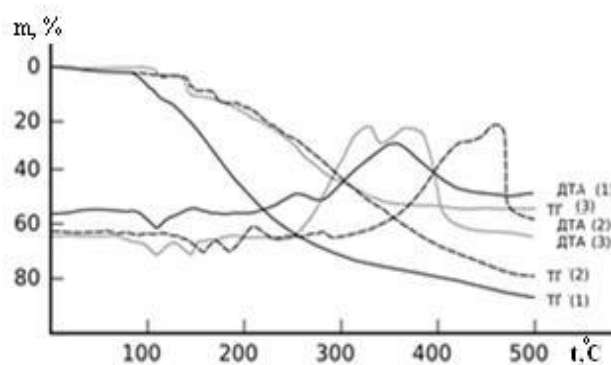


Рис. 3 Дериватограми комплексів $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3).

Аналіз кривих втрати маси продуктів показав, що на відміну від $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, комплекс $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ термічно більш стійкий. Перший і другий тер-

Т а б л и ц я 2

Термічна стійкість координаційних сполук $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, суміші $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та гетерокомплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Процес, °C	$\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Суміш $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Дегідратація	100	110, 150	95, 135	150, 175
Сублімація	120–150		150	160–270
Розклад	>270	>260	>270	>310

моефекти на кривій ДТГ гетероядерного комплексу при 150 і 175 °C відповідають відщепленню внутрішньокоординованих молекул води, а в області температур 160–270 °C проходить незначна сублімація комплексу. Загальна втрата маси складає 75–77 %, що свідчить про деяку леткість зразка ГМК. Крім того, залишок від нагрівання гетерометалічної сполуки, прожарений при температурі 800 °C, згідно з результатами елементного аналізу, містить неодим і нікель у співвідношенні ~ 2:1, що відповідає утворенню складного оксиду Nd_2NiO_4 . Знайдено (розраховано), %: Ni 14.47 (14.29), Nd 71.15 (70.12).

Виходячи з наведених даних, можна припустити, що при температурах 160–270 °C відбувається одночасно перебудова $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ спільно з сублімацією більш легкої нікелевої частини комплексу.

На останній стадії термодеструкції при $t > 310$ °C проходить повний розклад гетерометалічної сполуки, яка супроводжується значним екзо ефектом. Таким чином, комплекс $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ може бути використаний в якості прекурсору для одержання складнооксидних нікель-неодимвмісних структур.

Умовами, що визначають високі показники функціональних матеріалів і виробів на їх основі, є досягнення однорідності хімічного, фазового складу і однорідної морфологічної будови синтезованих продуктів. На

функціональні характеристики полікристалічних матеріалів великий вплив чинить наявність домішок, які концентруються на поверхні зерен. У більшості випадків для синтезу використовуються високочисті реактиви, які мають високу вартість. Автори оглядів [28, 29] розглядають можливість застосування сумішей металорганічних прекурсорів для одержання мультифероїдних плівок. Однак використання індивідуальних гетерометалічних 3d-4f-комплексів в якості прекурсорів змішаних оксидів є більш перспективним, завдяки «змішуванню» в прекурсорі іонів гетерометалів на молекулярному рівні.

Піроліз комплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і суміші монометалічних ацетилацетонатів $\text{Ni}(\text{II})$ та $\text{Nd}(\text{III})$ проводили зі зміною умов термолізу — варіювання швидкості нагріву (від 5 до 20 °C/хв), зміни кінцевої температури нагрівання (до 500 і до 800 °C), і часу витримки при кінцевій температурі (від 1 до 5 год). Контроль фазового складу отриманих оксидних порошків здійснювали за допомогою рентгенофазового аналізу. Встановлено, що зміна температурних режимів процесу піролізу впливає на характеристики отриманих матеріалів (ступінь аморфності, фазовий склад, наявність домішок).

На рис. 4 наведено дифрактограми зразків оксидних порошків, одержаних із суміші монокомплексів неодиму і нікелю з ацетилацетоном та їх гетерокомплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot$

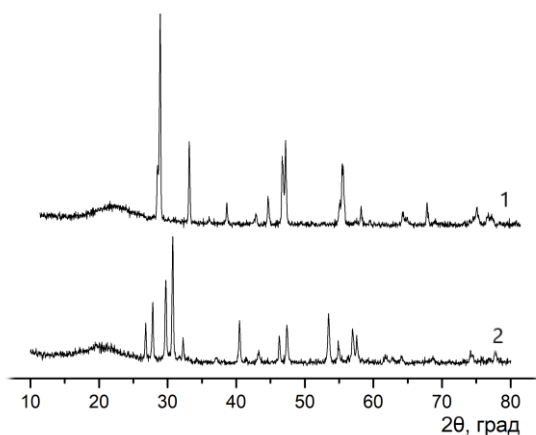


Рис..4. Дифрактограми зразків, одержаних піролізом суміші ацетилацетонатів неодиму і нікелю (1) та комплексу $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2); $t = 800^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ год.

$6\text{H}_2\text{O}$, одержаних з витримкою при температурі 800°C протягом 3 год.

Аналіз даних РФА показав, що в обох випадках піроліз супроводжується утворенням складного оксиду Nd_2NiO_4 , а також додаткових фаз: оксидів NiO , Nd_6O_{11} , Nd-Ni-O . Однак кількості останніх помітно менші у випадку використання гетерокомплексу. Отже, при застосуванні гетерометалічного комплексу для отримання складних оксидів одержано зразки порошку Nd_2NiO_4 з кращою фазовою однорідністю, в порівнянні з продуктом піролізу суміші монокомплексів неодиму і нікелю з ацетилацетоном. Також значно знижується температура термообробки гетерометалічного комплексу і час піролізу в порівнянні з методами твердофазного синтезу [30, 31].

ВИСНОВКИ. Синтезовано і виділено в кристалічному стані новий гетероядерний комплекс $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Комплекс досліджено методами ІЧ-спектроскопії, термічного і рентгенофазового аналізів. За даними термічного аналізу стійкість гетерометалічного комплексу вища, ніж у індивідуальних комплексів $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Сполука $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ може бути використа-

на в якості прекурсору для одержання складнооксидних структур. Дослідження фазових перетворень при термолізі $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і суміші монометалічних ацетилацетонатів $\text{Ni}(\text{II})$ та $\text{Nd}(\text{III})$ показало утворення складного оксиду Nd_2NiO_4 , однак у випадку гетерометалічного комплексу його чистота вища. Показано, що використання β -дикетонатних прекурсорів дозволяє знизити максимальну температуру синтезу з 1100 до 800°C та зменшити час термообробки з 12 до 3 год у порівнянні з описаним в літературі режимом.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНОГО ГЕТЕРОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА $\text{Nd}(\text{III})$ И $\text{Ni}(\text{II})$ КАК ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНООКСИДНЫХ СТРУКТУР

Л.И.Железна, Л.И.Слюсарчук*, Н.Б.Иваха, С.В.Кулешов, Е.К.Трунова

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина
*e-mail: sleillyuda@gmail.com

Синтезирован гетерометаллический ацетилацетонатный комплекс $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для получения никель-неодимсодержащих сложно-оксидных материалов. Исследованы физико-химические свойства комплекса с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрического и рентгенофазового анализов. Данные РФА и ИК-спектроскопии $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ подтвердили образование нового гетерометаллического однофазного соединения. В ИК-спектре $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдается изменение количества и положения полос в области валентных колебаний связей M-O , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ по сравнению с ИК-спектрами монометаллических комплексов $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Проведена оценка термической устойчивости синтезированного комплекса. Показано, что гетерометаллический комплекс $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ термически более устойчив, чем монометаллические ацетилацетонаты $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Nd}(\text{III})$. Гетерокомплекс может быть использован в качестве прекурсора для получения оксидных гетерометалли-

ческих структур. Пиролиз комплекса $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и, для сравнения пиролиз монокомплексов $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, проводили со сменой условий термолиза – изменение скорости нагрева (от 5 до 20 °C/мин), изменение конечной температуры нагревания (до 500 и до 800 °C), изменение времени выдержки при конечной температуре (от 1 до 5 часов). Установлено, что изменение температурных режимов процесса пиролиза влияет на характеристики полученных материалов (степень аморфности, фазовый состав, наличие примесей). Исследование состава продуктов пиролиза гетерокомплекса и смеси монометаллических ацетилацетонатов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Nd}(\text{III})$, полученных в условиях нагрева до 800 °C и выдержке при этой температуре в течение 3 часов, показало образование сложного оксида Nd_2NiO_4 , а также фазы оксидов NiO , Nd_6O_{11} , $\text{Nd}-\text{Ni}-\text{O}$. Однако их количество меньше в случае использования гетерокомплекса.

Показано, что значительно снижается температура термообработки гетерометаллического комплекса и время его пиролиза по сравнению с методами твердофазного синтеза.

К л ю ч е в ы е с л о в а: комплексы, неодим, никель, ацетилацетон, синтез, термический анализ, ИК-спектры, рентгенофазовый анализ, сложные оксиды.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE HETERONUCLEAR ACETYLACETONATE $\text{Nd}(\text{III})$ AND $\text{Ni}(\text{II})$ COMPLEX AS A PRECURSOR FOR OBTAINING COMPLEX-OXIDE STRUCTURES

L.I. Zheleznova, L.I. Sliusarchuk*, N.B. Ivakha, S.V. Kuleshov, O.K. Trunova

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

* e-mail: soleillyuda@gmail.com

The heterometallic acetylacetonate complex $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized to obtain nickel–neodymium-containing complex oxide materials. The properties of the complex have been investigated by physico-chemical methods of analysis (ele-

mental analysis, differential thermal analysis, IR spectroscopy, X-ray powder diffraction). The data of X-ray powder diffraction and IR spectroscopy of $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ confirmed the formation of a new heterometallic single-phase compound. In the IR spectrum of $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a change is observed in the amount and position of the bands in the region of stretching vibrations of the $\text{M}-\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ bonds, as compared to the IR spectra of the monometallic complexes $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

An assessment of the thermal stability of the complex has been performed. It was shown that the synthesized heterometallic complex $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is thermally more stable than monometallic acetylacetonates of $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Nd}(\text{III})$. The heterocomplex can be used as a precursor to obtain heterometallic oxide structures. The pyrolysis of the $\text{NdNi}(\text{AA})_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ complex and, for comparison, the pyrolysis of the monocomplexes $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Nd}(\text{AA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were carried out with changing the thermolysis conditions — change of heating rate (from 5 to 20 °C/min), change of the final heating temperature (to 500 and to 800 °C), change of the exposure time at the final temperature (from 1 to 5 hours). It has been established that a change in the temperature conditions of the pyrolysis process affects the characteristics of the materials obtained (degree of amorphism, phase composition, the presence of impurities). The study of the composition of the pyrolysis products of the heterocomplex and the mixture of monometallic acetylacetonates of $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Nd}(\text{III})$, obtained under heating to 800 °C and holding at this temperature for 3 hours, showed the formation of a complex oxide Nd_2NiO_4 , as well as other phases NiO , Nd_6O_{11} , $\text{Nd}-\text{Ni}-\text{O}$. However, their amount is smaller in the case of using a heterocomplex.

It is shown that the temperature of heat treatment of the heterometallic complex and the time of its pyrolysis are much less in comparison with solid-phase synthesis methods.

K e y w o r d s: complexes, neodymium, nickel, acetylacetone, synthesis, thermal analysis, IR spectra, X-ray powder diffraction, complex oxides.

ЛІТЕРАТУРА

1. Трунова Е.К., Железнова Л.И., Герасимчук А.И., Бережницкая А.С. Металлокомплексы β-дикетонатов.

- тонов как базовые компоненты наноконкомпозитных систем // Укр. хим. журн. - 2015. -**81**, № 11. -С. 39–53.
2. Доброхотова Ж.В., Коротеева П.С., Кирдянкин Д.И. и др. Получение манганитов лантанидов LnMnO_3 и LnMn_2O_5 из индивидуальных молекулярных прекурсоров // Журн. неорган. химии. -2015. -**60**, № 12. -С. 1567–1578.
 3. Malghe Y.S., Dharwadkar S.R. LaCrO_3 Powder from lanthanum trisoxalatochromate (III) (LTCR) pre-cursor. Microwave aided synthesis and thermal characterization // J. Therm. Anal. Calorim. - 2008. -**91**. -P. 915–918.
 4. Malghe Y.S., Gurjar A.V., Dharwadkar S.R. LaCrO_3 Synthesis of LaCoO_3 from lanthanum trisoxalato-cobaltate (III) (LTC) precursor employing microwave heating technique // J. Therm. Anal. Calorim. - 2004. -**78**. -P. 739–744.
 5. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Панащенко В.М., Железнова Л.И. Раскрытие хелатного цикла в β -дикетонатных лигандах при образовании полиядерных комплексов металлов и олигомеров. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 1–2. - С. 77–84.
 6. Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А. Перспективы применения координационных со-единений металлов для сборки молекулярных агрегатов // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 10. -С. 67–71.
 7. Скопенко В.В., Амирханов В.М. Слива Т.Ю. и др. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β -дикетонов и их структурных аналогов // Успехи химии. -2004. -**73**, № 8. -С. 797–813.
 8. Phillips II Theodore Sands, Donald E., Wagner William F. The Crystal and Molecular Structure of Diaquotris(acetylacetonato)lanthanum (III) // Inorg. Chem. -1968. -**7**, -№ 11. -P. 2295-2299.
 9. Асланов Л.А., Порай-Кошиц М.А., Декапривевич М.О. О кристаллической структуре дигидрата трис-ацетилацетоната неодима // Журн. структур. химии. -1971. -**12**, № 3. -С. 470–473.
 10. Мартыненко Л.И., Бурова С.А., Писаревский А.П. Гидраты трис-ацетилацетоната иттербия // Координац. химия. -1995. -**21**, № 5. -С. 424–431.
 11. Ильинский А.Л., Асланов Л.А., Иванов В.И. и др. Молекулярная и кристаллическая структура тригидрата трис-ацетилацетоната европия // Журн. структур. химии. -1969. -**10**, № 2. -С. 285–289.
 12. Cunningham James A., Sands Donald E., Wagner William F. The Crystal and Molecular Structure of Yttrium Acetylacetonate Trihydrate // Inorg. Chem. -1967. -**6**, -№ 3. -P. 499–503.
 13. Асланов Л.А., Корытный Е.Ф., Порай-Кошиц М.А. О строении кристаллов тригидрата трис-ацетилацетоната гольмия // Журн. структур. химии. -1971. -**12**, -№ 4. -С. 661–667.
 14. Кузьмина Н.П., Рогачев А.Ю., Спиридонов Ф.М. и др. Гетеробиметаллические $f-d$ -комплексы, про-изводные β -дикетонатов РЗЭ (III) и $\text{N}_2\text{N}'$ -этилен-бис-салицилальдииминатов никеля (II) и меди (II) // Журн. неорган. химии. -2000. -**45**, № 9. -С. 1468–1475.
 15. Орлова, Е.В., Гольдберг А.Е., Кискин М.А. и др. Биядерные гетерометаллические пивалатные $\{\text{M}-\text{Ln}\}$ -комплексы ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}; \text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$): синтез, строение и термораспад // Изв. АН. Сер. Хим. -2011. -№ 11. -С. 2195–2208.
 16. Самусь Н.М., Цапков В.И., Хорошун И.В. и др. Гетероядерные медь-, никель- или кобальтсодержащие салицилиденсемикарбазидаты редкоземельных элементов // Координац. химия. - 2000. -**26**, № 4. -С. 300–304.
 17. Байдина И.А., Крисюк В.В., Стабников П.А. Структура и свойства гетерокомплексных соединений на основе гексафторацетилацетоната свинца (II) и β -дикетонатов меди (II) // Журн. структур. Химии. -2006. -**47**, № 6. -С. 1123–1127.
 18. Байдина И.А., Крисюк В.В., Пересыпкина Е.В., Стабников П.А. Структура и свойства гетерокомплексных соединений на основе гексафтор-ацетилацетоната свинца (II) и трифторацетил-ацетоната меди (II) $\text{Cu}(\text{tfa})_2\cdot\text{Pb}(\text{hfa})_2$ // Журн. структур. Химии. -2008. -**49**, № 2. -С. 317–321.
 19. Байдина И.А., Крисюк В.В., Пересыпкина Е.В. Стабников П.А. Явление транс-цис-изомеризации β -дикетоната меди (II) при сокристалли-

- зации с гексафторацетилацетонатом свинца (II) // Журн. структур. Химии. -2008. -**49**, № 3. -С. 507–511.
20. Кузьмина Н.П., Куприянова Г.Н., Троянов С.И. Исследование кристаллической структуры и вакуумной сублимации продукта взаимодействия гексафторацетилацетоната иттрия и ацетилацетоната меди $[Y(Hfa)_3(H_2O)_2Cu(Acac)_2]$ // Координац. химия. -2000. -**26**, № 5. -С. 390–395.
 21. Гуревич М.З., Сас Т.М., Лебедева Н.Е. и др. Термическая устойчивость ацетилацетонатов некоторых переходных элементов // Журн. неорган. химии. -1972. -**17**, № 4. -С. 1073–1077.
 22. Кузьмина Н.П., Миронов А.В., Рогачев А.Ю. Строение и летучесть фенантролин- β -дикетонатных комплексов РЗЭ // Журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева. -2004. -**48**, № 1. -С. 15–23.
 23. Гарновский А.Д., Урлянд И.Е., Васильченко И.С. и др. Металлокомплексы β -дикетонатных производных // Там же. -2004. -**48**, № 1. -С. 5–14.
 24. Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И. Свойства и строение аддуктов трис-ацетилацетонатов редкоземельных элементов с *o*-фенантролином // Журн. неорган. химии. -1986. -**31**, вып. 7. -С. 1699–1705.
 25. Халмурзаев Н.К., Муравьева И.А., Мартыненко Л.И. и др. Изучение строения кристаллогидратов ацетилацетонатов редкоземельных элементов термогравиметрическим и ИК-спектроскопическим методами // Там же. -1975. -**20**, № 7. -С. 1752–1758.
 26. Накамото К. Инфраструктурная спектроскопия неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
 27. Грибов Л.А., Золотов Ю.А., Носкова М.Н. Исследование строения ацетилацетонатов методом инфракрасной спектроскопии // Журн. структур. химии. -1968. -**9**, № 3. -С. 448–457.
 28. Singh M.K., Yang Y., Takoudis C.G. Synthesis of multifunctional multiferroic materials from meta-
 - lorganics // Coord. Chem. Rev. -2009. -**253**, №23-24. -P. 2920-2934.
 29. Zhang W., Ye H.-Y., Xiong R.-G. Metal-organic coordination compounds for potential ferroelectrics // Coord. Chem. Rev. -2009. -**253**, № 23–24. -P. 2980–2997.
 30. Zakhvalinskii V.S., Laiho L., Lisunov K.G. et al. Variable-range hopping conduction in $LaMnO_3+\delta$ // Phys.Solid State. -2007. -**49**. -P. 918–924.
 31. Samantaray S., Mishra D.K., Pradham S.K. et al. Correlation between structural, electrical and magnetic properties of $GdMnO_3$ bulk ceramics // J. Magn. Magn. Mater. -2013. -**339**. -P. 168–174.

REFERENCES

1. Trunov E.K., Zheleznova L.I., Gerasimchuk A.I., Berezhnitskaya A.S. Metal complexes of β -diketonates as the basic components of nanocomposite systems. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2015. **81** (11): 39. [in Russian].
2. Dobrokhotova J.V., Koroteeva P.S., Kirdyankin D.I., Kiskin M.A., Kovba M.L., Efimov N.N., Gavrikov A.V., Tyurin A.V., Novotortsev V.M. Obtaining the lanthanide manganites $LnMnO_3$ and $LnMn_2O_5$ from individual molecular precursors. *Zhurn. Neorg. Khimii.* 2015. **60** (12): 1567. [in Russian].
3. Malghe Y.S., Dharwadkar S.R. $LaCrO_3$ Powder from lanthanum trisoxalatochromate (III) (LTCR) precursor. Microwave aided synthesis and thermal characterization. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. **91**: 915.
4. Malghe Y.S., Gurjar A.V., Dharwadkar S.R. $LaCrO_3$ Synthesis of $LaCoO_3$ from lanthanum trisoxalatochromate (III) (LTC) precursor employing microwave heating technique. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004. **78**: 739.
5. Gerasimchuk A.I., Mazurenko E.A., Panashenko V.M., Zheleznova L.I. The opening of the chelate cycle in β -diketonate ligands during the formation of polynuclear metal complexes and oligomers. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2006. **72** (1–2): 77. [in Russian].

6. Gerasimchuk A.I., Zheleznova L.I., Mazurenko E.A. Prospects for the use of metal coordination compounds for the assembly of molecular aggregates. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2006. **72** (10): 67. [in Russian].
7. Skopenko V.V., Amirkhanov V.M., Sliva T.Yu., Vasilchenko I.S., Anpilova E.L., Garnovskii A.D. Various types of metal complexes based on chelating β -diketones and their structural analogues. *Russ. Chem. Rev.* 2004. **73** (8): 797.
8. Phillips II Theodore, Sands Donald E., Wagner William F. The Crystal and Molecular Structure of Diaquotrís (acetylacetonato)lanthanum (III). *Inorg. Chem.* 1968. **7** (11): 2295.
9. Aslanov L.A., Porai-Koshits M.A., Dekaprylevich M.O. On the crystal structure of neodymium tris-acetylacetonate dihydrate. *Zh. Struct. Khimii.* 1971. **12** (3): 470. [in Russian].
10. Martynenko L.I., Burova S.A., Pisarevsky A.P. Ytterbium tris-acetylacetonate hydrates. *Koord. Khimiya.* 1995. **21** (5): 424. [in Russian].
11. Ilinsky A.L., Aslanov L.A., Ivanov V.I., Khalilov A.D., Petrukhin O.M. Molecular and crystal structure of europium tris-acetylacetonate trihydrate. *Zhurn. Struct. Khimii.* 1969. **10** (2): 285. [in Russian].
12. James A. Cunningham, Donald E. Sands, William F. Wagner. The Crystal & Molecular Structure of Yttrium Acetylacetonate Trihydrate. *Inorg.Chem.* 1967. **6** (3): 499.
13. Aslanov L.A., Korytny E.F., Poray-Koshits M.A. The structure of crystals of holmium tris-acetylacetonate trihydrate. *Zhurn. Struct. Khimii.* 1971. **12** (4): 661. [in Russian].
14. Kuzmina N.P., Rogachev A.Yu., Spiridonov F.M., Dedlovskaya Ye.M., Ketsko V.A., Glaze A., Battiston J. Heterobimetallic $f-d$ complexes, derivatives of β -diketonates of rare-earth elements (III) and N, N'-ethylene-bis-salicylaldehydes of nickel (II) and copper (II). *Zhurn. Neorgan. Khimii.* 2000. **45** (9): 1468. [in Russian].
15. Orlova E.V., Goldberg A.E., Kiskin M.A., Korotev P.S., Emelina A.L., Bykov M.A., Aleksandrov G.G., Dobrokhotova J.V., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. Binuclear heterometallic pivalate {M–Ln} complexes (M = Co, Ni, Cu; Ln = Sm, Gd): synthesis, structure, and thermal decomposition. *Izv. Ac. of the Sc. (chem.)* 2011. (11): 2195. [in Russian].
16. Samus N.M., Tsapkov V.I., Horoshun I.V., Petrenko P.A., Gulya A.P. Heteronuclear copper, nickel or cobalt-containing salicylidenesemicarbazidates of rare-earth elements. *Koord. Khimiya.* 2000. **26** (4): 300. [in Russian].
17. Baydina I.A., Krisyuk V.V., Stabnikov P.A. The structure of heterocomplex compounds based on the plumbum (II) hexafluoroacetylacetonate and β -diketonates of copper (II). *Zhurn. Struct. Khimii.* 2006. **47** (6): 1123. [in Russian].
18. Baydina I.A., Krisyuk V.V., Peresypkina E.V., Stabnikov P.A. The structure and properties of heterocomplexes based on the plumbum (II) hexafluoroacetylacetonate and copper trifluoroacetylacetonate (II) $\text{Cu}(\text{tfa})_2 \cdot \text{Pb}(\text{hfa})_2$. *Zhurn. Struct. Khimii.* 2008. **49** (2): 317. [in Russian].
19. Baydina I.A., Krisyuk V.V., Peresypkina E.V., Stabnikov P.A. The phenomenon of trans-cis isomerization of copper (II) β -diketonate during cocrystallization with the plumbum (II) hexafluoroacetylacetonate. *Zhurn. Struct. Khimii.* 2008. **49** (3): 507. [in Russian].
20. Kuzmina N.P., Kupriyanov G.N., Troyanov S.I. The study of the crystal structure and vacuum sublimation product of the interaction of yttrium hexafluoroacetylacetonate and copper acetylacetonate $[\text{Y}(\text{Hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{Acac})_2]$. *Koord. Khimiya.* 2000. **26** (5): 390. [in Russian].
21. Gurevich M.Z., Sas T.M., Lebedeva N.E., Zelensov V.V., Stepin B.D. Thermal stability of acetylacetonates of some transition elements. *Zhurn. Neorgan. Khimii.* 1972. **17** (4): 1073. [in Russian].
22. Kuzmina N.P., Mironov A.V., Rogachev A.Yu. Structure and volatility of phenanthroline- β -diketonate complexes of rare earth elements. *Ros. Khim. Zhurn.* 2004. **48** (1): 15. [in Russian].
23. Garnovsky A.D., Urland I.E., Vasilchenko I.S., Uraev A.I., Burlov A.S., Bicharov A.V., Anpilova E.L., Korshunov O.Yu. Metal complexes of β -

- diketonate derivatives. *Ros. Khim. Zhurn.* 2004. **48** (1): 5. [in Russian].
24. Dzyubenko N.G., Martynenko L.I. Properties and structure of adducts of tris-acetylacetonate of rare-earth elements with o-phenantroline. *Zhurn. Neorgan. Khimii.* 1986. **31** (7): 1699. [in Russian].
25. Khalmurzaev N.K., Muravieva I.A., Martynenko L.I., Spitsyn V.I., Berlyand A.S., Dzyubenko N.G., Stukelman E.D. Study of the structure of crystalline hydrates of rare-earth acetylacetonates by thermogravimetric and IR spectroscopic methods. *Zhurn. Neorgan. Khimii.* 1975. **20** (7): 1752. [in Russian].
26. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, fourth ed.* (NY: John Wiley & Sons Inc., 1986)..
27. Gribov L.A., Zolotov Yu.A., Noskova M.N. Investigation of the structure of acetylacetonates by infrared spectroscopy. *Zhurn. Structur. Khimii* 1968. **9** (3): 448. [in Russian].
28. Singh M.K., Yang Y., Takoudis C.G. Synthesis of multifunctional multiferroic materials from metalorganics. *Coord. Chem. Rev.* 2009. **253** (23–24): 2920.
29. Zhang W., Ye H.-Y., Xiong R.-G. Metal-organic coordination compounds for potential ferroelectrics. *Coord. Chem. Rev.* 2009. **253** (23–24): 2980.
30. Zakhvalinskii V.S., Laiho L., Lisunov K.G., Lahderanta E., Petrenko P.A., Stepanov Yu.P., Stamov V.N., Shubnikov M.L., Khokhulin A.V. Variable-range hopping conduction in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. *Phys. Solid State.* 2007. **49**: 918.
31. Samantaray S., Mishra D.K., Pradham S.K., Mishra P., Sekhar B.R., Behera D., Rout P.P., Das S.K., Sahu D.R., Roul B.K. Correlation between structural, electrical and magnetic properties of GdMnO_3 bulk ceramics. *J. Magn.Magn.Mater.* 2013. **339**: 168.

Надійшла 11.07.2019

А.Е. Шумейко^{1,2*}, М.Л. Кострикин¹, И.В. Капитанов^{1,3}, А.А. Сердюк^{1,3},
Н.И. Бураков¹, А.Ф. Попов¹

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ОКСИМНЫМИ ГРУППАМИ ПАВ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА, ПИРИДИНА И АЛКИЛАМИНОВ

¹ Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Харьковское шоссе, 50, Киев, 02160, Украина

² Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина

³ Центр передового опыта в области зеленой химии Европейского исследовательского пространства, Отделение химии и биотехнологии, факультет наук, Таллиннский технический университет, Академия, 15, Таллинн, 12618, Эстония

* e-mail: ashumeiko@ukr.net

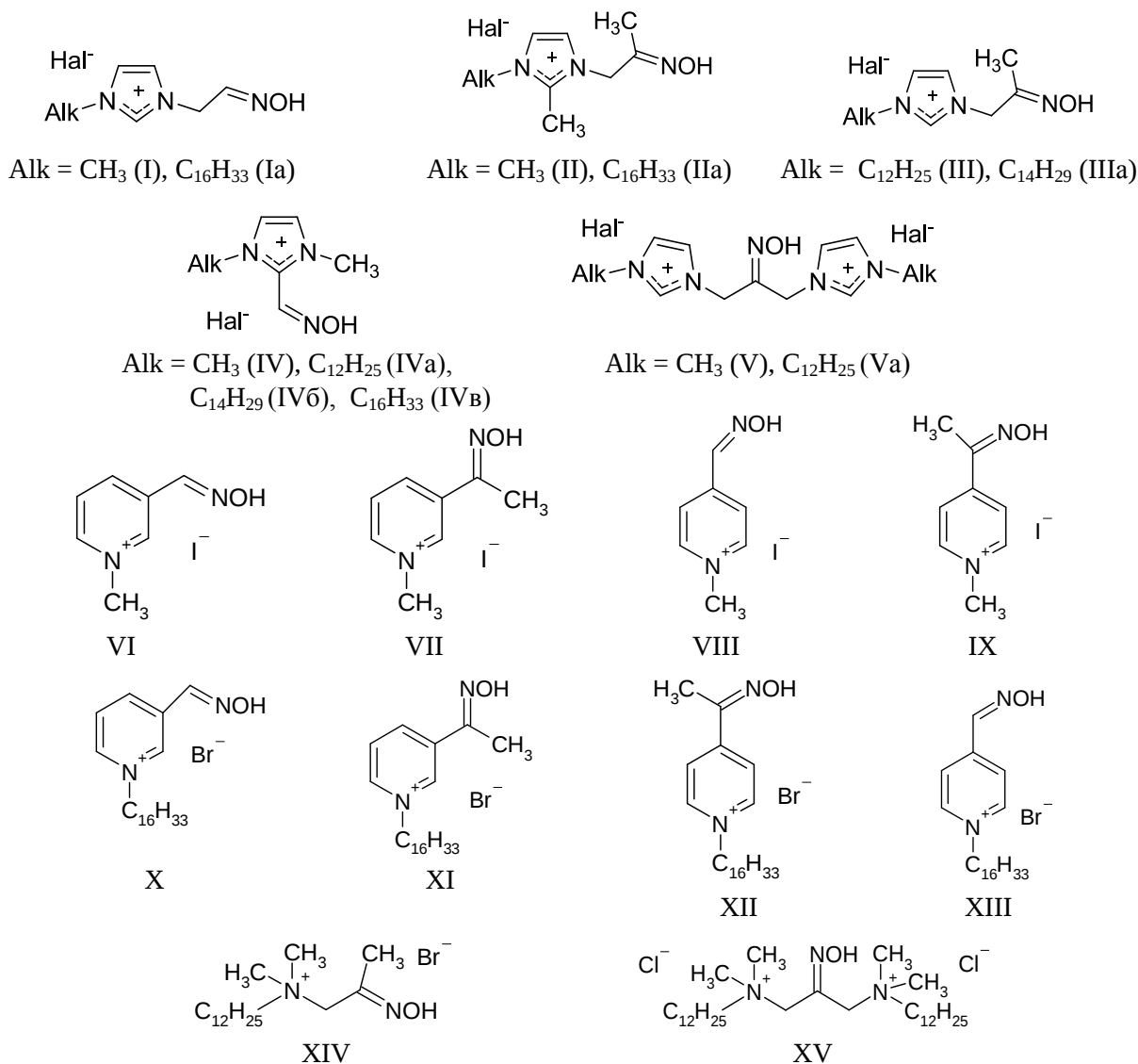
Проанализированы подходы к синтезу имидазолиевых, пиридиновых и тетраалкиламмониевых ПАВ, функционализированных оксимной группой. Усовершенствованы методы получения ряда промежуточных и целевых продуктов, приведены наиболее оптимальные методики их синтеза, а также данные физико-химических исследований, подтверждающих их состав и строение.

К л ю ч е в ы е с л о в а: функционализированные ПАВ, оксимины, соли имидазолия, пиридиния, тетраалкиламмония.

ВВЕДЕНИЕ. В последние десятилетия изучение физико-химических свойств микроорганизованных сред — растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), микроэмульсий, ионных жидкостей и др. — находится в центре пристального внимания исследователей [1–5]. Проведение реакций в микроорганизованных средах, которые в ряде случаев можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, представляет не только научный, но и практический интерес, поскольку открывает новые возможности регулирования скоростей и направлений химических процессов [6]. Так, мицеллярные эффекты ПАВ в реакциях анионных нуклеофилов могут быть использованы при создании организованных молекулярных систем, быстро и необратимо расщепляющих

высокотоксичные фосфор- и сераорганические соединения. Применение токсичных пестицидов, к числу которых относятся эфиры диалкилфосфорной, диалкилтиофосфорной и диалкилдитиофосфорной кислот, сопровождается загрязнением почвы и грунтовых вод, а огромные запасы этих веществ требуют разработки методов экологически безопасной утилизации [2, 7]. Дизайн реагентов для быстрого и необратимого разложения экотоксикантов, в том числе соединений фосфора и серы, требует конструирования систем, обладающих как высокой нуклеофильностью, так и высокой сольбилизирующей способностью по отношению к гидрофобным субстратам.

Нами были синтезированы мономерные и димерные ПАВ, в головную группу ко-



торых входит имидазольное (I–V), пиридинное (VI–XIII) и тетраалкиламмониевое ядро (XIV–XV), функционализированные ковалентно связанной оксиматной группой, а также их метильные аналоги.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез соединений I–XV осуществляли по разработанным нами методикам и с учетом литературных данных [8–11]. Состав, структура и чистота полученных соединений подтверждены данными ЯМР-спектроскопии, тонкослойной хроматографии и элементного анали-

за. ЯМР-спектры записывали на приборе BRUKER Avance II 400 (400 МГц), в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. Хроматографию в тонком слое силикагеля выполняли на пластинах Merck SilicaGel 60 F₂₅₄ (элюент – хлороформ : метанол = 10:1).

Были усовершенствованы методы получения ряда промежуточных продуктов, прежде всего для реакции алкилирования имидазола, с использованием условий межфазного катализа твердая фаза—жидкость. Такой метод, с применением системы гидроксид калия—ацетон, позволил свести к минимуму об-

разование побочных продуктов квартизации второго атома азота гетероцикла, существенно упростить их очистку и повысить выход целевого продукта.

Синтез ключевых полупродуктов

1-Додецилимидазол. К раствору 0.06 моль имидазола в 60 мл сухого ацетона добавляли 0.06 моль 1-бромдодекана и 0.07 моль тщательно растертого гидроксида калия. Затем смесь кипятили 8 часов, ацетон упаривали, остаток перегоняли в вакууме (0.5–0.8 мм рт.ст.). Выход — 92 %, т.кип. — 165–170 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J , Гц): 0.88 (3H, т, $J = 6.8$, CH_3), 1.19–1.40 (18H, м, $(\text{CH}_2)_9$), 1.71–1.81 (2H, м, CH_2), 3.92 (2H, т, $J = 7.2$, $\text{CH}_2\text{--N}$), 6.90 (1H, с, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.05 (1H, с, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 7.48 (1H, с, $\text{CH}_{\text{аром}}$).

Найдено, %: С 76.24; Н 11.92; N 11.83. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 76.21; Н 11.94; N 11.85.

1-Гексадецилимидазол. Смесь 1.76 моль имидазола и 0.71 моль цетилбромида в 350 мл метанола кипятили в течение 40 часов, растворитель отгоняли, остаток промывали водой, сушили бензолом с насадкой Дина-Старка. После удаления бензола полученный продукт дважды перегоняли в вакууме (5–7 мм рт.ст.). Выход — 31 %, т.кип. — 243–250 °С. Спектр ЯМР ^1H (200 МГц; $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 0.80–0.90 (т, 3H), 1.10–1.35 (м, 26 H), 0–1.75 (м, 2H), 3.90–4.00 (т, 2H), 6.85 (с, 1H), 7.15 (с, 1H), 7.60 (с, 1H).

Найдено, %: С 77.93, Н 12.48, N 9.61. $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 78.02, Н 12.41, N 9.58.

1,3-Дихлорацетоксим. Смесь 0.05 моль 1,3-дихлорацетона, 0.1 моль гидрохлорида гидроксиламина, 25 мл этанола и 2.5 мл воды кипятили в течение 8 часов. После охлаждения смесь выливали в 50 мл воды и экстрагировали образовавшийся продукт хлористым метиленом, который отделяли, сушили сульфатом магния и упаривали досуха. Выход — 62 %, $n_D^{30} = 1.5041$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4.29 (2H, с, CH_2), 4.41 (2H, с, CH_2),

7.91 (1 H, с, уш., N–OH).

Найдено, %: С 25.40; Н 3.52; Cl 49.91; N 9.89. $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$. Вычислено, %: С 25.38; Н 3.55; Cl 49.94; N 9.86.

1-Диметил-2-(гидроксииминопропил)-амин. Раствор 0.09 моль 1-хлорацетоксима в 20 мл этанола и 50 мл 40 %-го водного раствора диметиламина нагревали в герметично закрытом сосуде при 60 °С в течение 24 часов. После охлаждения реакционную массу дважды экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом натрия, после чего эфир удаляли, а остаток кристаллизовали из метанола. Выход 57 %. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.74 с (3H, CH_3), 2.09 с (6H, 2 CH_3), 2.83 с (2H, CH_2), 10.50 с (1H, N–OH).

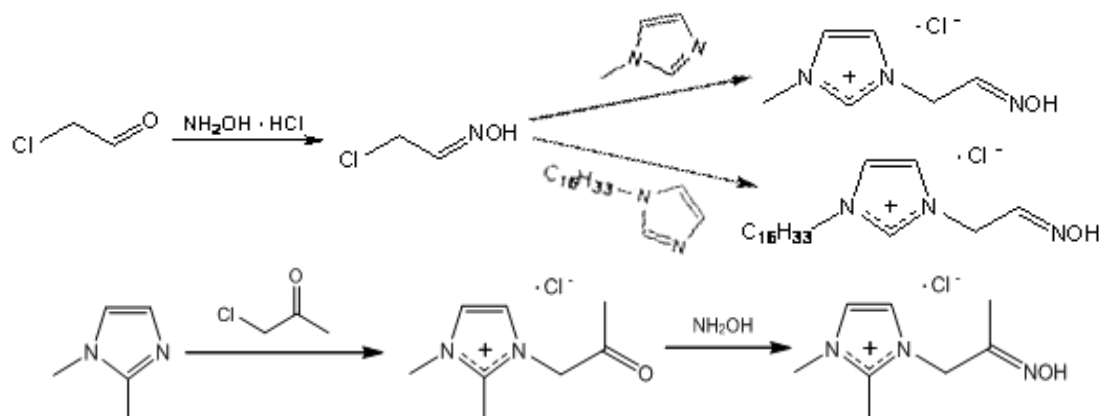
Найдено, %: С 52.07; Н 10.87; N 23.94. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 51.70; Н 10.41; N 24.12.

1-Метил-2-(гидроксииминометил)имидазол. Раствор 0.055 моль гидроксида калия в 10 мл метанола добавляли к суспензии 0.055 моль гидрохлорида гидроксиламина в 10 мл горячего (~60 °С) метанола. Смесь перемешивали 40 мин и отфильтровывали. К полученному раствору добавляли раствор 0.05 моль 1-метил-2-имидазолкарбоксальдегида в 10 мл метанола и выдерживали 4 часа при комнатной температуре, после чего растворитель упаривали досуха, остаток кристаллизовали из изопропанола. Выход — 85 %, т.пл. 154–155 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.81 (3 H, с, CH_3); 7.02 (1 H, с, $\text{CH}_{\text{аром}}$); 7.29 (1 H, с, $\text{CH}_{\text{аром}}$); 8.07 (1 H, с, CH=N); 11.59 (1 H, с, N–OH).

Найдено, %: С 48.01; Н 5.63; N 33.56. $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 47.99; Н 5.64; N 33.58.

Синтез имидазольевых ПАВ и их немицеллообразующих аналогов

Получение функционализированных оксимной группой имидазольевых ПАВ проводили путем взаимодействия различных алкилимидазолов с хлорацетальдоксимом в аце-



тонитриле или ацетоне. В других случаях использовали хлорацетон, которым алкилировали один из атомов азота гетероцикла, а затем проводили реакцию оксогруппы с гидроксиламином, получая соответствующие целевые продукты [12–14]. Выше приведена общая схема получения имидазолиевых ПАВ и далее рассмотрены конкретные методики их синтеза.

1-Метил-3-(2-гидроксииминоэтил)-имидазолий хлорид (I). Раствор 0.125 моль N-метилимидазола в 50 мл ацетонитрила при охлаждении (не выше 30 °С) и перемешивании прикапывали к раствору 0.15 моль хлорацетальдоксима в 100 мл ацетонитрила в течение 30 мин. Далее перемешивание продолжали в течение 12 часов. Полученный осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом (20 мл), диэтиловым эфиром (60 мл) и изопропанолом (150 мл). Сушили в вакуум-эксикаторе. Выход 75 %. $T_{пл}$ 178–180 °С. Спектр ЯМР 1H (200 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.90 (с, 3H), 5.05–5.10 (д, 2H), 7.50–7.55 (т, 1H), 7.80 (с, 2H), 9.55 (с, 1H), 11.40 (с, 1H).

Найдено, %: С 41.15; Н 5.81; N 23.85. $C_6H_{10}ClN_3O$. Вычислено, %: С 41.03; Н 5.74; N 23.93.

1-Гексадецил-3-(2-гидроксииминоэтил)-имидазолийхлорид (Ia). Раствор 0.16 моль N-цетилимидазола в 100 мл этанола при охлаждении (не выше 30 °С) и перемешивании прикапывали к раствору 0.18 моль хлорацетальдоксима в 50 мл этанола в течение 1 часа.

Реакционную смесь оставляли на два дня при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали трижды диэтиловым эфиром порциями по 50 мл, сушили в вакуум-эксикаторе. Выход 47 %, $T_{пл}$ 160–162 °С. Спектр ЯМР 1H (200 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.80–0.95 (т, 3H), 1.10–1.35 (м, 26 H), 1.70–1.85 (м, 2H), 4.15–4.25 (т, 2H), 5.00–5.10 (д, 2H), 7.55–7.65 (т, 1H), 7.80 (с, 1H), 7.85 (с, 1H), 9.45 (с, 1H), 11.40 (с, 1H).

Найдено, %: С 65.39; Н 10.41; N 10.87. $C_{21}N_4OClN_3$. Вычислено, %: С 65.34; Н 10.45; N 10.89.

1,2-Диметил-3-(2-гидроксииминопропил)-имидазолий хлорид (II). Смесь 0.027 моль хлорацетона и 0.027 моль 1,2-диметилимидазола в 50 мл метанола кипятили в течение 15 часов. Затем растворитель упаривали до объема 20 мл. К полученному раствору прикапывали в течение 1 часа эквимольное количество раствора гидроксиламина в метаноле, который был предварительно приготовлен из гидрохлорида гидроксиламина и метилата натрия в метаноле. Реакционную смесь оставляли на два дня при комнатной температуре, после чего фильтровали, фильтрат упаривали, полученный осадок промывали горячим ацетонитрилом, сушили в вакуум-эксикаторе. Выход 49 %. $T_{пл}$ 230–232 °С. Спектр ЯМР 1H (200 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.80 (с, 3H), 2.55 (с, 3H), 3.80 (с, 3H), 5.05 (с, 2H), 7.75 (с, 2H), 11.15 (с, 1H).

Найдено, %: С 47.14, Н 6.97; N 20.65. $C_8H_{14}ClN_3O$. Вычислено, %: С 47.17; Н 6.93; N 20.63.

1-Гексадецил-2-метил-3-(2-гидроксииминопропил)имидазолий хлорид (IIa). Раствор 0.039 моль хлорацетона и 0.039 моль 1-цетил-2-метилимидазола в 300 мл толуола кипятили в течение 3 суток. Далее растворитель упаривали и образовавшуюся маслянистую жидкость растворяли в 50 мл метанола. К этому раствору в течение 1 часа прикапывали эквимольное количество раствора гидроксиламина в метаноле, который был предварительно приготовлен из гидрохлорида гидроксиламина и метилата натрия в 40 мл метанола. Затем смесь оставляли на сутки, после чего кипятили в течение 10–15 мин с активированным углем, фильтровали, фильтрат упаривали, полученный осадок кристаллизовали из 50 мл ацетонитрила, сушили в вакуум-эксикаторе. Выход 42 %. $T_{пл}$ 195–198 °С. Спектр ЯМР 1H (200 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.80–0.95 (т, 3Н), 1.10–1.35 (м, 26Н), 1.65–1.80 (м, 2Н), 1.85 (с, 3Н), 2.60–2.65 (с, 3Н), 4.15–4.25 (т, 2Н), 5.00–5.05 (с, 2Н), 7.70–7.80 (с, 2Н), 11.05 (с, 1Н).

Найдено, %: С 66.73; Н 10.68; N 10.19. $C_{23}H_{44}ClN_3O$. Вычислено, %: С 66.71; Н 10.71; N 10.15.

1-Додецил-3-(2-гидроксииминопропил)имидазолий хлорид (III). $T_{пл}$ 125–126 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.82–0.86 (т, 3Н), 1.15–1.35 (м, 18Н), 1.70–1.85 (м, 5Н), 4.15–4.20 (т, 2Н), 4.97 (с, 2Н), 7.73 (с, 1Н), 7.82 (с, 1Н), 9.27 (с, 1Н), 11.05–11.25 (уш. с, 1Н).

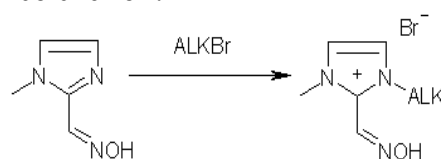
Найдено, %: С 62.90; Н 9.98; N 12.19. $C_{18}H_{34}ClN_3O$. Вычислено, %: С 62.86; Н 9.96; N 12.22.

1-Тетрадецил-3-(2-гидроксииминопропил)имидазолий хлорид (IIIa). $T_{пл}$ 127–128 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.82–0.87 (т, 3Н), 1.15–1.35 (м, 22Н), 1.70–1.85 (м, 5Н), 4.15–4.25 (т, 2Н), 4.98 (с, 2Н), 7.74 (с,

1Н), 7.83 (с, 1Н), 9.29 (с, 1Н), 11.05–11.25 (уш. с, 1Н).

Найдено, %: С 64.61; Н 10.32; N 11.26. $C_{20}H_{38}ClN_3O$. Вычислено, %: С 64.58; Н 10.30; N 11.30.

Синтез имидазолиевых ПАВ IV, IVa, IVб, IVв проводили путем взаимодействия 1-метил-2-(гидроксииминометил)имидазола (см. выше раздел получения ключевых продуктов) с галоидным алкилом в соответствии со схемой:



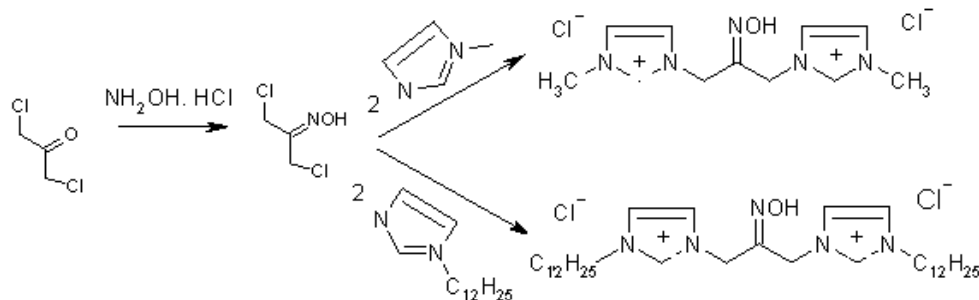
1,3-Диметил-2-(1-гидроксииминометил)имидазолий иодид (IV). Метилиодид (0.032 моль) по каплям прибавляли к раствору 0.008 моль 1-метил-2-(оксиминометил)имидазола в 10 мл метанола и выдерживали 12 суток при комнатной температуре. Далее раствор упаривали до объема $\approx$ 3 мл, охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 0.5 мл охлажденного метанола, а затем 1.5 мл ацетонитрила. Выход 80 %, $T_{пл}$ 221 °С (разл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.92 (6Н, с, 2CH₃), 7.80 (2Н, с, 2CH_{аром}), 8.52 (1Н, с, CH=N); 13.0 (1Н, с, N–OH).

Найдено, %: С 26.97; Н 3.79; N 15.71. $C_6H_{10}IN_3O$. Вычислено, %: С 26.98; Н 3.77; N 15.73.

1-Метил-3-додецил-2-(гидроксииминометил)имидазолий бромид (IVa). Выход 65 %. $T_{пл}$ 162–163 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (J, Гц): 0.84 (3Н, т, $J = 6.8$, CH₃); 1.18–1.31 (18Н, м, (CH₂)₉); 1.65–1.76 (2Н, м, CH₂); 3.91 (3Н, с, CH₃); 4.30 (2Н, т, $J = 7.3$, CH₂N⁺); 7.86 (1Н, с, CH_{аром}); 7.90 (1Н, с, CH_{аром}); 8.55 (1Н, с, CH=N); 13.00 (1Н, с, N–OH).

Найдено, %: С 54.51; Н 8.63; N 11.19. $C_{17}H_{32}BrN_3O$. Вычислено, %: С 54.54; Н 8.62; N 11.22.

1-Метил-3-тетрадецил-2-(гидроксиими-



нометил)имидазолий бромид (IVб). Выход 60 %. $T_{\text{пл}}$ 175–176 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 0.84 (3H, т, $J = 6.8$, CH_3); 1.18–1.31 (22H, м, $(\text{CH}_2)_{11}$); 1.65–1.77 (2H, м, CH_2); 3.90 (3H, с, CH_3); 4.29 (2H, т, $J = 7.3$, CH_2N^+); 7.81 (1H, с, $\text{CH}_{\text{аром}}$); 7.86 (1H, с, $\text{CH}_{\text{аром}}$); 8.53 (1H, с, $\text{CH}=\text{N}$); 13.03 (1H, с, $\text{N}-\text{OH}$).

Найдено, %: С 56.69; Н 9.05; N 10.42. $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{BrN}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 56.71; Н 9.02; N 10.44.

1-Метил-3-гексадецил-2-(гидроксииминометил)имидазолий бромид (IVв). Гексадецилбромид (0.016 моль) постепенно прибавляли к раствору 0.008 моль 1-метил-2-(оксиминометил)имидазола в 15 мл ацетонитрила. Смесь кипятили в течение 85 часов, затем раствор упаривали до объема ≈ 8 мл, охлаждали, выпавший осадок отделяли центрифугированием. Полученный продукт трижды промывали *n*-гексаном порциями по 20 мл, а затем дважды кристаллизовали из ацетонитрила. Выход 67 %, $T_{\text{пл}}$ 174.5–175.5 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 0.84 (3H, т, $J = 6.8$, CH_3); 1.18–1.31 (26H, м, $(\text{CH}_2)_{13}$); 1.71 (2H, м, CH_2); 3.92 (3H, с, CH_3); 4.31 (2H, т, $J = 7.3$, CH_2N^+); 7.86 (1H, с, $\text{CH}_{\text{аром}}$); 7.89 (1H, с, $\text{CH}_{\text{аром}}$); 8.55 (1H, с, $\text{CH}=\text{N}$); 12.99 (1H, с, $\text{N}-\text{OH}$).

Найдено, %: С 58.60; Н 9.39; N 9.74. $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{BrN}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 58.59; Н 9.37; N 9.76.

Синтез (схема представлена выше) димерных функционализированных ПАВ V, Va проводили путем взаимодействия дихлорацетоксима, предварительно полученного из ди-

хлорацетона и гидроксиламина, с двойным молярным количеством алкилимидазола.

3,3'-[2-(гидроксиимино)пропан-1,1'-бис-метилимидазолий дихлорид (V). Раствор 0.014 моль 1,3-дихлорацетоксима в 10 мл тетрагидрофурана (ТГФ) приливали порциями к раствору 0.025 моль 1-метилимид-азола в 10 мл того же растворителя. Реакционную массу выдерживали 15 часов при 5–10 °С, а затем выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали ТГФ. Выход 50 %, $T_{\text{пл}}$ 221–222 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 3.88 с (6H, 2 CH_3), 5.15 с (2H, CH_2), 5.24 с (2H, CH_2), 7.72 с (2 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.73 с (1 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.76 с (1 $\text{H}_{\text{аром}}$), 9.29 с (1 $\text{H}_{\text{аром}}$), 9.35 с (1 $\text{H}_{\text{аром}}$), 12.23 с (1H, NOH).

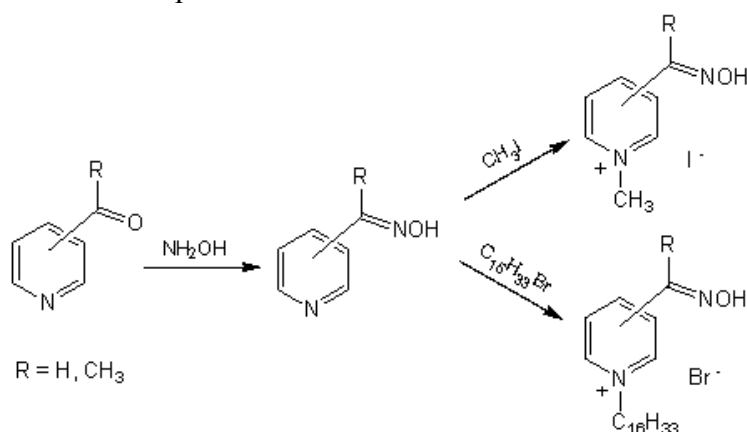
Найдено, %: С 43.12; Н 5.58; Cl 23.19; N 22.90. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: С 43.15; Н 5.60; Cl 23.16; N 22.87.

3,3'-[2-(гидроксиимино)пропан-1,1'-бис-додецилимидазолий дихлорид (Va). Раствор 0.007 моль 1,3-дихлорацетоксима в 10 мл ацетонитрила приливали порциями в течение 5 часов к раствору 0.014 моль 1-додецилимид-азола в 10 мл того же растворителя. Реакционную массу выдерживали 20 часов при 5–10 °С, а затем выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали ацетонитрилом. Выход 98 %, $T_{\text{пл}}$ 186–190 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.88 т (6H, 2 CH_3 , $J = 6.7$ Гц), 1.20–1.44 м [36H, 2 $(\text{CH}_2)_9$], 1.84–1.98 м (4H, 2 CH_2), 4.18–4.27 м [4H, 2 (CH_2N^+)], 5.43 с (2H, CH_2N^+), 5.62 с (2H, CH_2N^+), 7.33 с (1 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.54 с (1 $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.87 с (1 $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.05 с (1 $\text{H}_{\text{аром}}$), 10.07 с (1 $\text{H}_{\text{аром}}$), 10.14 с (1 $\text{H}_{\text{аром}}$).

Найдено, %: С 64.45; Н 10.02; Cl 11.51; N 11.38. $C_{33}H_{61}Cl_2N_5O$. Вычислено, %: С 64.47; Н 10.00; Cl 11.53; N 11.39.

Синтез гидроксииминоалкил-1-алкилпиридиний галогенидов

Синтез функционализированных оксимной группой пиридиновых ПАВ проводили реакцией различных оксозамещенных пиридина с гидроксиламином, а затем полученные гидроксииминоалкилпиридины подвергались взаимодействию с соответствующими галоидными алкилами [15, 16]. Ниже приведены общая схема получения пиридиновых ПАВ и конкретные методики их синтеза.



Общая методика синтеза гидроксииминоалкилпиридинов. Раствор гидроксиламина в метаноле (1.1-кратный мольный избыток), который был приготовлен из гидрохлорида гидроксиламина и метилата натрия, прибавляли к раствору соответствующего оксозамещенного пиридина в метаноле. Реакционную смесь выдерживали в течение 30 часов при комнатной температуре, после этого растворитель упаривали, а полученный осадок кристаллизовали из бензола.

Общая методика синтеза гидроксииминоалкил-1-метилпиридиний иодидов. Йодистый метил (1.3 мольный избыток) прибавляли при перемешивании к раствору соответствующего оксиминоалкилпиридина в метаноле. Смесь выдерживали при комнатной тем-

пературе в течение 80 часов, затем реакционную смесь упаривали и полученный осадок промывали горячим бензолом и небольшим количеством охлажденного изопропилового спирта.

Общая методика синтеза гидроксииминоалкил-1-гексадецилпиридиний бромидов. Соответствующий оксиминоалкилпиридин кипятили в ацетонитриле с 1.2-кратным мольным избытком бромистого цетила течение 40 часов. Затем реакционную смесь охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством охлажденного ацетонитрила. Полученный продукт растворяли в метаноле, кипятили с активированным углем, после чего фильтровали, затем фильтрат упаривали. Физико-химические характеристики полученных соединений приведены ниже.

1-Метил-3-(1-гидроксииминометил)-пиридиний иодид (VI). $T_{пл}$ 150–152 °С. Спектр ЯМР 1H (200 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 4.60 (с, 3H), 8.15–8.20 (м, 1H), 8.35 (с, 1H), 8.75 (д, 1H), 9.07 (д, 1H), 12.30 (с, 1H).

Найдено, %: С 31.82; Н 3.41; N 10.63. $C_7H_9IN_2O$. Вычислено, %: С 31.84; Н 3.44; N 10.61.

1-Метил-3-(1-гидроксииминоэтил)-пиридиний иодид (VII). $T_{пл}$ 210–212 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.25 (с, 3H), 4.38 (с, 3H), 8.10–8.15 (т, 1H), 8.72–8.74 (д, 1H), 8.95–8.97 (д, 1H), 9.18 (с, 1H), 12.10 (с, 1H).

Найдено, %: С 34.59; Н 4.02; N 10.12. $C_8H_{11}IN_2O$. Вычислено, %: С 34.55; Н 3.99; N 10.08.

1-Метил-4(1-гидроксииминометил)пиридиний иодид (VIII). $T_{пл}$ 175–177 °С. Спектр ЯМР 1H (200 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 4.55 (с, 3H), 8.25–8.30 (д, 2H), 8.45 (с, 1H), 8.90–8.95 (д, 2H), 12.40 (с, 1H).

Найдено, %: С 31.86; Н 3.48; N 10.64. $C_7H_9IN_2O$. Вычислено, %: С 31.84; Н 3.44; N 10.61.

1-Метил-4-(1-гидроксииминоэтил)пиридиний иодид (IX). $T_{пл}$ 181–183 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.24 (с, 3H), 4.32 (с, 3H), 8.26–8.28 (д, 2H), 8.92–8.94 (д, 2H), 12.60 (с, 1H).

Найдено, %: С 34.57; Н 4.03; N 10.03. $C_8H_{11}IN_2O$. Вычислено, %: С 34.55; Н 3.99; N 10.08.

1-Гексадецил-3-(1-гидроксииминометил)пиридиний бромид (X). $T_{пл}$ 139–142 °С. Спектр ЯМР 1H (200 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.85–0.95 (т, 3H), 1.05–1.20 (м, 26H), 1.85–2.00 (м, 2H), 4.60–4.70 (т, 2H), 8.10–8.20 (т, 1H), 8.30 (с, 1H), 8.70–8.75 (д, 1H), 9.10–9.15 (д, 1H), 9.35 (с, 1H), 12.10–12.25 (уш. с, 1H).

Найдено, %: С 61.85; Н 10.41; N 6.52. $C_{22}H_{39}BrN_2O$. Вычислено, %: С 61.81; Н 10.38; N 6.55.

1-Гексадецил-3-(1-гидроксииминоэтил)пиридиний бромид (XI). $T_{пл}$ 134–137 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.80–0.85 (т, 3H), 1.15–1.30 (м, 26H), 1.85–1.95 (м, 2H), 2.25 (с, 3H), 4.60–4.70 (т, 2H), 8.10–8.15 (т, 1H), 8.75–8.80 (д, 1H), 9.05–9.10 (д, 1H), 9.30 (с, 1H), 12.10 (с, 1H).

Найдено, %: С 62.62; Н 9.41; N 6.39. $C_{23}H_{41}BrN_2O$. Вычислено, %: С 62.57; Н 9.36; N 6.35.

1-Гексадецил-4-(1-гидроксииминометил)пиридиний бромид (XII). $T_{пл}$ 124–127 °С. Спектр ЯМР 1H (200 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.85–0.95 (т, 3H), 1.00–1.10 (м, 2H), 1.1–1.35 (м, 22H), 1.80–2.00 (м, 2H), 3.35–3.50 (м, 2H), 4.50–4.70 (т, 2H), 8.15–8.25 (д, 2H), 8.40 (с, 1H), 9.05–9.15 (д, 2H), 12.80 (с, 1H).

Найдено, %: С 61.79; Н 10.40; N 6.58. $C_{22}H_{39}BrN_2O$. Вычислено, %: С 61.81; Н 10.38; N 6.55.

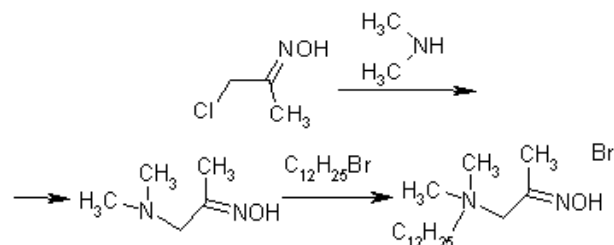
1-Гексадецил-4-(1-гидроксииминоэтил)пиридиний бромид (XIII). $T_{пл}$ 125–128 °С. Спектр ЯМР 1H (200 МГц; ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.80–0.90 (т, 3H), 1.15–1.40 (м, 24H), 1.80–2.00 (м, 2H), 2.25 (с, 3H), 3.10–3.20 (м, 2H), 4.60–4.75 (т, 2H), 8.25–8.35 (д, 2H), 9.10–9.20

(д, 2H), 12.60 (с, 1H).

Найдено, %: С 62.51; Н 9.39; N 6.31. $C_{23}H_{41}BrN_2O$. Вычислено, %: С 62.57; Н 9.36; N 6.35.

Синтез гидроксииминоалкил-полиалкиламмоний галогенидов

Синтез тетраалкиламмониевых ПАВ общей формулы XIV проводили взаимодействием 1-диметил-2-(оксиминопропил)амина (см. выше раздел получения ключевых полупродуктов) с галоидным алкилом в соответствии со схемой:



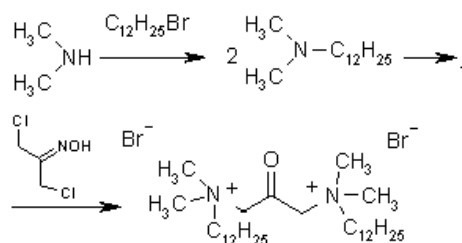
Первоначально, при получении 1-диметил-1-додецил-2-(гидроксииминопропил)аммоний бромида исходили из 1-хлорацетоксима и 1,1-диметил-1-додециламина, но выделить целевой продукт с необходимой чистотой не удалось. Поэтому был выбран другой путь синтеза, связанный с последовательным алкированием 1-хлорацетоксима диметиламином и додецилбромидом. Также оказалась неудачной и попытка применить указанный способ для получения 1,1'-(2-гидроксиимино)пропан-1,1'-бис-диметилдодецил диаммоний дихлорида. По данным ПМР-спектроскопии, была выделена смесь продуктов различного строения. Поэтому был использован метод взаимодействия 1,3-дихлорацетоксима с 1,1-диметил-1-додециламином, что дало положительный результат [17].

1-Диметил-1-додецил-2-(гидроксииминопропил)аммоний бромид (XIV). Эмульсию 0.009 моль додецилбромида в 20 мл этанола добавляли порциями к раствору 0.009 моль 1-диметил-2-(оксиминопропил)-амина в 20 мл этанола при комнатной температуре. Смесь нагревали в герметично закрытом

сосуде при 65 °С в течение 48 часов, после чего растворитель упаривали. Остаток кристаллизовали из ацетона. Выход 24 %, $T_{пл}$ 104–106 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (J , Гц): 0.85 т (3H, CH_3 , J 6.7), 1.19–1.33 м (18H, $(CH_2)_9$), 1.65–1.75 м (2H, CH_2), 1.96 с (3H, CH_3), 3.03 с (6H, 2 CH_3), 3.24–3.30 м (2H, CH_2-N^+), 4.07 с (2H, CH_2-N^+), 11.77 с (1H, N–OH).

Найдено, %: С 56.10; Н 10.77; Br 21.51; N 7.39. $C_{17}H_{37}N_2OBr$. Вычислено, %: С 55.88; Н 10.21; Br 21.87; N 7.67.

Димерный ПАВ на основе тетраалкил-аммония получали [17] путем взаимодействия 1,3-дихлорацетоксима с двойным мольным избытком 1,1-диметилалкиламина в спирте в соответствии с приведенной ниже схемой:



1,1'-(2-гидроксиимино)пропан-1,1'-бис-диметилдодецил диаммоний дихлорид (XV). Смесь 0.0019 моль 1,3-дихлорацетоксима, 0.038 моль 1,1-диметилдодециламина и 10 мл абсолютного этилового спирта нагревали в герметично закрытом сосуде при 90 °С в течение 48 часов. После охлаждения реакционной смеси выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали минимальным количеством абсолютного этилового спирта. Выход 70 %, $T_{пл}$ 142–144 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (J , Гц): 0.85 т (6H, 2 CH_3 , J = 6.7), 1.25 м (36H, 2 $(CH_2)_9$), 1.67–1.77 м (4H, 2 CH_2), 3.09 с (12H, 4 CH_3), 3.31–3.40 м (4H, 2 CH_2-N^+), 4.29 с (2H, CH_2-N^+), 4.35 с (2H, CH_2-N^+), 13.52 с (1H, N–OH).

Найдено, %: С 65.35; Н 11.68; Cl 12.58; N 7.45. $C_{31}H_{67}Cl_2N_3O$. Вычислено, %: С 65.46; Н 11.87; Cl 12.46; N 7.39.

ВЫВОДЫ. Приведенные нами экспериментальные данные по синтезу различных по

структуре функционализированных оксимной группой ПАВ дают возможность получать целую серию мономерных и димерных продуктов, различающихся природой головной группы, разветвленностью алкильных заместителей и типом противоиона. Это позволяет создавать целый спектр супрамолекулярных систем, обладающих различными физико-химическими свойствами и реакционной способностью. Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют о перспективности выбранного пути структурной модификации ПАВ, функционализированных оксимной группой, и дают направление дальнейшего дизайна подобных микрогетерогенных систем.

СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ОКСИМНИМИ ГРУПАМИ ПАР НА ОСНОВІ ІМІДАЗОЛУ, ПІРИДИНУ І АЛКІЛАМІНУ

О.Є. Шумейко^{1,2*}, М.Л. Кострікін¹, І.В. Капітанов^{1,3}, Г.О. Сердюк^{1,3}, М.І. Бураков¹, А.Ф. Попов¹

¹ Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України, Харківське шосе, 50, Київ, 02160, Україна

² Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна

³ Центр передового досвіду в області зеленої хімії Європейського дослідного простору, Відділення хімії та біотехнології, факультет наук, Талліннський технічний університет, Академія тее, 15, Таллінн, 12618, Естонія

* e-mail: ashumeiko@ukr.net

Розроблено методи синтезу серії мономерних і димерних поверхнево-активних сполук, функціоналізованих оксимною групою, на основі імідазолу, піридину і алкіламіну. Використовувалися алкільні радикали різного ступеня розгалуженості і в якості замісників при атомі азоту головної групи, і як спейсери при утворенні димерних продуктів. Це дозволило створити цілий спектр супрамолекулярних систем, що мають різні фізико-хімічні властивості і реакційну здатність.

Вдосконалено методи отримання ряду проміжних продуктів, перш за все для реакції алкі-

лування імідазолу з використанням умов міжфазного каталізу – тверда фаза–рідина. Метод отримання ПАВ на основі імідазолу полягав у взаємодії алкілімідазолів з хлорацетальдоксिमом у відповідному розчиннику або з хлорацетоном і наступною реакцією з розчином гідроксиламіну. При отриманні ПАВ на основі піридину проводили взаємодію відповідного оксовмісного піридину з розчином гідроксиламіну з подальшою реакцією одержаного продукту з галоїдним алкілом. Розроблено метод синтезу функціоналізованих ПАВ на основі аліфатичних амінів, де для мономерних продуктів обраний шлях, пов'язаний з послідовним алкілюванням 1-хлорацетоксиму диметиламіном і додецилбромідом, а для димерних – безпосередня взаємодія 1,3-дихлорацетоксиму з 1,1-диметил-1-додециламіном.

Склад, структура і чистота отриманих сполук були підтверджені даними ЯМР-спектроскопії, тонкошарової хроматографії і елементного аналізу. ЯМР-спектри записували на приладі BRUKER Avance II 400 (400 МГц), в якості внутрішнього стандарту використовували ТМС. Хроматографію в тонкому шарі силікагелю виконували на пластинках Merck SilicaGel 60 F254 (елюент – хлороформ : метанол = 10:1).

Наведені нами дані свідчать про перспективність обраного шляху структурної модифікації ПАВ, функціоналізованих оксимною групою, і дають напрямок подальшого дизайну подібних мікрогетерогенних систем.

К л ю ч о в і с л о в а: функціоналізовані ПАВ, оксими, солі імідазолію, піридинію, тетраалкіламонію.

SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED BY AN OXIME GROUP SURFACTANTS ON THE BASIS OF IMIDAZOLE, PYRIDINE AND ALKYLAMINES

A.E.Shumeiko^{1,2*}, M.L.Kostrikin¹, I.V. Kapitanov^{1,3}, A.A.Serdyuk^{1,3}, N.I.Burakov¹, A.F.Popov¹

¹ L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 50 Kharkiv highway, Kyiv, 02160, Ukraine

² Institute of Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanskaya Str., Kyiv, 02660, Ukraine

³ Center for Excellence in Green Chemistry, European Research Area, Department of Chemistry and Biotechnology, Faculty of Science, Tallinn University of Technology, 15 Academia tee, Tallinn, 12618, Estonia

* e-mail: ashumeiko@ukr.net

Methods have been developed for the synthesis of a series of monomeric and dimeric surfactants functionalized by an oxime group based on imidazole, pyridine and alkylamines. Alkyl radicals of varying degrees of branching were used, both as substituents at the nitrogen atom of the head group and as spacers in the formation of dimeric products. This allowed to create a whole spectrum of supramolecular systems with different physicochemical properties and reactivity.

Methods of obtaining a number of intermediate products were improved, primarily for the reaction of the imidazole alkylation using interphase catalysis conditions — solid phase-liquid. The method of obtaining surfactants based on imidazole consisted in the interaction of alkylimidazoles with chloroacetoxime in a suitable solvent or with chloroacetone and subsequent reaction with a hydroxylamine solution. In the preparation of pyridine-based surfactants, the corresponding oxo-substituted pyridine was reacted with a hydroxylamine solution, followed by reaction of the obtained product with alkyl halide. A method has been developed for the synthesis of functionalized surfactants based on aliphatic amines, where for monomeric products a path is chosen that is associated with the sequential alkylation of 1-chloroacetoxime with dimethylamine and dodecyl bromide, and for dimeric ones, the direct interaction of 1,3-dichloroacetoxime with 1,1-dimethyl-1-dodecylamine.

The composition, structure and purity of the obtained compounds were confirmed by NMR spectroscopy, thin-layer chromatography and elemental analysis. NMR spectra were recorded on a BRUKER Avance II 400 instrument (400 MHz), TMS was used as an internal standard. Chromatography in a thin layer of silica gel was performed on Merck SilicaGel 60 F254 plates (eluent — chloroform: methanol = 10:1).

The data presented by us testify to the prospects of the chosen pathway for structural modification of surfactants functionalized by the oxime group, and give direction for the further design of such microheterogeneous systems.

Key words: functionalized surfactants, oximes, salts of pyridinium imidazolium, tetraalkylammonium.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bunton C. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism // *Adv. Coll. Int. Sci.* - 2006. -**123**. -P. 333–343.
2. Popov A. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxicants // *Pure Appl. Chem.* -2008. -**80**, № 7. -P. 1381–1397.
3. Rico-Lattes I., Perez E., Franceschi-Messant S. Organized molecular systems as reaction media // *C. R. Chimie.* -2011. -**14**, № 7. -P. 700–715.
4. Singh N., Karpichev Y., Tiwari A. et al. Oxime functionality in surfactant self-assembly: An overview on combating toxicity of organophosphates // *J. Mol. Liq.* -2015. -**208**. -P. 237–252.
5. Zakharova L., Kashapov R., Pashirova T. Self-assembly strategy for the design of soft nanocontainers with controlled properties // *Mendeleev Commun.* -2016. -**26**, № 6. -P. 457–468.
6. Bhattacharya S., Kumar V. Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media // *J. Org. Chem.* -2004. -**69**, № 2. -P. 559–562.
7. Morales-Roias H., Moss R. Phosphorolytic Reactivity of *o*-Iodosylcarboxylates and Related Nucleophiles // *Chem. Rev.* -2002. -**102**, № 7. -P. 2497–2522.
8. Zana R., Xia J. Gemini surfactants: synthesis, interfacial and solution-phase behavior and application. -New York: Marcel Dekker, 2004.
9. Ao M., Huang P., Xu G., Yang X. Aggregation and thermodynamic properties of ionic liquid-type gemini imidazolium surfactants with different spacer length // *Colloid. Polymer. Sci.* -2009. -**287**, № 4. -P. 395–402.
10. Wettig S., Novak P., Verrall R. Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution // *Langmuir.* -2002. -**18**, № 5. -P. 5354–5359.
11. Ao M., Xu G., Zhu Y., Bai Y. Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants // *J. Colloid. Interface. Sci.* -2008. -**326**, № 2. -P. 490–495.
12. Садовский Ю., Соломойченко Т., Капитанов И. и др. Пероксигидролиз 4-нитрофенилэтилфосфата в мицеллярных системах на основе имидазолиевых димерных ПАВ // *Теорет. и эксперим. химия.* -2012. -**48**, № 2. -С. 112–118.
13. Белоусова И., Капитанов И., Шумейко А. и др. Влияние гидрофобности функциональных детергентов на мицеллярные эффекты в реакциях расщепления экотоксикантов // *Теорет. и эксперим. химия.* -2010. -**46**, № 4. -С. 218–224.
14. Капитанов И., Белоусова И., Шумейко А. и др. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4-нитрофеноловых эфиров кислот фосфора и серы. I. Реакционная способность гидроксиминного производного имидазолиевого димерного ПАВ // *Журн. орган. химии.* -2013. -**49**, № 9. -С. 1308–1316.
15. Туровская М., Капитанов И., Белоусова И. и др. Реакционная способность мицеллообразующих 1-алкил-3-(1-оксиминоэтил)-пиридиний бромидов в процессах переноса ацильной группы // *Теорет. и эксперим. химия.* -2011. -**47**, № 1. -С. 18–25.
16. Капитанов И., Белоусова И., Туровская М. и др. Реакционная способность мицеллярных систем на основе супернуклеофильных функциональных ПАВ в процессах переноса ацильной группы // *Журн. орган. химии.* -2012. -**48**, № 5. -С. 655–666.
17. Прокопьева Т., Капитанов И., Белоусова И. и др. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4-нитрофеноловых эфиров кислот фосфора и серы. III. Реакционная способность сомичеселлярных систем на основе функционализированных тетраалкиламмониевых и имидазолиевых ПАВ // *Журн. орган. химии.* -2015. -**51**, № 8. -С. 1105–1112.

REFERENCES

1. Bunton C. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism. *Adv. Coll. Int. Sci.* 2006. **123**: 333.

2. Popov A. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxigants. *Pure Appl. Chem.* 2008. **80** (7): 1381.
3. Rico-Lattes I., Perez E., Franceschi-Messant S. Organized molecular systems as reaction media. *C. R. Chimie.* 2011. **14** (7): 700.
4. Singh N., Karpichev Y., Tiwari A., Kuca K., Ghosh K. Oxime functionality in surfactant self-assembly: An overview on combating toxicity of organophosphates. *J. Mol. Liq.* 2015. **208**: 237.
5. Zakharova L., Kashapov R., Pashirova T. Self-assembly strategy for the design of soft nanocontainers with controlled properties. *Mendeleev Commun.* 2016. **26** (6): 457.
6. Bhattacharya S., Kumar V. Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media. *J. Org. Chem.* 2004. **69** (2): 559.
7. Morales-Roias., Moss R. Phosphorolytic Reactivity of *o*-Iodosylcarboxylates and Related Nucleophiles. *Chem. Rev.* 2002. **102** (7): 2497.
8. Zana R., Xia J. Gemini surfactants: synthesis, interfacial and solution-phase behavior and applications. (New York : Marcel Dekker, 2004).
9. Ao M., Huang P., Xu G., Yang X. Aggregation and thermodynamic properties of ionic liquid-type gemini imidazolium surfactants with different spacer length. *Colloid. Polymer. Sci.* 2009. **287** (4): 395.
10. Wettig S., Novak P., Verrall R. Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution. *Langmuir.* 2002. **18** (5): 5354.
11. Ao M., Xu G., Zhu Y., Bai Y. Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants. *J. Colloid. Interface. Sci.* 2008. **326** (2): 490.
12. Sadovsky Yu., Solomoichenko T., Turovskaya M., Kapitanov I., Piskunova J., Kostrikin M., Prokop'eva T., Popov A. Kapitanov I. Peroxyhydrolysis of 4-nitrophenylethyl-phosphate in micellar systems based on imidazolium dimeric surfactants. *Teoret. and Experim. Chem.* 2012. **48** (2): 112.
13. Belousova I., Kapitanov I., Shumeiko A., Turovskaya M., Kapitanov I., Piskunova J., Kostrikin M., Prokop'eva T., Popov A. The Effect of Hydrophobicity of Functional Detergents on Micellar Effects in Ecotoxigant Splitting Reactions. *Teoret. And Experim. Chem.* 2010. **46** (4): 218.
14. Kapitanov I., Belousova I., Shumeiko A., Kostrikin M., Prokop'eva T., Popov A. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the cleavage of 4-nitrophenolic esters of phosphorus and sulfur acids. I. Reactivity of a hydroxyimine derivative of an imidazolium dimeric surfactant. *Russ. J. Org. Chem.* 2013. **49** (9): 1308.
15. Turovskaya M., Kapitanov I., Belousova I., Turchinskaya K., Shumeiko A., Kostrikin M., Razumova N., Prokop'eva T., Popov A. Reactivity of micelle-forming 1-alkyl-3-(1-oximinoethyl)pyridinium bromides in the transfer of an acyl group. *Teor. and Experim. Chem.* 2011. **47** (1): 18.
16. Kapitanov, I., Belousova, I., Turovskaya, M., Karpichev E., Prokop'eva T., Popov A. Reactivity of Micellar Systems Based on Supernucleophilic Functional Surfactants in Acyl Group Transfer Processes. *Russ. J. Org. Chem.* 2012. **48** (5): 655.
17. Prokopyeva T., Kapitanov I., Belousova I., Shumeiko A., Kostrikin M., Turovskaya M., Razumova N., Popov A. Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the cleavage of 4-nitrophenolic esters of phosphorus and sulfur acids. III. Reactivity of micellar systems based on functionalized tetraalkylammonium and imidazolium surfactants. *Russ. J. Org. Chem.* 2015. **51** (8): 1105.

Поступила 07.08.2019

**НАУКОВО-ДОСЛІДНОМУ ІНСТИТУТУ ХІМІЇ
ХАРКІВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ імені В.Н.КАРАЗІНА — 90 РОКІВ**

Науково-дослідний інститут хімії (НДІ хімії) утворений об'єднанням хімічних кафедр Харківського інституту народної освіти (1922–1930 роки) в окремий Інститут (постанова уряду від 10 вересня 1929 року), який у 1933 році включено до складу реорганізованого Харківського університету. Відтоді НДІ хімії став найпершим науково-дослідним інститутом і невід'ємною науково-освітньою складовою університету.

За час існування інституту зроблено чимало, а творчі успіхи визнані не тільки в Україні, але й далеко за її межами.

На сьогодні інститут складається з трьох наукових відділів, має сертифікований Центр Державної служби стандартних довідкових даних Держстандарту України з фізико-хімічних властивостей речовин і матеріалів. У науково-дослідній діяльності поєднуються фундаментальні та прикладні напрямки. Останнім часом набули розвитку: дослідження процесів іонізації й електрокристалізації металів у водних та водно-органічних розчинах, створення безвідходних ресурсозберігаючих технологій у сфері приладобудування та машинобудування; експериментальне й теоретичне вивчення процесів асоціації багатьох класів органічних барвників, які супроводжуються зміною спектрально-люмінесцентних властивостей і знаходять застосування у хімічному аналізі; дослідження фотохімічних перетворень під дією світла (фототаутомеризація, фотодисоціація та комплексоутворення молекул у збудженому стані); використання методу радіоактивних індикаторів для розв'язання прикладних завдань хімії, радіобіології та радіоекології.

До практичних досягнень належать інноваційні розробки і запатентовані технічні рі-

шення: утилізація відпрацьованих травильних розчинів і вилучення з них купрумвміщуючих сполук; кількісне визначення хімічних токсикантів (поверхнево-активних речовин, органічних розчинників) у водних середовищах і біологічно-активних компонентів у продуктах рослинного походження. Також створені нові лікувально-профілактичні препарати для захисту організму людини від радіаційних пошкоджень, деякі з них пройшли медичні випробування та випускаються промислово.

Тільки за останні п'ять років видано 5 наукових монографій, опубліковано 180 статей в наукових журналах (114 – у зарубіжних), 215 тез доповідей (160 міжнародного рівня), одержано 12 патентів на винаходи і корисні моделі, захищено 2 докторських та 5 кандидатських дисертацій, виконано більш 20 бакалаврських і магістерських наукових робіт. Загальний фонд держбюджету охоплював 9 проєктів на суму 8198 тис. грн., більше 10 проєктів позабюджетного фінансування (1670 тис. грн.), індивідуальні наукові міжнародні гранти (1267 тис. грн.). Більшість наукових статей опубліковані у виданнях, що цитуються в базах даних Scopus і Web of Science.

Тематика науково-дослідних робіт поєднує фундаментальні та прикладні напрямки і виконується працівниками інституту під керівництвом, зокрема, 5 докторів і 11 кандидатів наук. Проблематика досліджень стосується і суміжних галузей: фізики наносередовищ, матеріалознавства, медико-біологічних досліджень, раціонального природокористування. На договірних засадах НДІ хімії бере участь у науково-технічному співробітництві з міжнародними організаціями, університетами, бізнес-установами Європи та США. Інститут під-

тримує наукові зв'язки, обмін спеціалістів з Гданським університетом (Польща), Інститутом фізичної хімії АН Польщі у Варшаві, університетом Тулуза III (Франція), університетом Кастилії — Ла Манчі (Іспанія), Канзаським університетом (США) та ін.

У НДІ хімії реалізується Програма розвитку інституту, яка зосереджується на концентрації зусиль у формуванні нових фундаментальних і прикладних досліджень сучасного рівня. При цьому особлива увага приділяється: узагальненню найбільш вагомих результатів у вигляді монографій, оглядових статей; розвитку різних форм співробітництва на договірній фінансовій основі; активізації форм

винахідницької діяльності; запропонуванню найбільш ефективних інноваційних розробок до інвестування. Складено каталог найбільш ефективних розробок інституту за п'ять останніх років. Інститут є організатором і спів-організатором наукових конференцій та науково-практичних заходів (виставок, ярмарок, презентацій), у тому числі — міжнародного рівня.

Основною рисою сьогодення НДІ хімії є раціональне поєднання наукової й навчальної форм діяльності з метою розвитку освітянського потенціалу Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна і функціонування інституту як сучасного наукового центру вузівського профілю.

*Директор НДІ хімії, академік АН ВШ України,
доктор хімічних наук, професор В.І. Ларін*

RESEARCH INSTITUTE OF CHEMISTRY V.N.KARAZIN KHARKIV NATIONAL UNIVERSITY – 90 YEARS

The Research Institute of Chemistry (RI of Chemistry) was formed by the unification of the chemical departments of the Kharkiv Institute of Public Education (1922–1930) into a separate Institute (Government Decree of September 10, 1929), which in 1933 was incorporated into the reorganized Kharkiv University. Since then, the Research Institute of Chemistry has become the first research institute and an integral part of the university's scientific and educational component.

Much has been done during the institute's existence, and creative successes have been re-recognized in Ukraine and abroad.

At present, the Institute consists of three scientific departments, has a certified Center of the State Service for Standard Reference Data of the State Standard of Ukraine on the physico-chemical properties of substances and materials. The research activities combine fundamental and applied areas. Recently, the following develop-

ments have been made: research into the processes of ionization and electrocrystallization of metals in aqueous and hydroorganic solutions, the creation of non-waste resource-saving technologies in the field of instrumentation and mechanical engineering; experimental and theoretical study of the processes of association of many classes of organic dyes, which are accompanied by changes in the spectral-luminescent properties and find application in chemical analysis; study of photochemical transformations under the influence of light (phototautomerization, photodissociation and complex formation of molecules in the excited state); the use of the method of radioactive indicators to solve the applied problems of chemistry, radiobiology and radioecology.

Practical achievements include innovative developments and patented technical solutions: utilization of spent pickling solutions and remo-

val of cuprum containing compounds; quantitative determination of chemical toxicants (surfactants, organic solvents) in aqueous media and biologically active components in plant products. New therapeutic and prophylactic drugs have been created to protect the human body from radiation damage, some of which have been tested and commercially available.

Only in the last 5 years 5 scientific monographs have been published, 180 articles have been published in scientific journals (114 – in foreign ones), 215 abstracts (160 of international level), 12 patents for inventions and utility models have been obtained, 2 doctoral and 5 PhD theses have been defended, more than 20 bachelor's and master's degrees are obtained. The General Fund of the State Budget covered 9 projects with general cost of UAH 8198 000, more than 10 extrabudgetary financing projects (UAH 1670 000), individual scientific international grants (UAH 1267 000). Most scientific articles are published in issues that are cited in the Scopus and Web of Science databases.

The subject of research works combines fundamental and applied areas and is performed, in particular, by 5 doctors and 11 candidates of sciences. Research concerns also related fields: nanoscale physics, materials science, biomedical research, rational use of nature. On a contractual basis, the Research Institute of Chemistry participates in scientific and technical cooperation with international organizations, universities, business

institutions of Europe and the USA. The Institute maintains scientific contacts, exchange of specialists with the University of Gdansk (Poland), the Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences in Warsaw, the University of Toulouse III (France), the University of Castile — La Manchi (Spain), the University of Kansas (USA) and others.

The Institute develops the Institute's Development Program, which focuses on the efforts in the formation of new fundamental and applied research at the current level. Special attention is paid to: generalization of the most important results in the form of monographs, review articles; development of various forms of cooperation on a contractual financial basis; activation of forms of inventive activity; offering the most effective innovative developments for investment. The catalog of the most effective developments of the Institute for the last 5 years has been compiled. The Institute organizes and co-organizes scientific conferences and scientific and practical events (exhibitions, fairs, presentations), including international.

The main feature of the current Research Institute of Chemistry is a rational combination of scientific and educational forms of activity in order to develop the educational potential of V.N.Karazin Kharkiv National University. and the functioning of the institute as a modern scientific center of the university profile.

*Director of the Research Institute of Chemistry,
Member of the Academy of Sciences
of Higher School of Ukraine,
Doctor of Sciences (Chemistry),
Professor V.I. Larin*

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМУ ИНСТИТУТУ ХИМИИ ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА имени В.Н.КАРАЗИНА – 90 ЛЕТ

Научно-исследовательский институт химии (НИИ химии) образован объединением химических кафедр Харьковского института народного образования (1922–1930 годы) в отдельный Институт (постановление правительства от 10 сентября 1929 года), который в 1933 году включен в состав реорганизованного Харьковского университета. С тех пор НИИ химии стал первым научно-исследовательским институтом и неотъемлемой научно-образовательной составляющей университета.

За время существования института сделано немало, а творческие успехи признаны не только в Украине, но и за ее пределами.

Сегодня институт состоит из трех научных отделов, имеет сертифицированный Центр Государственной службы стандартных справочных данных Госстандарта Украины по физико-химическим свойствам веществ и материалов. В научно-исследовательской деятельности сочетаются фундаментальные и прикладные направления. В последнее время получили развитие: исследования процессов ионизации и электрокристаллизации металлов в водных и водно-органических растворах, создание безотходных ресурсосберегающих технологий в сфере приборостроения и машиностроения; экспериментальное и теоретическое изучение процессов ассоциации многих классов органических красителей, которые сопровождаются изменением спектрально-люминесцентных свойств и находят применение в химическом анализе; исследования фотохимических превращений под действием света (фотоаутомеризация, фотодиссоциация и комплексообразование молекул в возбужденном состоянии); использование метода радиоактивных индикаторов для решения прикладных задач химии, радиобиологии и радиоэкологии.

К практическим достижениям относятся

инновационные разработки и запатентованные технические решения: утилизация отработанных травильных растворов и извлечение из них купрумсодержащих соединений; количественное определение химических токсикантов (поверхностно-активных веществ, органических растворителей) в водных средах и биологически активных компонентов в продуктах растительного происхождения. Также созданы новые лечебно-профилактические препараты для защиты организма человека от радиационных повреждений, некоторые из них прошли медицинские испытания и выпускаются в промышленных масштабах.

Только за последние пять лет издано 5 научных монографий, опубликовано 180 статей в научных журналах (114 – в зарубежных), 215 тезисов докладов (160 международного уровня), получено 12 патентов на изобретения и полезные модели, защищено 2 докторских и 5 кандидатских диссертаций, выполнено более 20 бакалаврских и магистерских научных работ. Общий фонд госбюджета охватывал 9 проектов на сумму 8198 тыс. грн., более 10 проектов внебюджетного финансирования (1670 тыс. грн), индивидуальные научные международные гранты (1267 тыс. грн). Большинство научных статей опубликованы в изданиях, которые цитируются в базах данных Scopus и Web of Science.

Тематика научно-исследовательских работ сочетает фундаментальные и прикладные направления и выполняется сотрудниками института под руководством, в частности, 5 докторов и 11 кандидатов наук. Проблематика исследований касается и смежных отраслей: физики наносред, материаловедения, медико-биологических исследований, рационального природопользования. На договорных началах НИИ химии участвует в научно-техни-

ческом сотрудничестве с международными организациями, университетами, бизнес-учреждениями Европы и США. Институт поддерживает научные связи, обмен специалистов с Гданьским университетом (Польша), Институтом физической химии АН Польши в Варшаве, университетом Тулуза III (Франция), университетом Кастилии – Ла Манчи (Испания), Канзасского университета (США) и др.

В НИИ химии реализуется Программа развития института, которая сосредоточивается на концентрации усилий в формировании новых фундаментальных и прикладных исследований современного уровня. При этом особое внимание уделяется: обобщению наиболее весомых результатов в виде монографий, обзорных статей; развитию различных форм сотрудничества на договорной финан-

совой основе; активизации форм изобретательской деятельности; предложении наиболее эффективных инновационных разработок к инвестированию. Составлен каталог наиболее эффективных разработок института за пять последних лет. Институт является организатором и соорганизатором научных конференций и научно-практических мероприятий (выставок, ярмарок, презентаций), в том числе международного уровня.

Основной чертой НИИ химии сегодня является рациональное сочетание научной и учебной форм деятельности с целью развития образовательного потенциала Харьковского национального университета им. В.Н.Каразина и функционирования института как современного научно-исследовательского центра вузовского профиля.

*Директор НИИ химии, академик АН ВШ
Украины, доктор химических наук,
профессор В.И. Ларин*

УДК 54 (09)

**РЕЦЕНЗІЯ НА МОНОГРАФІЮ В.Г.КАМЧАТНОГО “НАУКОВО-ОСВІТНІЙ
ДОРОБОК ПРОФЕСОРА І.П.ОСИПОВА (1855–1918 рр.) В ГАЛУЗІ ХІМІЇ”
(Харків, «Золоті сторінки», 2018, 232 с.)**

Протягом останніх десятиліть в хімічних та загальнонаукових журналах України опубліковано чимало статей, присвячених тим чи іншим видатним вченим-хімікам минулого. Є відповідні матеріали і в кіберпросторі, зокрема на сайтах університетів та академічних інститутів, у репозитаріях наукових бібліотек тощо. І дійсно, знання історії науки, у тому числі персоналій яскравих особистостей, які створювали сучасну хімію та споріднені галузі, безумовно, збагачує наш світогляд і спонукає бути гідними наших попередників.

Але здебільшого йдеться про відносно стислі тексти, автори яких мають на меті нагадати шляхи розвитку науки та її митців, а часто і виправити історичну несправедливість, віддати борг незаслужено, інколи навмисно забутих вченим. Саме тому можна вважати значною подією видання монографії В.Г.Камчатного, цілком присвяченої освітній, науковій та організаційній діяльності харківського професора-хіміка Івана Павловича Осипова.

Уже перший розділ книги, який відображає історіографічні аспекти та джерельну базу цієї роботи, свідчить про наявність суттєвого підґрунтя для детального аналізу та цінних узагальнень.

І дійсно, монографія читається не як сухий звіт, а скоріше як цікаве оповідання. Життєвий шлях героя книги є певною мірою типовим для дореволюційної професури, високопрофесійної та спроможної до результативної освітньої та гуманістичної місії — професури, аж ніяк не схожої на чеховського

професора Серебрякова. Імператорський Харківський університет на перетині XIX–XX століть, корисні для суспільства зарубіжні відрядження науковців, розвинення жіночої освіти та громадська діяльність І.П.Осипова, його харківських колег-вчених — все це відтворює на сторінках книги атмосферу натхненної праці, ідеалізму та високих етичних принципів наукового та суспільного життя того часу.

Вчителем Осипова був видатний хімік, один з фундаторів фізичної хімії як окремої науки, М.М.Бекетов. Після 29 років наукової та викладацької діяльності в університеті Осипов з початку вересня 1906 року переходить на основну роботу в Харківський технологічний інститут Імператора Олександра III (одночасно обіймаючи посаду позаштатного професора в Університеті). З лютого 1915 року Осипов обирається на три роки директором Харківського технологічного інституту (з 1917 року ця посада називається «ректор»). Звісно, то були важкі часи: війна, Лютнева революція, Жовтневий переворот. І ректору Осипову судилося наприкінці життя нести свій хрест в цьому бурхливому потоці. В травні 1918 року закінчився термін перебування на посаді ректора; його здоров'я було підірване як жахливими подіями взагалі, так і безперервною боротьбою за збереження Інституту. Іван Павлович помер 4 листопада 1918 року від черевного тифу та хвороби серця.

Наукова діяльність Івана Павловича, яка була розпочата в університеті та продовжувалася в Технологічному інституті, була багатогранною. Вона охоплювала неорганічну

та органічну хімію, термохімію та хімію розчинів, фармакологію тощо. Крім того, 27 років Осипов очолював Товариство фізико-хімічних наук при Харківському університеті, написав підручники з неорганічної та органічної хімії, започаткував викладання хімії медикам, читав публічні лекції з хімії, а також приділяв значну увагу історії хімії.

Зацікавлений читач знайде в монографії багато інших імен — це сучасники, учні, послідовники Івана Павловича. Фактично, це певною мірою стисла енциклопедія хімії в

Харкові тих часів. Можна впевнено стверджувати, що в цілому В.Г.Камчатним зроблено фундаментальний внесок в історію розвитку хімії.

Звичайно, обсяг цієї рецензії не дає можливості навіть стисло торкнутися всіх аспектів життя і творчості нашого видатного земляка. Тому залишається лише запропонувати колегам відвідати сайт Наукової бібліотеки Харківського національного технічного університету (ХПТ): [Book 2018 Kamchatnyi Naukovo-osvitnii dorobok.pdf](#).

*М.О.Мchedlov-Петросян,
член-кореспондент НАН України*