

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 86
лютий
2020

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Фізична хімія

- МАНІЛЕВИЧ Ф.Д., ПІРСЬКИЙ Ю.К., КУЦІЙ А.В., ДАНИЛЬЦЕВ Б.І. Закономірності гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga–In–Sn та цинком . 63
- ГРЕБЕННИКОВ В.Н., ЛЕОНЕНКО Є.В., МАНОРИК П.А., РОМАНОВСЬКА Н.І., КОБИЛІНСЬКА Н.Г., ШУЛЬЖЕНКО О.В. Вплив суперпарамагнітних наночастинок Fe₃O₄ на спектрально-люмінесцентні властивості сформованих у стаціонарних магнітних полях мезоструктурних плівок SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ 78
- КОЛБАСОВ Г.Я. Електрохімічний сенсор для визначення концентрації кисню у біологічних рідинах 97

Органічна хімія

- КЕМСЬКИЙ С.В., ЮРЧЕНКО О.О., СУЙКОВ С.Ю., ГРОЗАВ А.М., ВОВК М.В. Pd/C-каталізоване гідрування метил пірол-3-карбоксилатів у діастереоселективному синтезі α-заміщених β-пролінів 100
- ФАРАТ О.К., ЗАЛІЗНА К.В., ВАРЕНИЧЕНКО С.А., МАРКОВ В.І. Перегрупування заміщених 1,3-бензоксазинів у сполуках ксантенового типу 111

Содержание

Физическая химия

- МАНИЛЕВИЧ Ф.Д., ПИРСКИЙ Ю.К., КУЦЫЙ А.В., ДАНИЛЬЦЕВ Б.И. Закономерности гидролиза алюминия, активированного евтектическим сплавом Ga–In–Sn и цинком 63
- ГРЕБЕННИКОВ В.Н., ЛЕОНЕНКО Е.В., МАНОРИК П.А., РОМАНОВСКАЯ Н.И., КОБЫЛИНСКАЯ Н.Г., ШУЛЬЖЕНКО А.В. Влияние суперпарамагнитных наночастиц Fe₃O₄ на спектрально-люминесцентные свойства сформированных в стационарных магнитных полях мезоструктурных пленок SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ . . 78
- КОЛБАСОВ Г.Я. Электрохимический сенсор для определения концентраций кислорода в биологических жидкостях 97

Органическая химия

КЕМСКИЙ С.В., ЮРЧЕНКО О.О., СУЙКОВ С.Ю., ГРОЗАВ А.М., ВОВК М.В. Pd/C-катализируемое гидрирование метил пирол-3-карбоксилатов в диастереоселективном синтезе α -замещённых β -пролинов	100
ФАРАТОК., ЗАЛИЗНАЯ Е.В., ВАРЕНИЧЕНКО С.А., МАРКОВ В.И. Перегруппировка замещённых 1,3-бензоксазинов в соединения ксантенового типа	111

Contents

Physical Chemistry

MANILEVICH F.D., PIRSKYY Yu.K., KUTSYI A.V., DANIL'TSEV B.I. Regularities of hydrolysis of aluminum activated by Ga-In-Sn eutectic alloy and zinc	63
GREBENNIKOV V.N., LEONENKO E.A., MANORIK P.A., ROMANOVSKA N.I., KOBYLINSKA N.G., SHULZHENKO A.V. The influence of superparamagnetic Fe ₃ O ₄ nanoparticles on spectral and luminescent properties of mesostructured SiO ₂ /P123/Rh6G/Fe ₃ O ₄ films formed in stationary magnetic fields	78
KOLBASOV H.Y. Electrochemical sensor for determination of the oxygen concentrations in biological liquids	97

Organic Chemistry

KEMSKYI S.V., YURCHENKO O.O., GROZAV A.M., VOVK M.V. Pd/C-catalysed hydrogenization of methyl pyrrole-3-carboxylates in the diastereoselective synthesis of α -substituted β -prolines.	100
FARAT O.K., VARENICHENKO S.A., ZALIZNAYA E.V., MARKOV V.I. Rearrangement of substituted 1,3-benzoxazines into xanthene-type compounds	111

Ф.Д. Манілевич*, Ю.К. Пірський, А.В. Куций, Б.І. Данильцев

ЗАКОНОМІРНОСТІ ГІДРОЛІЗУ АЛЮМІНІЮ, АКТИВОВАНОГО ЕВТЕКТИЧНИМ СПЛАВОМ Ga-In-Sn ТА ЦИНКОМ

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

**e-mail: fedor@ionc.kar.net*

Для підвищення активності алюмінію, легованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn, в реакції гідролізу в якості додаткової добавки використали цинк. Порівняльні волюмометричні визначення водню, який виділявся при гідролізі сплавів 95 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn та 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn, показали, що введення цинку в активований алюміній привело до значного пришвидшення виділення водню з води при невисоких температурах (25 та 40 °C). Ефективні константи швидкості гідролізу сплаву з добавкою цинку, розраховані із застосуванням модифікованого рівняння Праута-Томпкінса, становили 1.33, 1.75, 2.19 та 2.58 хв⁻¹ при температурах 25, 40, 55 та 70 °C, відповідно. Ефективна енергія активації процесу, розрахована за температурною залежністю ефективної константи швидкості, склала 12.6 кДж·моль⁻¹, що свідчить про дифузійний контроль швидкості гідролізу. Аналіз рентгенівської дифрактограми продуктів гідролізу сплаву 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn при температурі 55 °C показав, що до їх складу входять беміт, баєрит і в невеликих кількостях легуючі метали.

К л ю ч о в і с л о в а: активовані алюмінієві сплави, закономірності гідролізу, одержання водню.

ВСТУП. Протягом останніх десятиліть активно розвивається воднева енергетика, яка базується на використанні водню в якості енергоємного і екологічно чистого енергоносія і пального [1-4]. Особливий інтерес представляє пряме одержання електроенергії в результаті анодного окиснення водню та відповідного катодного процесу в паливних комі-

ках та їх батареях [5, 6]. Попит на паливні комірки постійно зростає, оскільки їх застосування дає можливість забезпечити електроживленням широкий спектр портативних та мобільних електричних пристроїв та апаратів як в побуті, так і в промисловості, транспорті, в космічних дослідженнях та в оборонній сфері.

Широке використання водню стриму-

© Ф.Д. Манілевич, Ю.К. Пірський, А.В. Куций, Б.І. Данильцев, 2020

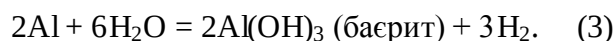
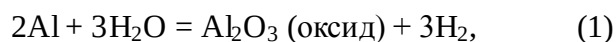
ється значними проблемами, пов'язаними з його виробництвом, зберіганням та транспортуванням. В природі запаси вільного водню практично відсутні, тому його потрібно добувати із сполук, наприклад, із води, запаси якої колосальні. Серед відомих методів одержання чистого водню на особливу вагу заслуговує виділення водню з води за допомогою енергоакуючих речовин (ЕАР), тобто, речовин, які можуть бути багаторазово відновлені з природних та штучних сполук і здатні за певних умов віддавати акумульовану в них енергію [7]. Такими умовами можуть бути хімічна взаємодія ЕАР з водою (реакція гідролізу) або суто фізична дія на них.

Одержання водню шляхом гідролізу ЕАР здійснюють в генераторах водню гідролізного типу. Такі генератори можуть бути автономними, портативними, компактними і зручними для генерації водню безпосередньо у місці його використання [8-11]. При їх застосуванні усуваються проблеми транспортування і зберігання водню. Поєднання алюмоводневого генератора та паливних комірок в одному пристрої дає можливість одержувати автономні джерела електроживлення для забезпечення електричним струмом портативних та мобільних електроприладів та апаратів.

Для виділення водню з води можуть використовуватись метали з малим атомним номером, гідриди металів та інші високоенергетичні сполуки [1, 7, 8]. При гідролізі гідридів металів утворюється більше водню, ніж при гідролізі металів, однак гідриди є дорогими речовинами, і більшість з них нестабільні і чутливі до

вологи повітря [9].

Серед металів, потенційно здатних реагувати з водою або водними розчинами з виділенням водню, на особливу увагу заслуговує алюміній, який має високу енергоємність (31.1 МДж/кг) [1] і значний від'ємний стандартний електродний потенціал ($E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1.662 \text{ В}$) [12]. При цьому він доступний, має відносно низьку ціну і малу питому масу. За відсутності захисної оксидної плівки він реагує з водою легко і швидко з виділенням водню. В залежності від умов гідролізу алюмінію відбувається одна з наступних реакцій [8]:



Кількість водню, що виділяється з води за приведеними реакціями, однакова і складає 1244 л/кг Al (0.111 кг/кг Al) [13-15]. Продукти гідролізу алюмінію являють собою інертну і екологічно безпечну суміш оксидів та гідроксидів, яку можна використати для регенерації алюмінію або для виготовлення спеціальної кераміки і адсорбентів для обробки води, виготовлення паперу, гасіння вогню тощо. До переваг використання алюмінію в якості ЕАР відносяться також зручність і безпечність його транспортування і зберігання.

Для одержання водню шляхом гідролізу алюмінію необхідно його активувати, порушивши цілісність захисної оксидної плівки, що його покриває. Для активації алюмінію і надання йому високої реакційної здатності застосовуються хімічні, механохімічні та механічні методи

[10, 16]. На особливу увагу заслуговують методи активації алюмінію без використання екологічно небезпечних, агресивних та дорогих речовин і засобів, а також методи, в результаті застосування яких одержується активований алюміній, здатний реагувати з водою без додаткового підігріву.

В ряді робіт показано, що алюміній, легований легкоплавкими металами та сплавами, здатний реагувати з водою вже при кімнатній температурі [1, 7-11, 13, 15-30]. Введення в алюміній таких металів та сплавів приводить до утворення між кристалітами алюмінію включень рідкої фази активаторів, в якій в незначній кількості розчиняється алюміній. Завдяки цьому порушується цілісність захисної оксидної плівки на алюмінії і забезпечується доставка алюмінію до місця його взаємодії з водою.

Огляд літературних даних про активність ЕАР на основі алюмінію, активованого легкоплавкими металами та сплавами, в реакції гідролізу зроблений нами в роботі [31]. Показано, що температура, при якій ЕАР на основі алюмінію вступають в реакцію з водою, швидкість реакції та вихід водню залежать від природи металів-активаторів, їх вмісту у ЕАР, умов отримання сплавів, зокрема, від швидкості охолодження розплаву та кристалізації сплаву, яка визначає гетерогенність та розмірність кристалітів сплаву.

В ряді досліджень, в тому числі, наших [31, 32], показано, що перспективним сплавом для активації алюмінію і одержання ЕАР на його основі, здатних виділяти водень з води без додаткового підігріву, є евтектичний сплав галію, ін-

дію та олова. Згідно з результатами досліджень термофізичних властивостей сплаву Ga-In-Sn, узагальнених в роботах [33, 34], масові частки компонентів евтектики Ga-In-Sn становлять: 66.0-67.0 % Ga, 20.5-22.0 % In та 10.0-13.5 %, а температура плавлення такого сплаву складає 10.7 ± 0.3 °C.

Літературні дані [31] свідчать, що після легування алюмінію сплавом Ga-In-Sn відбувається нерівномірний розподіл його компонентів в об'ємі одержуваного сплаву. Галій, який добре розчиняється в алюмінії, частково проникає в об'єм кристалітів алюмінію, тоді як індій та олово переважно концентруються на поверхні кристалітів та в тріщинках. Механізми їх активуючого впливу на алюміній також дещо різняться. Якщо In та Sn пришивають розчинення алюмінію, головним чином, за рахунок утворення з ним мікрогальванічних пар і зміщення потенціалу алюмінію в сторону негативних значень, то Ga також сприяє виникненню в ньому мікротріщин завдяки високій розчинності в алюмінії і забезпечує утворення рідкої фази на поверхні алюмінієвих кристалітів та захищає алюміній від окиснення.

Температура початку стійкої взаємодії алюмінію, активованого легкоплавкими металами та сплавами, з водою визначається температурою, при якій легуючі метали на поверхні кристалітів алюмінію стають рідкими. Отже зниження температури плавлення легуючого сплаву має привести до одержання ЕАР на основі алюмінію, здатних реагувати з водою при більш низьких температурах. Згідно даних [35], температура плавлення чотирьохкомпонентної евтектики складу

$\text{Ga}_{61}\text{In}_{25}\text{Sn}_{13}\text{Zn}_1$ становить близько 3°C , що приблизно на 8°C нижче температури плавлення евтектики Ga-In-Sn. Тому в даній роботі алюміній активовано евтектичним сплавом галію, індію та олова, а також цинком, і досліджено закономірності гідролізу одержаних ЕАР.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для приготування ЕАР на основі алюмінію використали метали високої чистоти ($\geq 99.99\%$). Сплав Ga-In-Sn евтектичного складу (67 мас.% Ga, 22 мас.% In, 11 мас.% Sn) приготували шляхом додавання необхідних наважок подрібнених індію та олова до розплавленої і нагрітої до 50°C наважки галію. Суміш витримали при температурі 50°C протягом 30 хв. при періодичному механічному перемішуванні. Після охолодження до кімнатної температури одержаний сплав залишився рідким.

Плавку алюмінієвих сплавів з потрібними добавками евтектичного сплаву Ga-In-Sn та цинку проводили в шахтній електропечі, в яку поміщали вставлені один в другий два алунові тиглі різного діаметру, між стінками яких знаходилась базальтова вата. Плавку компонентів сплаву проводили в атмосфері аргону при механічному перемішуванні розплаву алуновою мішалкою. Спочатку у внутрішній тигель поміщали розраховані наважки алюмінію та цинку. Накривали тигель кварцовою кришкою з отворами для підведення аргону та розміщення алунової мішалки. Створювали в тиглі атмосферу чистого аргону і розплавляли метали при температурі $850-900^\circ\text{C}$. Далі в розплавлений метал додавали розраховану кількість попередньо приготовленого евтек-

тичного сплаву Ga-In-Sn. Після цього протягом 30 хвилин проводили перемішування розплаву лопатною алуновою мішалкою за допомогою електродвигуна. По завершенню перемішування розплав швидко виливали у плоску прямокутну алюмінієву або графітову форму. Товщина шару сплаву у формі складала не більше 5 мм, що забезпечувало високу швидкість його охолодження. Для запобігання дії на одержаний сплав кисню та вологи повітря запаювали його у подвійні поліетиленові пакети, заповнені високочистим аргонном. Таким чином одержали сплави складу 95 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn та 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn.

Дослідження закономірностей виділення водню під час взаємодії зразків одержаних сплавів на основі алюмінію з водою при кількох температурах проводили шляхом вимірювань об'єму водню, що утворювався, через певні проміжки часу, за допомогою волюмометричної установки. У скляну склянку, з'єднану силіконовою трубкою з евідіометром, заливали 100 мл дистильованої води і проводили попереднє насичення її воднем, після чого за допомогою притертої скляної пробки з лопаткою у воду опускали зразок досліджуваного сплаву масою 1 г у формі прямокутного паралелепіпеда. Шліфові з'єднання склянки були змазані вакуумною змазкою. Таким чином, перед початком реакції зразків ЕАР з водою склянка була повністю герметизована. Водень, що виділявся при гідролізі алюмінію, поступав в евідіометр, де його об'єм фіксували через певні проміжки часу. Температуру води в склянці підтри-

мували за допомогою термостата U-4.

Виміряні об'єми водню, що виділилися через певні проміжки часу, привели до нормальних умов (температура 273.15 К та тиск 760 мм рт. ст.) за формулою:

$$V_0 = \frac{273.15 \cdot V_t \cdot (P - p - \frac{h_{H_2O}}{13.6})}{760 \cdot (273.15 + t)} \quad (4)$$

де V_t – об'єм водню, виміряний при кімнатній температурі t (°C) та барометричному тиску P (мм рт. ст.), p – тиск водяної пари (мм рт. ст.) при тій же температурі, h_{H_2O} – висота водяного стовпа в евідіометрі (мм), 13.6 – густина ртуті (г/см³).

Одержані значення V_0 використали для розрахунку значень середньої швидкості виділення водню за певні періоди взаємодії дослідженого алюмінієвого сплаву з водою за наступною формулою:

$$v = \frac{V_0}{\tau}, \quad (5)$$

де V_0 – приведений до нормальних умов об'єм водню, що виділився за проміжок часу τ .

Якісну і кількісну оцінку фазового складу твердих продуктів взаємодії дослідженого сплаву на основі алюмінію з водою виконали за допомогою порошкового рентгенофазового аналізу. Відфільтровані і висушені продукти гідролізу розтерли у фарфоровій ступці. Дифрактограми одержали на рентгенівському дифрактометрі Ultima IV (Rigaku, Японія) в монохроматичному $Cu K_\alpha$ - випромінюванні. В якості монохроматора застосували зігнутий монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом покрокового сканування в інтервалі кутів 2Θ 10 - 90°.

Крок сканування становив 0.04°, тривалість експозиції в точці складала 2 с.

Обробку даних дифрактометричного експерименту виконали за допомогою програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4. Аналіз дифракційних профілів і виділення істинного фізичного розширення піків проводили методом апроксимацій. Поділ ефектів розширення дифракційних максимумів, пов'язаних з розмірами областей когерентного розсіювання і напругами II роду, здійснювали в наближенні Хола-Вільямсона (Hall-Williamson).

В результаті попередніх досліджень закономірностей виділення водню при гідролізі алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn, масові частки якого складали 3, 5, 7 та 10 %, встановили, що при температурі 25 °C усі сплави взаємодіяли з водою з виділенням водню [32]. Активність таких ЕАР в реакції гідролізу була тим вища, чим більшим був вміст активуючого сплаву, отже регулюючи вміст такого сплаву в одержаних ЕАР можна змінювати швидкість виділення водню з води. Характерно, що протягом перших хвилин реакції відбувалось активне розтріскування і подрібнення монолітних зразків сплавів масою 1 г, причому тим швидше, чим більшим був вміст потрібного евтектичного сплаву в ЕАР. Така поведінка досліджених алюмінієвих сплавів свідчила про їх об'ємну неоднорідність та про активне протікання гідролізу алюмінію по границях його кристалітів. Очевидно, що в результаті концентрування легуючих металів на по

верхні алюмінієвих кристалітів знижувалась поверхнева (міжфазна) енергія і зменшувалась механічна міцність сплавів, тобто, проявлявся ефект Ребіндера [36]. Накопичення навіть незначної кількості продуктів гідролізу між кристалітами приводило до виникнення розклинюючого механічного напруження достатнього для розтріскування і подрібнення досліджених алюмінієвих сплавів.

На рис. 1 порівняні одержані залежності об'єму водню, що виділився під час гідролізу досліджених в даній роботі сплавів при чотирьох температурах від тривалості процесу. Видно, що введення в алюміній, легований евтектикою Ga-In-Sn, добавки цинку (3 мас.%) привело до значного зростання кількості виділеного водню при невисоких температурах гідролізу (25, 40 °C) при одних і тих же тривалостях гідролізу. При температурах процесу 55 та 70 °C вплив добавки цинку на швидкість гідролізу алюмінію, активованого потрійною евтектикою, був незначним. Отже використання для легування алюмінію сплавів з низькою температурою плавлення дозволяє підвищити його активність в реакції з водою при невисоких температурах. З рис. 1 видно також, що підвищення температури привело до різкого зростання швидкості виділення водню при гідролізі досліджених ЕАР.

S-подібна форма залежностей V_0 від τ свідчить, що реакція гідролізу активованого алюмінію є топохімічною, тобто гетерогенною реакцією, що протікає на певних ділянках його поверхні [37-39].

Дані, одержані в результаті волюмометрії водню, що виділявся при гідролізі

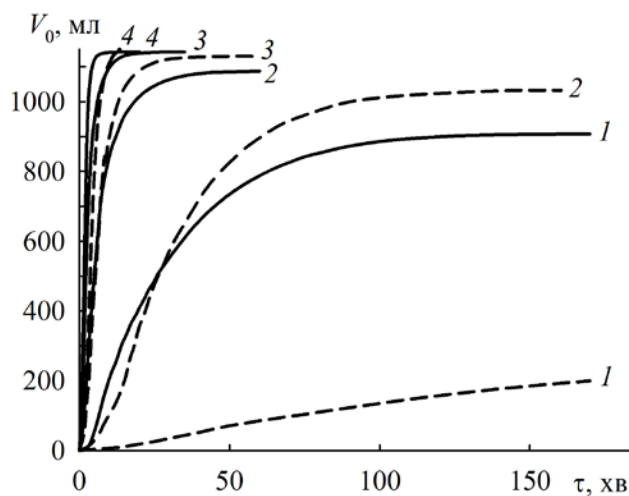


Рис. 1. Залежності об'єму водню, що виділявся протягом гідролізу сплавів 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn (—) та 95 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn (---), від тривалості гідролізу при температурах (°C): 1 - 25; 2 - 40; 3 - 55; 4 - 70.

досліджених сплавів, використали для розрахунку виходу водню за наступною формулою:

$$\eta(\%) = V_0/V_{\text{теор}} \cdot 100, \quad (6)$$

де $V_{\text{теор}}$ – теоретичний об'єм водню, який має виділитись після протікання реакції гідролізу алюмінію до кінця. Згідно з рівняннями (1) – (3), при повному окисненні алюмінію, що містився в 1 г досліджених сплавів за нормальних умов мало виділитись 1181.8 мл (сплав без добавки цинку) або 1144.48 мл (сплав з добавкою цинку) водню. В табл. приведені значення виходу водню при чотирьох температурах гідролізу обох сплавів, та тривалість гідролізу, яка знадобилась для їх досягнення.

Із даних табл. слідує, що підвищення температури гідролізу від 25 до 70 °C привело до значного зростання виходу водню і зменшення часу до досягнення максимальних його значень при гідролізі

Т а б л и ц я

Значення виходу водню та тривалості гідролізу сплавів 95 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn та 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn

ЕАР	Температура, °C			
	25	40	55	70
	Вихід водню, % / Тривалість гідролізу, хв.			
95 мас.% Al + 5 мас.% Ga-In-Sn	19.5 / 320	87.3 / 147	95.6 / 50	98.8 / 23
92 мас.% Al + 5 мас.% Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn	79.3 / 170	95.0 / 60	99.8 / 35	99.8 / 20

обох ЕАР. Максимальні значення виходу водню близькі до 100 %, і їх досягнення свідчить про завершення гідролізу алюмінію. При гідролізі алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn та Zn, досягнуті більші значення виходу водню і за менший час, ніж при гідролізі алюмінію, активованого лише евтектикою Ga-In-Sn, особливо при невисоких температурах (25 та 40 °C).

На рис. 2 приведені залежності середньої швидкості виділення водню протягом гідролізу алюмінію, активованого евтектикою Ga-In-Sn та цинком при чотирьох температурах води. Видно, що всі залежності v від τ мають максимуми, які досягаються тим швидше і є тим вищими, чим більша температура гідролізу. Такий вплив температури на швидкість гідролізу активованих сплавів алюмінію обумовлений, з однієї сторони, стимулюючою дією підвищення температури на кінетику реакції гідролізу і, з другої сторони, зростанням розчинності продуктів гідролізу при підвищенні температури. При гідролізі зразки дослідженого сплаву на основі алюмінію швидко розтріскувались і руйнувались, в результаті чого максима-

льні значення середньої швидкості виділення водню досягались в перші хвилини гідролізу.

Для визначення ефективних констант швидкості реакції гідролізу активованого алюмінію застосували модифіковане рівняння Праута-Томпкінса, яке описує топомічні реакції розкладання твердих речовин за рахунок розтріскування кристалітів на межі з продуктом розкладання при обернено

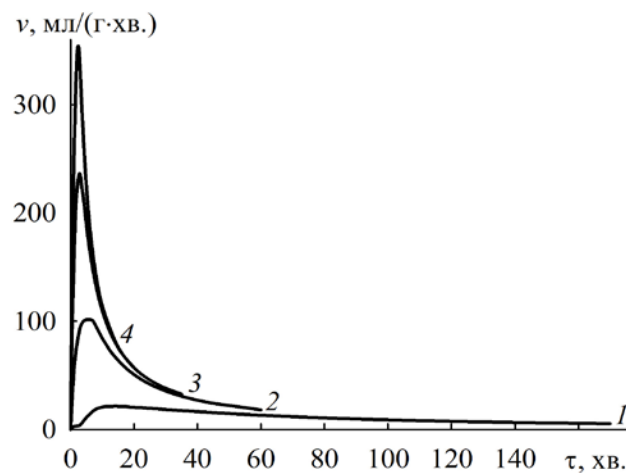


Рис. 2. Залежності середньої швидкості виділення водню протягом гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn та цинком, від тривалості гідролізу при температурах (°C): 1 – 25, 2 – 40, 3 – 55, 4 – 70.

пропорційній залежності константи швидкості від часу, [40]:

$$\ln[\alpha/(1-\alpha)] = k^e \ln \tau + C, \quad (7)$$

де α – це ступінь перетворення алюмінію, яку розраховували як відношення об'єму водню, що виділився на даний момент, до теоретичного об'єму, який має виділитись після протікання реакції гідролізу до кінця, k^e – ефективна константа швидкості, C – константа інтегрування. Залежності в координатах даного рівняння, одержані при гідролізі дослідженого сплаву на основі алюмінію в діапазоні температур 25-70 °С, приведені на рис. 3. Значення k^e визначили як кутовий коефіцієнт прямолінійних ділянок цих залежностей, виділених на одержаних кривих після завершення початкового (індукційного) періоду і до початку сповільнення процесу. Розраховані значення ефективних констант швидкості гідролізу дослідженого

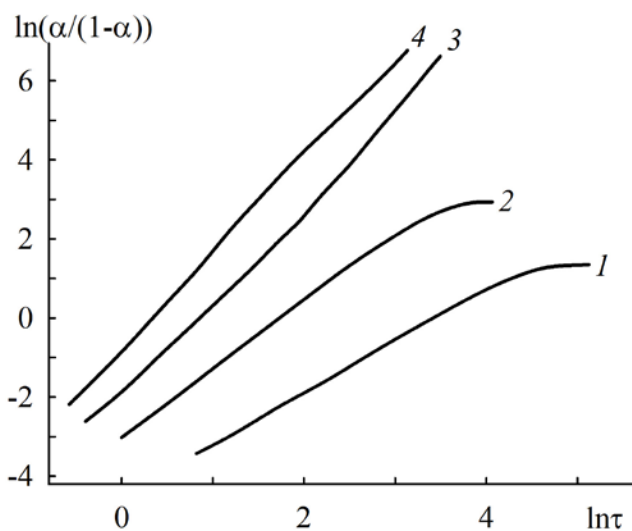


Рис. 3. Залежності $\ln(\alpha/(1-\alpha))$ від $\ln \tau$, одержані під час гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом Ga-In-Sn та цинком, від тривалості гідролізу при температурах (°С): 1 – 25, 2 – 40, 3 – 55, 4 – 70.

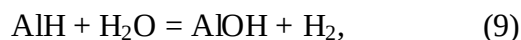
активованого алюмінію становили 1.33, 1.75, 2.19 та 2.58 хв^{-1} при температурах 25, 40, 55 та 70 °С, відповідно. Отже, підвищення температури привело до суттєвого зростання ефективної константи швидкості гідролізу.

Температурну залежність ефективної константи швидкості гідролізу дослідженої ЕАР використали для розрахунку енергій активації цього процесу за формулою:

$$E_a = -R \cdot \text{tg} \gamma, \quad (8)$$

де R – універсальна газова константа, $\text{tg} \gamma$ – тангенс кута нахилу прямолінійної залежності $\ln k^e$ від $1/T$ (T – абсолютна температура). Одержане значення енергії активації становило 12.6 кДж/моль і свідчило, що гідроліз дослідженого сплаву на основі алюмінію після завершення початкового індукційного періоду і до початку сповільнення процесу, тобто протягом основного періоду генерації водню, протікає з дифузійними обмеженнями швидкості. Кінетичні характеристики гідролізу сплаву 95 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn визначені аналогічним чином в роботі [31], в якій одержане таке ж значення енергії активації, що свідчить про дифузійний контроль швидкості гідролізу такого сплаву.

В роботі [41] запропонований стадійний механізм гідролізу активованого алюмінію, згідно якого взаємодія алюмінію з водою спочатку приводить до утворення двох інтермедіатів AlOH та AlH . Моногідрид алюмінію далі стадійно реагує з водою з утворенням беміту за реакціями:





Моногідроксид алюмінію, який утворився на першій стадії гідролізу, також взаємодіє з водою за реакцією (10). Взаємодія інтермедіатів AlOH та AlH з водою приводить до швидкого зростання рН розчину продуктів гідролізу, однак, як показано в [42], з часом на кривих рН – τ утворюється плато, обумовлене виникненням динамічної рівноваги між іонами OH^- та різноманітними гідроксисполуками алюмінію. Накопичення малорозчинних продуктів гідролізу алюмінію на поверхні активованого алюмінію може привести до виникнення транспортних ускладнень і обумовленого ними значного сповільнення і навіть припинення гідролізу. Одним з шляхів уникнення утворення щільного осаду продуктів гідролізу на поверхні алюмінію є підтримання високої швидкості гідролізу, який супроводжується активним виділенням водню.

На рис. 4 приведена дифрактограма продуктів гідролізу сплаву 92 мас.% Al + 5 мас.% Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn при температурі 55 °С. Обробка цієї дифрактограми показала, що основними продуктами гідролізу такого сплаву є беміт AlOOH та баєрит $\text{Al}(\text{OH})_3$. Крім них, в продуктах гідролізу в незначних кількостях виявлені індій та цинк. В результаті кількісної оцінки вмісту цих компонентів встановлено наступний склад одержаних продуктів гідролізу: беміт – 84.9 мас.%, баєрит – 14.7 мас.%, індій – 0.2 мас.%, цинк – 0.2 мас.%.

Важливо, що індій та цинк в реакцію з водою не вступили і залишилися у вигляді металів, очевидно, як і інші компо-

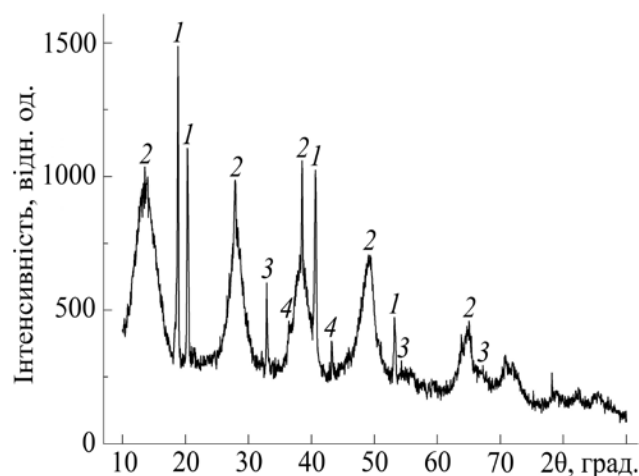


Рис. 4. Дифрактограма продуктів гідролізу алюмінію, активованого евтектикою Ga-In-Sn (5 мас.%) та цинком (3 мас.%), при температурі 55 °С: 1 – баєрит, 2 – беміт, 3 – індій, 4 – цинк.

ненти евтектичного сплаву Ga-In-Sn , які не виявлені на дифрактограмі. Отже метали-активатори, введені в досліджений сплав на основі алюмінію, фактично виконують функцію каталізатора в реакції алюмінію з водою, оскільки вони прискорюють гідроліз алюмінію, однак самі з водою не взаємодіють.

Слід також зазначити, що на одержаній дифрактограмі наявні широкі піки, які є доказом нанорозмірності (10-20 нм) кристалів продуктів гідролізу. Очевидно, при температурі 55 °С гідроліз протікає з високою швидкістю, в результаті чого утворюється багато кристалів продуктів малого розміру.

ВИСНОВКИ. Енергоакумлюючі речовини на основі алюмінію, активованого евтектичним сплавом GaInSn та цинком, є перспективними для використання в генераторах водню гідролізного типу, які можуть застосовуватись для живлення воднем паливних комірок при кімнатній

температурі. Введення в сплав Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn добавки цинку (3 мас.%) приводить до значного зростання швидкості його гідролізу при невисоких температурах.

Ефективна константа швидкості гідролізу досліджених ЕАР значно зростає при підвищенні температури від 25 до 70 °С. Розраховане невисоке значення ефективної енергії активації процесу свідчить про дифузійний контроль швидкості гідролізу.

Основним компонентом продуктів гідролізу дослідженої ЕАР при температурі 55 °С є беміт. Крім нього до складу продуктів входять баєрит і в невеликих кількостях легуючі метали, які в реакцію гідролізу не вступають.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ЭВТЕКТИЧЕСКИМ СПЛАВОМ Ga-In-Sn И ЦИНКОМ

Ф.Д. Манилевич*, Ю.К. Пирский, А.В. Куций, Б.И. Данильцев

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

*e-mail: fedor@ionc.kar.net

Для повышения активности алюминия, легированного евтектическим сплавом Ga-In-Sn, в реакции гидролиза в качестве дополнительной добавки использовали цинк. Сравнительные волюмометрические определения водорода, который выделялся при гидролизе сплавов 95 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn и 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn, показали, что введение

цинка в активированный алюминий привело к значительному ускорению выделения водорода из воды при невысоких температурах (25 и 40 °С). Эффективные константы скорости гидролиза сплава с добавкой цинка, рассчитанные с применением модифицированного уравнения Праута-Томпкинса, составляли 1.33, 1.75, 2.19 и 2.58 мин⁻¹ при температурах 25, 40, 55 и 70 °С соответственно. Эффективная энергия активации процесса, рассчитанная по температурной зависимости эффективной константы скорости, составила 12.6 кДж·моль⁻¹, что свидетельствует о диффузионном контроле скорости гидролиза. Анализ рентгеновской дифрактограммы продуктов гидролиза сплава 92 мас.% Al + 5 мас.% евтектики Ga-In-Sn + 3 мас.% Zn при температуре 55 °С показал, что в их состав входят бемит, баєрит и в небольших количествах легирующие металлы.

К л ю ч е в ы е с л о в а: активированные алюминийевые сплавы, закономерности гидролиза, получения водорода.

REGULARITIES OF HYDROLYSIS OF ALUMINUM ACTIVATED BY Ga-In-Sn EUTECTIC ALLOY AND ZINC

F.D. Manilevich*, Yu.K. Pirskeyy, A.V. Kutsyi, B.I. Danil'tsev

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

*e-mail: fedor@ionc.kar.net

Aluminum is a promising metal for creating energy-storing substances (ESS) on its basis for hydrogen evolution from water as a result of its of activating aluminum and providing it with the ability to react with water, special attention is

paid to methods of alloying it with additions of low-melting metals and alloys, in particular, the eutectic alloy of gallium, indium and tin is perspective alloy for alloying aluminum and obtaining ESS, capable of releasing hydrogen from water without additional heating. The temperature at which stable interaction of aluminum activated by low-melting metals and alloys with water begins to be determined by the temperature at which alloying metals on the surface of aluminum crystallites become liquid. The melting point of the four-component $\text{Ga}_{61}\text{In}_{25}\text{Sn}_{13}\text{Zn}_1$ eutectic is about 3 °C, what is about 8 °C lower than the melting point of the Ga-In-Sn eutectic. Therefore, in this work, aluminum was activated by the eutectic alloy of gallium, indium and tin, as well as zinc, and the regularities of the hydrolysis of the obtained EAPs were investigated. Comparative volumetric determinations of hydrogen, which was released during the hydrolysis of 95 wt.% Al + 5 wt.% Ga-In-Sn eutectic and 92 wt.% Al + 5 wt.% Ga-In-Sn eutectic + 3 wt.% Zn alloys, showed that the introduction of zinc into activated aluminum led to a significant acceleration of hydrogen evolution from water at low temperatures (25 and 40 °C). The effective rate constants of hydrolysis of the zinc-doped alloy, calculated using the modified Prout-Tompkins equation, were 1.33, 1.75, 2.19, and 2.58 min^{-1} at temperatures of 25, 40, 55, and 70 °C, respectively. The effective activation energy of the process, calculated from the temperature dependence of the effective rate constant, was 12.6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, which indicates diffuse control of the hydrolysis rate. An analysis of the X-ray diffraction pattern of the products of the hydrolysis of 92 wt.% Al + 5 wt.% Ga-In-Sn eutectic + 3 wt.% Zn alloy at the temperature of 55 °C showed that they contain boehmite, baerite and small amounts of alloying metals.

Key words: activated aluminum alloys, regularities of hydrolysis, hydrogen production.

ЛІТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
2. Goltsov V.A., Veziroglu T.N., Goltsova L.F. Hydrogen civilization of the future – A new conception of the IAHE // Int. J. Hydrogen Energy. -2006. -**31**, No 2. -P. 153–159.
3. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // Рос. хим. журн. -2006. -**50**, № 6. -С. 5–18.
4. Winter C.-J. Hydrogen energy – Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change // Int. J. Hydrogen Energy. -1998. -**34**, No 14. -P. S1–S52.
5. Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. – М.: Изд-во МЭИ, 2005
6. O'Hayre R., Cha Suk-Won, Colella W., Prinz F.B. Fuel Cell Fundamentals, 3rd Edition. -Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2016.
7. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование. -Киев: Наук. думка, 1980.
8. Назаров Р.С., Куц С.Д., Кравченко О.В. и др. Водород-генерирующие материалы для источников водорода гидролизного типа // Альтернат. энергетика и экология -2010. -№ 6(86). -С. 26–32.
9. Soler L., Macanás J., Muñoz M., Casado J. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications // J. Power Sources. -2007. -**169**, No 1. -P. 144–149.
10. Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview

- // Renew. Sustain. Energy Reviews. -2011. -
15, No 9. -P. 4611–4623.
11. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, et al. A review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications // J. Power Sources. -2013. -229. -P. 133–140.
12. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981
13. Parmuzina A. V., Kravchenko O. V. Activation of aluminum metal to evolve hydrogen from water // Int. J. Hydrogen Energy. -2008. -33, No 12. -P. 3073–3076.
14. Ambaryan G.N., Vlaskin M.S., Dudoladov A.O., et al. Hydrogen generation by oxidation of coarse aluminum in low content alkali aqueous solution under intensive mixing // Int. J. Hydrogen Energy. -2016. -41, No 39. -P. 17216–17224.
15. Rosenband V., Gany A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water // Int. J. Hydrogen Energy. -2010. -35, No 20. -P. 10898–10904.
16. Ziebarth J.T., Woodall J.M., Kramer R.A., Choi G. Liquid phase-enabled reaction of Al-Ga and Al-Ga-In-Sn alloys with water // Int. J. Hydrogen Energy. -2011. -36, No 9. -P. 5271–5279.
17. Hu S., Zhao X., Liu J. Liquid metal activated aluminum-water reaction for direct hydrogen generation at room temperature // Renew. Sustain. Energy Reviews. -2018. -92. -P. 17–37.
18. Ilyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum // Int. J. Hydrogen Energy. -2012. -37, No 21. -P. 16382–16387.
19. Babak A., Korosh M. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water // Int. J. Hydrogen Energy. -2009. -34, No 19. -P. 7934–7938.
20. Korosh M., Babak A. Enhancement of hydrogen generation in reaction of aluminum with water // Int. J. Hydrogen Energy. -2010. -35, No 11. -P. 5227–5232.
21. Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev B.M., Kalmykov K.B. Activation of aluminum metal and its reaction with water // J. Alloys & Compounds. -2005. -397, No 1-2. -P. 5227–5232.
22. Wang W., Chen D.M., Yang K. Investigation on microstructure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys // Int. J. Hydrogen Energy. -2010. -35, No 21. -P. 12011–12019.
23. He T., Wang W., Chen W. et al. Reactivity of Al-rich Alloys with Water Promoted by Liquid Al Grain Boundary Phases // J. Mat. Sci. & Techn. -2017. -33, No 4. -P. 397–403.
24. Ying C., Bei L., Huihu W., Shijie D. Effects of Preparation Parameters and Alloy Elements on the Hydrogen Generation Performance of Aluminum Alloy – 0 °C Pure Water Reaction // Rare Metal Materials and Engineering. -2017. -46, No 9. -P. 2428–2432.
25. He T.T., Wang W., Chen W., et al. Influence of In and Sn compositions on the reactivity of Al-Ga-In-Sn alloys with water // Int. J. Hydrogen Energy. -2017. -42, No 9. -P. 5627–5637.
26. Wang W., Zhao X.M., Chen D.M., Yang K. Insight into the reactivity of Al-Ga-In-Sn alloy with water // Int. J. Hydrogen Energy. -2012. -37, No 3. -P. 2187–2194.
27. Wang W., Chen W., Zhao X.M., et al. Effect

- of composition on the reactivity of Al-rich alloys with water // *Int. J. Hydrogen Energy*. -2012. -**37**, No 24. P. 18672–18678.
28. Wang C.C., Chou Y.C., Yen C.Y. Hydrogen Generation from Aluminum and Aluminum Alloys Powder // *Procedia Engineering*. -2012. -**36**. -P. 105–113.
 29. Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys // *Renew. Sustain. Energy Reviews*. -2009. -**13**, No 4. -P.845–853.
 30. Fan M.Q., Xu F., Sun L.X. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water // *Int. J. Hydrogen Energy*. -2007. -**32**, No 14. -P. 2809–2815.
 31. Manilevich F.D., Pirskey Yu.K., Danil'tsev B.I., et al. Studies of hydrolysis of aluminum activated by additions of Ga-In-Sn eutectic alloy, bismuth or antimony // *Physicochem. Mechanics of Materials*. 2019. -**55**, No 4. -P. 69–80.
 32. Манілевич Ф.Д., Козін Л.Х., Данильцев Б.І. та ін. Закономірності гідролізу алюмінію, активованого евтектичним сплавом галію, індію та олова // *Укр. хим. журн.* -2017. -**83**, № 7. -С. 51–59.
 33. Evans D.S., Prince A. Thermal analysis of Ga-In-Sn system // *Metal Science*. -1978. -**12**, No 9. -P. 411–414.
 34. Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Eckert Sv., et al. Thermophysical Properties of the Liquid Ga-In-Sn Eutectic Alloy // *J. Chem. Eng. Data*. -2014. -**59**, No 3. -P. 757–763.
 35. Гринь Ю.Н., Гладышевский Р.Е. Галлиды. -М.: Металлургия, 1989.
 36. Горюнов Ю.В., Перцов Н.В., Сумм Б.Д. Эффект Ребиндера. -М.: Наука, 1966.
 37. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. -М.: Мир, 1972.
 38. Розовский А.Я. Кинетика топочимических реакций. -М.: Химия, 1974.
 39. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. -М.: Мир, 1976.
 40. Brown M.E. The Prout-Tompkins rate equation in solid-state kinetics // *Thermochim. Acta*. -1997. -**300**, No 1-2. -P. 93–106.
 41. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н. Кинетика и механизм взаимодействия активированного алюминия с водой // *Укр. хим. журн.* -1984. -**50**, № 2. -С. 161–169.
 42. Козин Л.Ф., Бударина А.К., Сахаренко В.А. Изучение кинетики взаимодействия алюминия с водой рН-метрическим методом // *Журн. прикл. химии*. -1991. -**64**, № 7. -С. 1429–1435.

REFERENCES

1. Kozin L.F., Volkov S.V. Modern Energy and Ecology: Problems and Prospects. (Kyiv: Naukova Dumka, 2006). [in Russian].
2. Goltsov V.A., Veziroglu T.N., Goltsova L.F. Hydrogen civilization of the future – A new conception of the IAHE. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. **31** (2): 153.
3. Tarasov B.P., Lototsky M.V. Hydrogen energy: past, present, future views. *Rus. Chem. J.* 2006. **50** (6): 5. [in Russian].
4. Winter C.-J. Hydrogen energy – Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change. *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. **34** (14): S1.
5. Korovin N.V. Fuel cells and electrochemical power plants. (Moscow: Publishing House MEI, 2005). [in Russian].
6. O'Hayre R., Cha Suk-Won, Colella

- W., Prinz F.B. Fuel Cell Fundamentals, 3rd Ed. (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2016).
7. Varshavskiy I.L, Energy-storing substances. (Kiev: Naukova dumka, 1980). [in Russian].
8. Nazarov R.S., Kusch S.D., Kravchenko O.V, et al Hydrogen-generating materials for hydrogen sources of hydrolysis type. *Alternat. energetics and ecology*. 2010. 6(86): 26. [in Russian].
9. Soler L., Macanás J., Muñoz M., Casado J. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *J. Power Sources*. 2007. **169** (1): 144.
10. Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z., Vlaskin M.S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview. *Renew. Sustain. Energy Reviews*. 2011. **15** (9): 4611.
11. Xiani Huang, Tong Gao, Xiaole Pan, et al. A review: Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications. *J. Power Sources*. 2013. **229**: 133.
12. Electrochemistry Handbook. Ed. A.M. Suchotin. (Leningrad: Khimiya, 1981). [in Russian].
13. Parmuzina A. V., Kravchenko O. V. Activation of aluminum metal to evolve hydrogen from water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. **33** (12): 3073.
14. Ambaryan G.N., Vlaskin M.S., Dudoladov A.O., et al. Hydrogen generation by oxidation of coarse aluminum in low content alkali aqueous solution under intensive mixing. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41** (39): 17216.
15. Rosenband V., Gany A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. **35** (20): 10898.
16. Ziebarth J.T., Woodall J.M., Kramer R.A., Choi G. Liquid phase-enabled reaction of Al-Ga and Al-Ga-In-Sn alloys with water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. **36** (9): 5271.
17. Hu S., Zhao X., Liu J. Liquid metal activated aluminum-water reaction for direct hydrogen generation at room temperature. *Renew. Sustain. Energy Reviews*. 2018. **92**: 17.
18. Ilyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Shkolnikov E.I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37** (21): 16382.
19. Babak A., Korosh M. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. **34** (19): 7934.
20. Korosh M., Babak A. Enhancement of hydrogen generation in reaction of aluminum with water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. **35** (11): 5227.
21. Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev B.M., Kalmykov K.B. Activation of aluminum metal and its reaction with water. *J. Alloys & Compounds*. 2005. **397** (1-2): 5227.
22. Wang W., Chen D.M., Yang K. Investigation on microstructure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. **35** (21): 12011.
23. He T., Wang W., Chen W., et al. Reactivity of Al-rich Alloys with Water Promoted by Liquid Al Grain Boundary Phases. *J. Mat. Sci. & Techn.* 2017. **33** (4): 397.
24. Ying C., Bei L., Huihu W., Shijie D. Effects of Preparation Parameters and Alloy Ele-

- ments on the Hydrogen Generation Performance of Aluminum Alloy – 0 °C Pure Water Reaction. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2017. **46** (9): 2428.
25. He T.T., Wang W., Chen W., et al. Influence of In and Sn compositions on the reactivity of Al-Ga-In-Sn alloys with water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. **42** (9): 5627.
26. Wang W., Zhao X.M., Chen D.M., Yang K. Insight into the reactivity of Al-Ga-In-Sn alloy with water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37** (3): 2187.
27. Wang W., Chen W., Zhao X.M., et al. Effect of composition on the reactivity of Al-rich alloys with water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. **37** (24): 18672.
28. Wang C.C., Chou Y.C., Yen C.Y. Hydrogen Generation from Aluminum and Aluminum Alloys Powder. *Procedia Engineering*. 2012. **36**: 105.
29. Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renew. Sustain. Energy Reviews*. 2009. **13** (4): 845.
30. Fan M.Q., Xu F., Sun L.X. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. **32** (14): 2809.
31. Manilevich F.D., Pirskey Yu.K., Danil'tsev B.I., et al. Studies of hydrolysis of aluminum activated by additions of Ga-In-Sn eutectic alloy, bismuth or antimony. *Physicochem. Mechanics of Materials*. 2019. **55** (4): 69.
32. Manilevich F.D., Kozin L.F., Danil'tsev B.I., et al. Regularities of hydrolysis of aluminum activated by eutectic alloy of gallium, indium and tin. *Ukr. Chemistry J.* 2017. **83** (7): 51. [in Ukrainian].
33. Evans D.S., Prince A. Thermal analysis of Ga-In-Sn system. *Metal Science*. 1978. **12** (9): 411.
34. Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Eckert Sv., et al. Thermophysical Properties of the Liquid Ga-In-Sn Eutectic Alloy. *J. Chem. Eng. Data*. 2014. **59** (3): 757.
35. Grin Yu.N., Gladyshevskiy R.E. Gallides. (Moscow: Metallurgia, 1989). [in Russian].
36. Goryunov Yu.V., Pertsov N.V., Summ B.D. Rehbinder effect. (Moscow: Nauka, 1966). [in Russian].
37. Delmon B. Kinetics of heterogeneous reactions. (Moscow: Mir, 1972). [in Russian].
38. Rozovskiy A.Ya. Kinetics of topochemical reactions. (Moscow: Khimiya, 1974). [in Russian].
39. Barre P. Kinetics of heterogeneous processes. (Moscow: Mir, 1976). [in Russian].
40. Brown M.E. The Prout-Tompkins rate equation in solid-state kinetics. *Thermochim. Acta*. 1997. **300** (1-2): 93.
41. Kozin L.F., Sacharenko V.A., Budarina A.N. Kinetics and mechanism of interaction of activated aluminum with water. *Ukr. Chemistry J.* 1984. **50** (2): 161. [in Russian].
42. Kozin L.F., Budarina A.N., Sacharenko V.A. Study of interaction kinetics of aluminum with water by pH-metric method. *J. Appl. Chemistry*. 1991. **64** (7): 1429. [in Russian].

Надійшла 02.03.2020

V.N. Grebennikov^{*}, E.A. Leonenko, P.A. Manorik, N.I. Romanovska, N.G. Kobylinska^{}, A.V. Shulzhenko**

THE INFLUENCE OF SUPERPARAMAGNETIC Fe₃O₄ NANOPARTICLES ON SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF MESOSTRUCTURED SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ FILMS FORMED IN STATIONARY MAGNETIC FIELDS

^{}L.V. Pisarzhevsky Institute of the Physical Chemistry of the National Academy of Science of Ukraine, Prospect Nauki 31, Kyiv, Ukraine.*

*^{**}Taras Shevchenko National University of Kyiv 64/13, Volodymyrska Street, City of Kyiv, Ukraine, 01601*

^{}E-mail: vnq@ukr.net*

The effect of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles (NPs) on the spectral luminescence properties of homogeneous optically transparent mesostructured silica films of SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄, containing {P123 (Rh6G)} micelles consisting of Pluronic 123 with encapsulated Rh6G, and formed in stationary magnetic fields (MF) with an induction of less than 500 mT, was investigated. It was shown that, unlike SiO₂/P123/Rh6G, the spectral and luminescent properties of SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ films depend on the MF used during their formation, and a gradual decrease in the band intensities in Rh6G spectra and quenching of luminescence with increasing of MF induction was observed. It is associated with a decrease in the monomer fraction and an increase in the fraction of non-luminescent Rh6G H-aggregates in micelles due to the interaction intensifying in the MF (formation of Fe³⁺-O bonds) of superparamagnetic NPs with micelles {P123 (Rh6G)}, oriented in the MF, which leads to a gradual deformation of micelles and accumulation in them of H-aggregate. The dependences of the changes in the absorption bands intensity and fluorescence of the monomeric form of Rh6G in the spectra of the films on the changes in the magnetic induction of the MF are described by an exponential function, and the ratio of the fluorescence intensities of the SiO₂/P123/Rh6G films to the fluorescence intensities of the SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ films linearly depends on the induction of MF, which they are able to "remember", which is manifested in the values of fluorescence intensities.

K e y w o r d s: hybrid mesostructured silica films, spectral luminescent properties, Rhodamine 6G, Pluronic 123, nanoparticles, magnetite, a magnetic field.

INTRODUCTION. Interest in nanostructured materials is due to a noticeable change in

© V.N. Grebennikov, E.A. Leonenko, P.A. Manorik, N.I. Romanovska, N.G. Kobylinska, A.V. Shulzhenko, 2020

their physical and physico-chemical properties compared to the bulk material. In this regard, nanocomposites from two or more phases and hybrid materials with a certain spatial mesostructure are attracting attention. From the practical point of view, the condensed mediums in the form of hybrid organo-inorganic mesostructural films containing molecules of fluorescent dye [1, 2] and follow-up firmware nanodimensional particles of subgroup of iron and their oxides as a magnetic component of such hybrid materials [3, 4] capable to interact with the constant magnetic fields (MF) with an induction < 500 mT are interesting. The use of such NPs as the magnetic component of a hybrid material is due to their unique properties associated with a change in the domain structure of such magnetically ordered systems, acquisition of superparamagnetic properties that appear when particle sizes are reduced [5, 6], and also with the presence of a hysteresis curve, which plays an important role in magnetization of reversal processes.

The influence of an external magnetic field is manifested in changes in several physical and physicochemical properties of hybrid materials. Thus, the introduction of NP γ -Fe oxide into the matrix of mesoporous SiO_2 allows obtaining materials with different structural and magnetic properties [7]. The use of MP makes it possible to improve the sensory characteristics of some composite materials with nickel NPs [8] and to propose a sensitive element for a magnetically controlled sensor. When studying the photophysical properties of some organic fluorescent probes [3], an increase in the luminescence intensity was detected in the pres-

ence of an external constant magnetic field with an induction of 1–20 mT.

The influence of local magnetic fields of superparamagnetic magnetite NPs on the spectral-kinetic properties of the triplet excitation of Rh6G dye molecules embedded in the polyvinyl alcohol polymer matrix was shown in [4]. Changes in the absorption and luminescence spectra of the dye are explained by the formation of charge-transfer complexes.

The choice of magnetite as one of the components of such hybrid materials is because magnetite particles behave like ferromagnetic only at temperatures below the blocking temperature TB, which depends on the particle volume and anisotropy value. A decrease in the particle size to a single-domain level at a temperature higher than TB allows the magnetization vector of a single-domain particle to fluctuate from one direction of the easy magnetization axis to another, by analogy with an ideal paramagnet [9, 10]. Fe_3O_4 nanoparticles with sizes less than 24 nm at a temperature $T = 300$ K, which is somewhat higher than TB and characterized by a small relaxation time ($< 5 \cdot 10^{-2}$ s), acquire superparamagnetic properties [9, 10] and behave like paramagnet. Thus, in the absence of an external magnetic field at room temperature, such a system of nanosized particles of magnetite behaves like an ensemble of paramagnetic atoms with zero resulting magnetization.

At the stages of preparation and formation of thin hybrid mesostructured films containing fluorescent dye molecules, the introduction of magnetic NPs can affect the spectral-luminescent and magnetic properties of such materials, giving them new properties

that can change under the influence of an external magnetic field.

The aim of this work was to study the effect of superparamagnetic Fe₃O₄ NPs on the spectral luminescence properties of homogeneous optically transparent mesostructured silica SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ thin films containing {P123 (Rh6G)} micelles consistent of Pluronic 123 (R126) and encapsulated Rh6G dye molecules and formed in stationary magnetic fields with an induction of less than 500 mT.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. The following reagents were used in the work: Iron chloride tetrahydrate (FeCl₂·4H₂O; 98,0 %, Merck), Iron chloride hexahydrate (FeCl₃·6H₂O; 99,0 %), tetraethoxysilane (TEOS), triblock copolymer Pluronic P123 (Sigma-Aldrich), hydrochloric acid (HCl 37%), EtOH (ethanol, anhydrous), Rh6G (Rhodamine 6G for microscopy), distilled water.

X-ray diffractometry of the NPs was carried out using a Panalytical X'Pert Pro powder diffractometer with CuK α -radiation ($\lambda = 1.540598$ Å), monochromatized Ni-filter, at room temperature in the range of angles 2θ 5-120° in increments of 0.040. The crystalline phases were identified using the JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) file cabinet. The morphology of the NPs samples was studied using a JSM-6610 LV scanning electron microscope (JEOL, Japan) at a voltage of 20 kV with an increase of up to 50.000 times. To enhance the optical contrast, the samples were sprayed with gold using the JFC-1600 Auto Fine Coater (JEOL, Japan), an ultra-thin spraying device.

FTIR-spectra of NPs and films as films

coated on KBr crystal plate were recorded on spectrometer Perkin-Elmer Spectrum One.

The absorption and luminescence spectra of the films before and after exposure to an external magnetic field were recorded on a Specord 210 spectrophotometer (Analytic Jena) and a spectral setup in the "photon counting" mode, respectively (wavelength of exciting light 406 nm). The thickness of the films was measured by the results of AFM studies on atomic force microscopy (Nanoscope IIIa (Nanoscope Digital Instrument, USA). The magnitude of the magnetic induction of the magnetic field was measured using a universal device Teslameter 43205/1 (Ukraine).

Synthesis of Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles were obtained by chemical coprecipitation of FeCl₂ and FeCl₃ salts in an ammonia medium according to the modified previously described method [11] by mixing the salt solutions in the ratio 1:2 at a temperature of 55°C and the subsequent addition of 25% ammonia solution. The resulting precipitate was separated by magnetic separation and washed thoroughly with EtOH. The obtained magnetite nanoparticles were stored in an ethanol solution without drying.

Preparation of film-forming sol Hybrid silica films received by method of single-stage sol-gel synthesis by the technique described earlier [1]. To film-forming sol with a molar ratio of reagents: TEOS : Pluronic P123 : HCl : EtOH : H₂O = 1 : 6·10⁻³ : 0,2 : 30 : 9,2 the calculated amount of Rh6G dye (1·10⁻³ M) and a magnetite (7,5·10⁻³ g/ml) was added. For dispersion of components the sol was subjected to ultrasonic processing (10 min.), aged for 72 hours. Films were obtained by applying a film-forming sol

on a pre-cleaned substrate (glass 25 mm×20 mm) by spin-coating at a substrate rotation speed of 1800 rpm⁻¹ for 5 s. Films formed in a constant magnetic field with the known induction. Thickness of the prepared films according to the atomic forces microscopy (AFM) was 200 ± 5 nanometers.

The magnetic field at which silica hybrid mesostructured films of the composition SiO₂/P123/Rh6G and (#)SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ were formed was created using N38 (Ni) permanent magnets made of NdFeB alloy with the characteristics listed in Table 1, in the form of a magnetic composite module of a cylindrical shape (Fig. 1 a). To visualize the lines of magnetic induction around the magnetic module the program Vizimag 3.18 was used. In Fig. 1 a shows the locations of the formed hybrid mesostructured (#) SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ films, where # is the number of the sample that corresponds to the position (Fig. 1 a) of the film in the field during its formation. Samples of hybrid films of (0) SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ and (4) SiO₂/P123/Rh6G were obtained outside the field (B₀ = 0).

Characterization of the obtained nanoparticles to investigate the phase content of the Fe₃O₄, as well as to determine the average crystallite size, the method of XRD was applied (Fig. 1 b).

Table 1

The main characteristics of permanent magnets brand N38 (Ni).

Residual induction, T	1,24
Induction coercive force, kA / m	915
Magnetization coercive force, kA / m	955
Diameter of a disk, mm	60
Height of disk, mm	15

The diffraction patterns identified seven peaks at: 18.4 (111), 30.2 (220), 35.6 (311), 43.3 (400), 53.7 (422), 57.7 (511) and 62.9 (442). These peaks are typical for a phase like spinel of the composition Fe₃O₄, i.e., for magnetite (250540-JCPDS). Iron oxides nanoparticles are prone to oxidation, but the absence of g-Fe₂O₃ (40142-JCPDS) peaks and the intense black color of the powders in the diffractogram indicate the absence of significant impurities of this oxide in the phase of the obtained Fe₃O₄.

On the diffractograms of the obtained magnetite, there is a slight decrease in intensity and broadening of the peaks, but no additional peaks observed (Fig. 1 b). The average crystallite size of the obtained magnetite calculated by the Scherrer formula [12] is 10 nm. In Fig. 1 c,d shows the data of electron microscopy and the corresponding size distributions of the NPs of the obtained magnetite. It is known that iron oxide nanoparticles are prone to aggregation due to the high surface energy inherent in finely dispersed structures, which is confirmed by transmission microscopy (Fig. 1 d).

An analysis of CEM microphotographs of Fe₃O₄ (Fig. 1 c) indicates that the synthesized materials, after drying are aggregates consisting of smaller particles. The magnetite NPs were obtained at a reaction solution temperature of 55 °C and stored in an ethanol suspension. They are characterized by an average particle size of ~ 9–11.0 nm (Fig. 1 d), which is consistent with the calculation data from XRD data.

As follows from the Fig. 1 e, curve 1) in NPs spectra Fe₃O₄ together with the bands, which can be attributed to valence and banding vibrations of ethanol's different groups

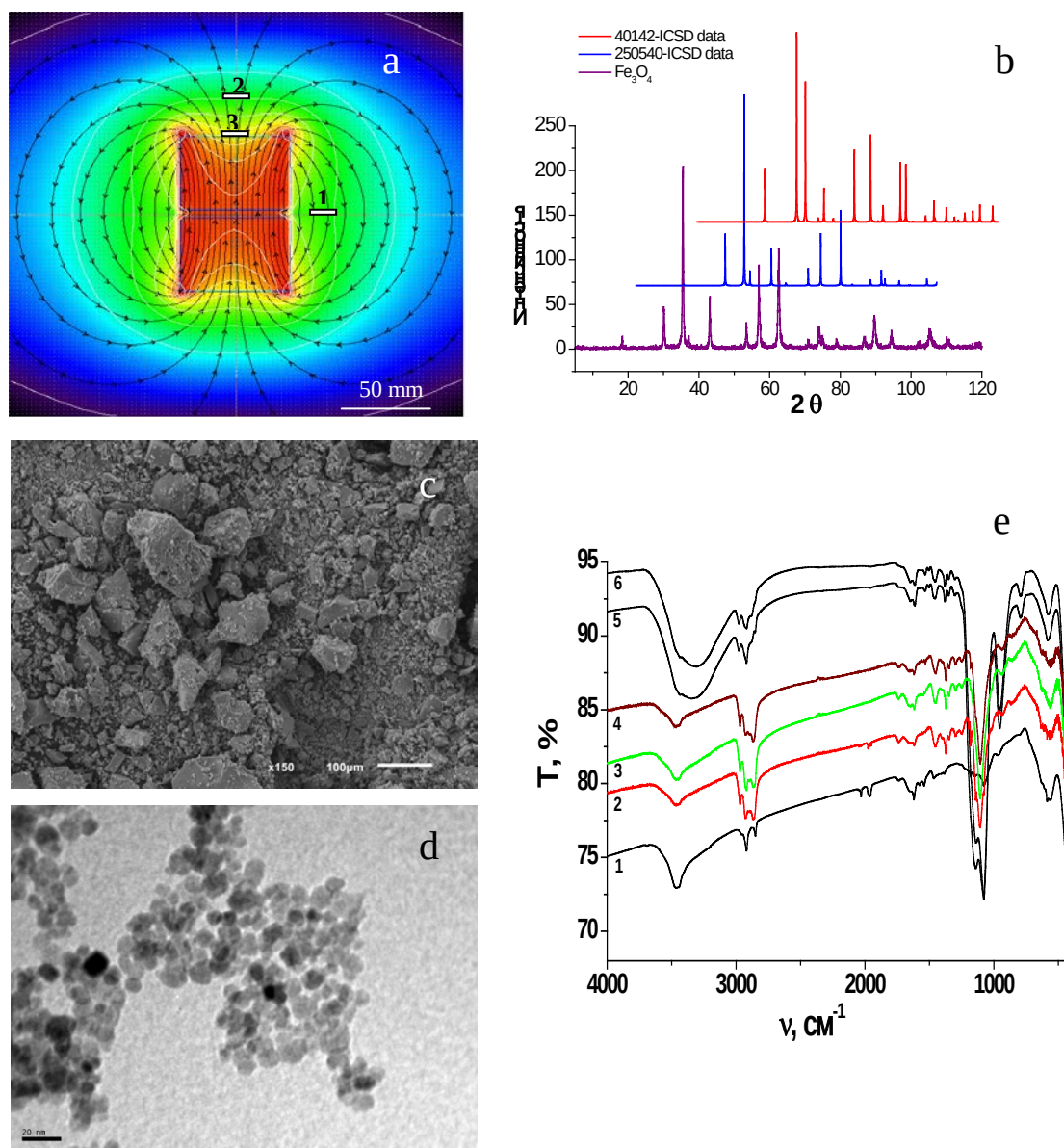


Fig. 1 a) Visualized lines of magnetic induction of the module of a cylindrical shape; 1, 2, 3 - location of the formed hybrid mesostructured (#) $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ films in a magnetic field, which correspond to the values of magnetic induction B , mT: 1 ($B_1 = 15$), 2 ($B_2 = 100$), 3 ($B_3 = 300$). b) Diffraction patterns of magnetite and standard samples of magnetite (JCPDS file No. 250540) and hematite (JCPDS file No. 40142). ; c)d) Microphotographs of scanning (c) and transmission (d) electron microscopy with the corresponding size distribution curve of magnetite nanoparticles; e) FTIR-spectra of the samples (NPs and films) as films precipitated on KBr crystal plates: 1- Fe_3O_4 NPs; 2- $\text{P123}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (60/1); 3- $\text{P123}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (30/1); 4- $\text{P123}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (60/1 in MF); 5- $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (without MF); 6 - $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (in MF).

[13], there are a few bands (640,589,565 cm^{-1}) forming summary contour in region 500-700 cm^{-1} , which according to [13, 14] may be attributed to Fe-O valence stretching bands (O of ethanol and in Fe_3O_4).

Analysis of the absorption spectra of aqueous solutions of Rhodamine 6G and the obtained films (Fig. 2) shows that in the concentration range from $1 \cdot 10^{-6}$ M to $1 \cdot 10^{-4}$ M, the dye is in monomeric form. At the used concentration of Rhodamine 6G ($>1 \cdot 10^{-4}$ M) both in solution and when its molecules included in the solid matrix, two main types of dimers formed as a result of dimerization of dye molecules: H-dimer and J-dimer [15]. The configuration of H-type dimers is energetically more favorable than the configuration of J-type dimers [16] with a relatively small difference in energy ≤ 3 kT, which indicates the joint presence of these configurations at room temperature. The aggregation mechanism during the formation of H dimers is explained by π - π interaction of aromatic π systems of two Rhodamine 6G molecules [2].

The influence of the aggregation of Rhodamine 6G dye molecules (Rh6G) and the concentration of Pluronic 123 in the film-forming sol ($\text{SiO}_2 + \text{P123} + \text{Rh6G}$) on the spectral-luminescent properties of the formed silica hybrid films without magnetite NPs is studied in [17].

Fig. 2 shows the absorption and fluorescence spectra of a film without NPs magnetite ($\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}$), as well as the spectra of thin hybrid films of the same composition ($\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$), formed by different MF induction in the places shown in Fig. 1a.

As follows from the Fig. 2 a, the absorp-

tion spectra of hybrid films correspond to the monomeric form of Rh6G, which are characterized by a vibronic shoulder [18] at $\lambda_1 = 501$ nm [2,15,19,20] and the central maximum at $\lambda_2 = 534$ nm, the intensity of which depends on the amount of dye. The fluorescence spectra of hybrid films (Fig. 2 2Гp c) are characterized by a band at $\lambda = 562$ nm, which corresponds to the monomeric form of the Rh6G molecule.

It follows from the experimental data that an increase in the induction of the external MF, in which films are formed, leads to a sequential decrease in the intensity of the absorption and fluorescence bands (Fig. 2 a, Fig. 2 c and Table 2). However, in the presence of MF, such changes in the spectra of samples of hybrid $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}$ films without NPs were not observed, which indicates the presence of interaction of Rh6G molecules with superparamagnetic magnetite NPs in samples of hybrid $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ films.

Differential absorption and fluorescence spectra of samples of hybrid films in Fig. 2 b and fig. 2 d obtained by subtracting from the spectrum of a $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}$ film the corresponding spectra of $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ films formed at different values of magnetic induction. On differential absorption spectra, as shown in Fig. 2 b, bands appear at $\lambda_1 = 501$ nm and $\lambda_2 = 534$ nm.

The numerical values for the difference in the intensities of the absorption bands in the electronic spectra of the film samples at these wavelengths are given in Table 2, from which it follows that the magnitudes of the difference increase in the series under consideration without changing the position of the maxima of the absorption bands. An

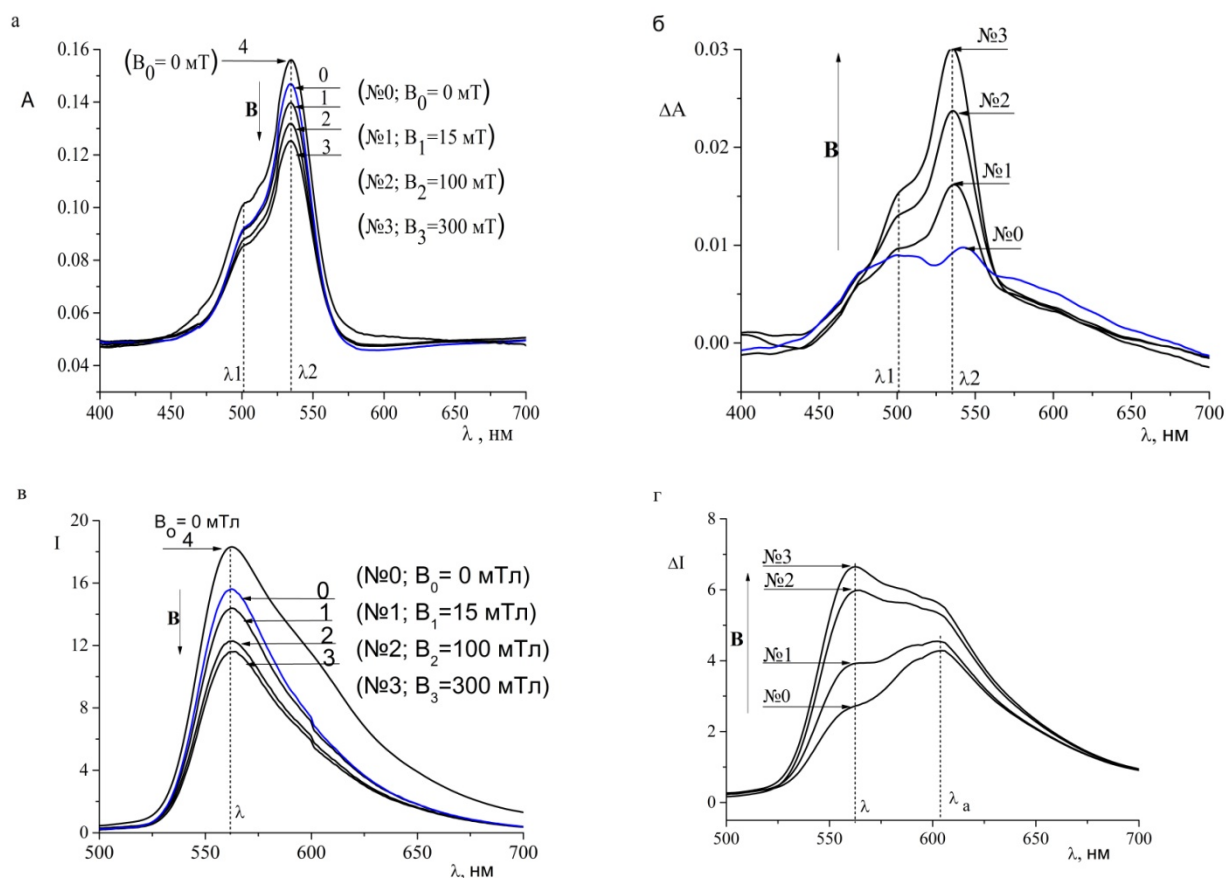


Fig. 2. Absorption spectra (a), fluorescence (c) of hybrid mesostructured films (4) $SiO_2/P123/Rh6G$ and (#) $SiO_2/P123/Rh6G/Fe_3O_4$ (samples # = 0, 1, 2, 3) and the corresponding differential absorption spectra (b) and fluorescence (d). Curves No.0, No.1, No.2, No.3 are obtained by subtracting, respectively, the curves 0, 1, 2, 3 from curve 4 shown in Fig. 2 a and Fig. 2 c; $\lambda_1 = 501$ nm, $\lambda_2 = 534$ nm, $\lambda_a = 542$ nm; $\lambda = 562$ nm, $\lambda_a = 604$ nm.

exception is a sample No. 0 of the hybrid mesostructured (0) $SiO_2/P123/Rh6G/Fe_3O_4$ film, for which at $B = 0$, two broad bands of low intensity with maximum peaks close to 505 and 542 nm appear in the differential spectrum.

The appearance of a broad maximum in the spectrum (at $B = 0$) in the region of 542 nm, as shown in Fig. 2 b indicates a change in the environment of Rh6G monomeric molecules encapsulated in micelles, possibly

as a result of donor-acceptor interaction or interaction of micelles with superparamagnetic magnetite NPs with zero resultant magnetization.

In the fluorescence spectra of the formed hybrid mesostructured films (Fig. 2 c) bands observed in the region $\lambda = 562$ nm, are characteristic, according to [15,19], for Rh6G monomeric molecules. This band is also present in the differential fluorescence spectra (Fig. 2 d). With an increase in the induction

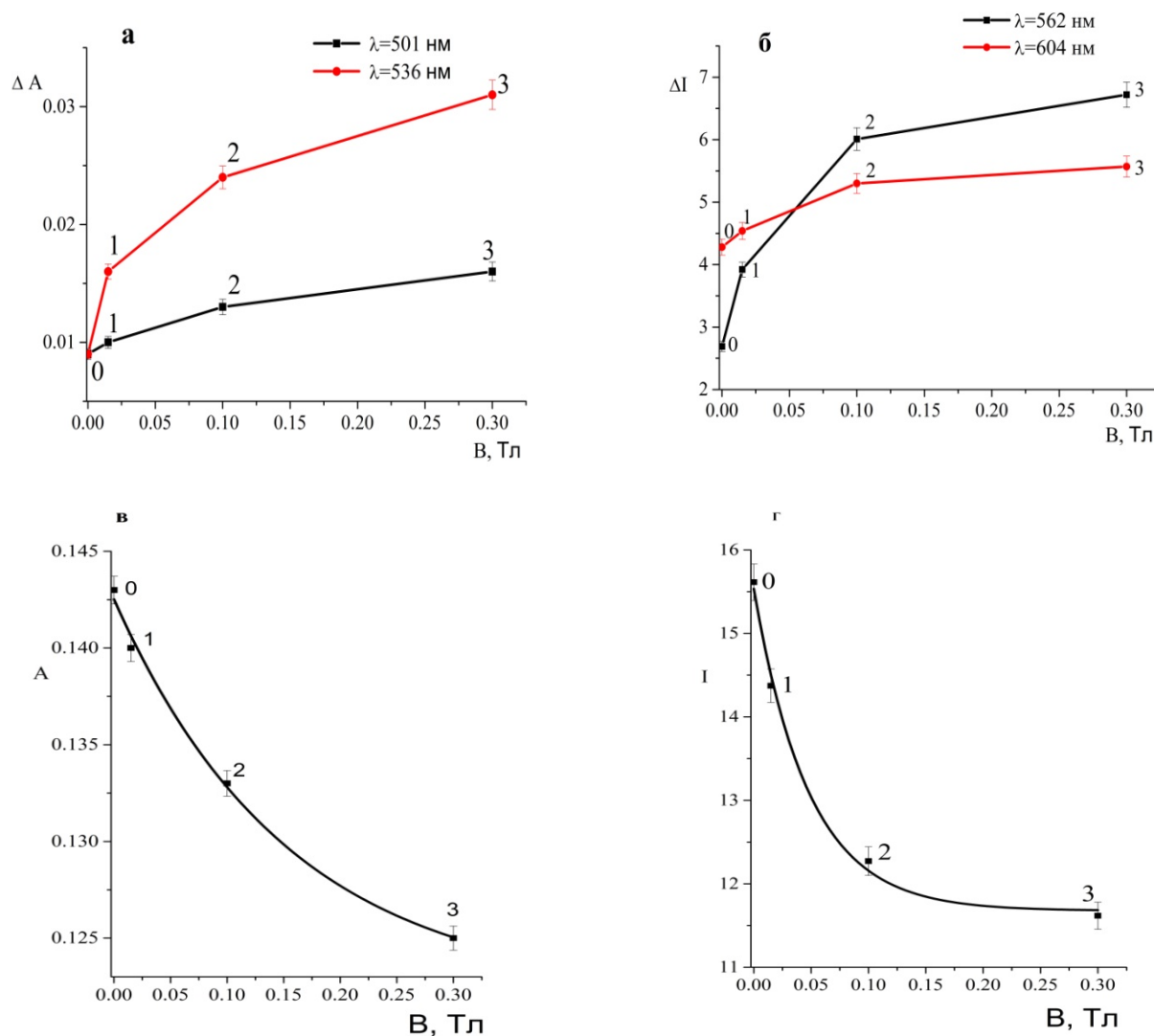


Fig. 3. The effect of magnetic induction of MF on the difference in band intensities (No. 0, No. 1, No. 2, No. 3, see Fig. 2 b and Fig. 2 d) in the absorption spectra (ΔA) and luminescence (ΔI) of samples of hybrid films with magnetite NPs; Changes in the absorption intensity A at $\lambda_2 = 534$ nm (c) and the fluorescence intensity I at $\lambda = 562$ nm (d) of the samples of hybrid mesostructured $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ films as a function of magnetic induction (No. 0, No. 1, No. 2, No. 3, see Fig. 2 b and Fig. 2 d).

of MF, the intensity of the bands in the differential fluorescence spectra of the film samples decreases.

Fig. 3 shows the results of measure-

ments of the difference in the intensities of the bands (No. 0, No. 1, No. 2, No. 3, see Fig. 2 b and Fig. 2 d) in the absorption spectra (ΔA , Fig. 3 a) and luminescence (Fig.

Table 2

The band intensities in the absorption and fluorescence spectra of hybrid films in MF and the difference between the band intensities in the spectrum of the $SiO_2/P123/Rh6G$ film and the band intensities in the spectra of $SiO_2/P123/Rh6G/Fe_3O_4$ films.

Sample of the film	magnetic induction B, mT	Bands intensity characteristics in the spectra of the films in magnetic field:								
		absorption (A_λ , MFE, ΔA_λ)						fluorescence (I_λ , MFE, ΔI_λ)		
		$\lambda_1=501$ nm			$\lambda_2=534$ nm			$\lambda=562$ nm		
		$A_{\lambda 1}$	MFE, %	$\Delta A_{\lambda 1}$	$A_{\lambda 2}$	MFE, %	$\Delta A_{\lambda 2}$	I_λ	MFE, %	ΔI_λ
No0 (c Fe_3O_4)	$B_0=0$	0,092	0	0,009	0,147	0	0,009	15,624	0	2,69
No1(c Fe_3O_4)	$B_1=15$	0,091	1	0,010	0,140	5	0,016	14,392	7,9	3,92
No2(c Fe_3O_4)	$B_2=100$	0,088	4	0,013	0,132	10	0,024	12,304	21,2	6,01
No3(c Fe_3O_4)	$B_3=300$	0,085	8	0,016	0,125	15	0,031	11,600	25,8	6,72
$SiO_2/P123/Rh6G$	$B_0=0$	0,101	-	0	0,156	-	0	18,312	-	0

3 b) samples of hybrid films with NP magnetite depending on the magnitude of the magnetic induction. As can be seen from fig. 3, these curves tend to reach the shelf.

The magnitude of the magnetic field (MFE) influence was estimated according to the approach proposed in [3] by changing in the intensity of the bands in the absorption and fluorescence spectra of the formed hybrid films, which is caused by the magnetic field. The MFE value was determined as $MFE = (F_\lambda - F_n) \cdot 100\% / F_n$, where F_λ and F_n are the intensities of the bands in the spectra of the hybrid film in the magnetic field and at $B = 0$, respectively.

Moreover, for the intensity of the bands in the absorption spectra of the hybrid film $F_\lambda = A_\lambda$, $F_n = A_n$, and for the intensity in the fluorescence spectra $F_\lambda = I_\lambda$, $F_n = I_n$. The calculated MFE values are shown in table 2.

The observed effect of the influence of external MF induction on the change in the

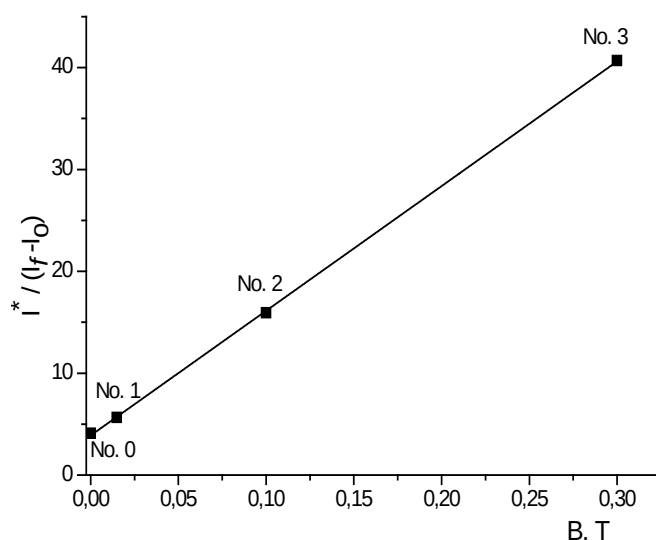


Fig. 4. Dependence characterizing the fluorescence quenching of magnetite-containing hybrid mesostructured $SiO_2/P123/Rh6G/Fe_3O_4$ films on the magnitude of the magnetic induction (No. 0, No. 1, No. 2, No. 3 and Fig. 4d) used at the formation of the films.

absorption intensity and luminescence intensity

Table 3

Parameters of the approximating curves describing the experimental data on the changes in the maximum of absorption and fluorescence intensities in the spectra of hybrid mesoscopic SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ films formed in MP.

λ , nm	A_0	$A_H - A_0$	$k_A \times 10^3$	λ , nm	I_0	$I_H - I_0$	$k_I \times 10^3$
501	0,084±0,001	0,008±0,001	7,0±0,9	562	11,68±0,19	3,86±0,24	20,8±4,6
534	0,124±0,001	0,021±0,001	12,0±0,9				

of magnetite-containing mesostructured films can be described by a general differential equation: $-dF_\lambda/dB = k_F (F_\lambda - F_0)$ in which dF_λ - is the change in the intensity of the band (absorption, fluorescence), F_0 - is the limiting value of the change in intensity.

Integration of the differential equation from the initial value F_H (at $B = 0$) to F_λ , at the current value of B , gives a logarithmic response function $\ln[(F_\lambda - F_0)/(F_H - F_0)] = -k_F B$ that depends linearly on the magnitude of the induction B , in which the coefficient k_F characterizes the sensitivity of magnetite-containing hybrid mesostructured films to the influence of an external MF.

By potentiating, we obtain general expressions for changing the band intensity in the absorption and fluorescence spectra $F_\lambda = F_0 + (F_H - F_0)\exp(-k_A B)$, which describe the experimental data in Fig. 6 with the corresponding parameters of the approximating curves. The numbers of film samples in Fig. 3 c and d correspond to their location in a magnetic field during their formation, according to Fig. 1 a. The calculated parameters of the approximating curves are shown in Table 3. Since for these films k_I are larger k_A , the sensitivity of the SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄

hybrid film to the influence of an external MF is maximum under fluorescence (MFE = 25.8%).

Dependence of the ratio of the fluorescence intensity of a film without magnetite NPs in experimental value of the fluorescence intensity of SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ films on the magnitude of magnetic induction is shown in Fig. 4. It can serve as a characteristic of the degree of quenching of the fluorescence of these films by magnetite nanoparticles.

As shown from the above results, superparamagnetic magnetite NPs significantly affect the spectral and luminescent properties of mesostructured SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ films formed in stationary magnetic fields with an induction of less than 500 mT.

The observed effect of the magnetic field used in the formation of hybrid (#) SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ films on their spectral-luminescent properties is due to the presence of Fe₃O₄ NPs in the films interacting with magnetic field, since significant differences in the spectral-luminescent properties of the SiO₂/P123/Rh6G films, formed in the MF and outside MF were not observed.

To understand the above facts and explain the possible mechanism of the effect of the increasing magnitude of magnetic induc-

tion used in the formation of the studied hybrid (#) SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ films on their spectral and luminescent properties, some facts regarding the characteristics of the Rh6G dye and its spectral – luminescent properties, Fe₃O₄ NPs and other similar materials, and their interaction with MF were taken into account.

From the analysis of the absorption spectra of aqueous solutions [15] and hybrid films [17] it is known that the dye (Rh6G) in the concentration range from $1 \cdot 10^{-6}$ M to $1 \cdot 10^{-4}$ M is in monomeric form. In this case, a characteristic band of the monomeric form ($\lambda_{\max}$ about 530 nm) with a vibronic arm (about 500 nm), which corresponds to a fluorescence band with $\lambda_{\max}$ about 560 nm, appears in the spectrum.

With an increase in the concentration of Rh6G both in solutions and in hybrid films, two types of dimers H ($\lambda_{\max}$ about 500 nm) are formed, the band of which overlaps [18] with a vibronic band ($\lambda_{\max}$ about 500 nm), and J ($\lambda_{\max}$ about 550 nm), the relative content of which depends on various conditions [15,18].

At room temperature, both types of dimers are formed due to the fact that the configuration of H-type dimers is only slightly energetically more favorable compared to the configuration of J-type dimers (energy difference ≤ 3 kT) [16]. The aggregation mechanism at the formation of H- dimers is explained by π - π interaction of aromatic π systems of two Rh6G molecules [2]. Along with these dimers, so-called “intermediate” (“oblique”) dimers (with angles of $0^\circ < \theta < 90^\circ$) [15,20], having fluorescence spectra are also formed. For Rh6G in the monomeric form and in the form of oblique and J-type

dimers, in contrast to the H-type, luminescence spectra are characteristic [15, 19, 20].

It was shown earlier that in the films formed from a film-forming sol (SiO₂+P123+Rh6G) (without magnetite NPs), the formation of H- dimers is blocked due to the encapsulation of Rh6G molecules in micelles and such films retain luminescent properties [17].

When films formed from the same film-forming sol, but containing magnetite NPs, in the absence of a MF, Fe₃O₄ NPs lose solvent molecules (ethanol) during dip-coating, which are both a dispersion medium and NPs stabilizer, as a result of the interaction of magnetite surface Fe³⁺ atoms with donor atoms of oxygen of Pluronic 123. Indeed, the Fe³⁺ atoms in the surface layer and in the bulk of magnetite (Fe³⁺[Fe³⁺Fe²⁺]₄O₄) are nonequivalent, and the estimated number of surface atoms, as shown in [21], depends on the radius of the NPs and is 35 for NPs with an average diameter of 10 nm.

In this case, to compensate for the surface charge of NPs, apparently, new Fe³⁺-O bonds should be formed. The more probable areas where their formation is possible are the more hydrophilic polyethylene oxide fragments of P123 located on the periphery of the micelle, in contrast to the more hydrophobic propylene oxide fragments that form its core.

Moreover, Rh6G molecules can be located both in polyethylene oxide and propylene oxide sites in the triblock copolymer micelle, which is part of the (0) SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ film.

If one assume that the reason for the changes in the electronic spectra of SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ films is the interac-

tion of Fe^{3+} ions (which in an amount of about 15 are present on the surface of magnetite NPs with an average size of 10 nm [21]), for example, with amine nitrogen of Rh6G look-like observed interaction of magnetite NPs with humic acids [22] upon their adsorption, then a shift in the maximum of the dye absorption band observed. However, as it is evidenced by the results of the experiment, this does not happen. Direct interaction of Fe_3O_4 NPs with dye molecules encapsulated in a micelle with P123 seems unlikely.

In the absence of MF at room temperature, the magnetic moments of spherical magnetite nanoparticles (10 nm) located in a film-forming sol with micelles {P123 (Rh6G)} are randomly oriented due to thermal fluctuations.

Taking into account the above considerations, the reasons for the changes in the spectral-luminescent properties of the (0) SiO_2 /P123/Rh6G/ Fe_3O_4 film as compared to the (4) SiO_2 /P123/Rh6G film that does not contain magnetite NPs (Fig. 2 a, curves 0 and 4), Fig. 2 c, curves 0 and 4; Fig. 2 b, curve No. 0, Fig. 2 d, curve No. 0) become clear. It should be noted that the intensity of the vibronic shoulder (or the band corresponding to the H-dimer) and the band corresponding to the monomer (Fig. 2 b, No. 0), in contrast to the spectra for (4) SiO_2 /P123/Rh6G (Fig. 2 a, No. 4) and (0) SiO_2 /P123/Rh6G/ Fe_3O_4 (Fig. 2 a, No. 0) are comparable.

The formation of new Fe^{3+} - O bonds, in which Fe atoms on the surface of Fe_3O_4 NPs and oxygen donor atoms of P123 micelles with Rh6G molecules encapsulated in them in monomeric form participate, can cause mi-

celle deformation and contribute to the formation of both intermediate and H- dimers. This is consistent with a decrease in the intensity of both bands (vibronic and related to the monomeric form) both in the differential absorption spectra (Fig. 2 b, No. 0) and in the differential fluorescence spectra (Fig. 2 d, No. 0).

However, in contrast to the differential absorption spectra (Fig. 2 b, curve No. 0), where $\Delta A (\lambda_{\text{max}} \approx 562 \text{ nm}) \approx \Delta A (\lambda_{\text{max}} \approx 604 \text{ nm})$, in the differential fluorescence spectra (Fig. 2 d, curve No. 0) $\Delta I (\lambda_{\text{max}} \approx 562 \text{ nm}) < \Delta I (\lambda_{\text{max}} \approx 604 \text{ nm})$ and the observed decrease in the intensity of the vibronic band is very insignificant in contrast to the decrease in the intensity of the monomer band.

This may indicate that, against the background of a noticeable decrease in the content of the Rh6G monomeric form, the so-called "oblique" dimers (with angles of $0^\circ < \theta < 90^\circ$) are formed in the system [15,19,20], having fluorescence spectrum. The formation of these dimers instead of H-dimers occurs apparently due to insufficiently strong deformation of the micellar structure.

When a film-forming sol with superparamagnetic magnetite particles is placed in a MF, NPs acquire additional potential energy, and their magnetic moments tend to orient themselves along the lines of magnetic field induction.

As a result of the orienting action of the constant magnetic field in the film-forming ash (in the process of film formation), the number of magnetite NPs with a smaller angle formed between the magnetic induction vectors and the magnetic moment increases, as well as the number of NPs for which the directions of the vectors coincide.

The formation of a hybrid mesostructured SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ film ends with a “freezing” of the magnetic moments of the NPs, which are oriented under the action of the magnetic field, not randomly, but in a certain direction. The formation of a hybrid mesostructured film with a larger magnetic induction also ends with “freezing”, but with a larger number of NPs oriented along the lines of magnetic field induction.

Thus, the number of magnetite NPs in the film-forming sol, for which the directions of the vectors coincide, should increase with increasing of magnetic field induction. In the presence of a weak permanent MF at the formation of a hybrid film from a film-forming sol, a small part of the magnetite NPs is magnetized, being oriented and aligned along the lines of magnetic induction.

Considering the fact that, apparently, Fe₃O₄ NPs are connected via surface iron atoms to donor oxygen atoms of P123 micelles, such an orientation of NPs and their increasing “aggregation” in the magnetic field with increasing magnetic induction should lead to increasing micelle deformation, which should contribute to a decrease in fractions of Rh6G monomers and their dimerization.

According to the calculations, the number of micelles in the reaction mixture was $1.4 \cdot 10^{16}$ (the calculation used the concentration of P123 and the known [23] content (250 molecules) of P123 in one micelle), and the amount of magnetite NPs was $6.16 \cdot 10^{16}$ (in the calculation we used a weight of Fe₃O₄ NPs, its density (5.17 g / cm³) and average size (10 nm) of NPs). That is, in the resulting reaction mixture, 4.4 NP Fe₃O₄ are accounted for one micelle. Despite the fact that this value is an estimate, it gives an idea of the

ratio of the numbers of NPs and micelles in the film. It follows that, with the formation of “linear aggregates” of NPs and an increase in their linear dimensions with increasing magnetic field induction, micelle deformations can be enhanced by increasing z , q and p in the resulting complexes $\{(NP)_q\} Fe_z \dots O_p \{Pluronic123 (Rh6G)_n\}_m$. According to the results of FTIR- spectra (Fig. 1e), the interaction of iron atoms on the surface of Fe₃O₄ NPs with P123 oxygen atoms (curve 2) leads to redistribution of the band intensities observed in the spectrum of Fe₃O₄ NPs (curve 1). The band in the region of 1200-950 cm⁻¹ with a maximum of about 1107 cm⁻¹ is, according to [24], the total contour, consisting of a group of bands that can be attributed to ν_{as} and ν_s C-O-C and C-C of the ether group P123. The band in the region of 500–700 cm⁻¹ with a maximum of about 590 cm⁻¹ consists of three bands (640.589, 565 cm⁻¹), which according to [13,14] can be attributed to the Fe – O stretching vibrations with the participation of O in Fe₃O₄ and P123. With a twofold increase in the ratio of NPs to P 123, the magnitude of the ratio of the intensities of the bands with maxima near 590 cm⁻¹ and 1107 cm⁻¹ (Fig. 3, curves 2 and 3) increases from 0.15 to 0.18. In the spectra of SiO₂ {Pluronic123 (Rh6G)} Fe₃O₄ films obtained outside the magnetic field (curve 4) and in the magnetic field (curve 5), the ν (Fe-O) band with a maximum of about 590 cm⁻¹ is retained, however, with insignificant changes in its total contour due to the redistribution of the intensities of its constituent bands. Moreover, comparing its intensity with the band intensity in the region of 1200–950 cm⁻¹ with a maximum of about

1107 cm^{-1} becomes impossible due to the overlapping of the latter with more intense bands, which can be attributed [14] to Si-O stretching vibrations.

With this in mind, and since solvents, including alcohol, are removed during the formation of the film, it can be assumed that at least part of the bands in the region of 500–700 cm^{-1} is due to stretching Fe – O vibrations involving iron atoms on the NPs surface, bound to ether oxygen donor atoms of P123.

According to experimental data, the use of MF in the preparation of (#) $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ films enhances the manifestation of the influence of NPs on their spectral and luminescent characteristics. As can be seen from the fluorescence spectra (Fig. 2 c) and the differential fluorescence spectra (Fig. 2 d), as the magnetic flux density increases, the intensities of the fluorescence bands ($\lambda_{\text{maxc}} \approx 562 \text{ nm}$) and the shoulder ($\lambda_{\text{maxc}} \approx 604 \text{ nm}$) decrease.

When using a weak magnetic field of 100 mT (Fig. 2 d, curve No. 1) in the differential fluorescence spectrum, as well as the differential absorption spectrum (Fig. 2 b, curve No. 1), with a slight decrease in the intensity of the vibronic (dimeric, $\lambda_{\text{max}} \approx 604 \text{ nm}$) band again there is a significant decrease in the band intensity ($\lambda_{\text{max}} \approx 562 \text{ nm}$) compared to sample No. 0 (Fig. 2 d, curve No. 0) with insignificant changes in the band ($\lambda_{\text{max}} \approx 604 \text{ nm}$) intensity compared to sample No. 0 (Fig. 2 d, curve No. 0 and Fig. 2 b, curve No. 0 respectively.).

Based on this, it can be assumed that a significant decrease in the intensity of the band of the monomeric form of Rh6G in the differential fluorescence spectrum when using a weak (100 mT) MF (Fig. 2 d, curve

No. 1) is apparently due to further deformation of micelles containing Rh6G due to an increase in the number of nanoparticles “linear aggregates” oriented in the field with a nonzero magnetic moment and an increase in their size, which leads to a further increase in the number of fluorescent “oblique” dimers due to a decrease in the number of the monomeric form Rh6G.

As can be seen from fig. 2 d, the observed difference in the intensity of the differential spectra of the samples (No. 0, No. 1, No. 2, No. 3) is significantly larger at $\lambda_{\text{maxc}} \approx 562 \text{ nm}$ compared to $\lambda_{\text{maxc}} \approx 604 \text{ nm}$. However, in this case, with an increase in the magnetic induction of the magnetic field from 100 mT (Fig. 2 d, curve No. 1) to 200 mT (Fig. 2 d, curve No. 2), a sharp drop (jump) in the intensity of the bands ($\lambda_{\text{maxc}} \approx 562 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{maxc}} \approx 604 \text{ nm}$) occurs and starting from sample No. 2 with an increase in the magnetic induction of MF from 200 mT to 300 mT (samples No. 2, No. 3), the decrease in band intensity ($\lambda_{\text{maxc}} \approx 562 \text{ nm}$) exceeds the decrease in band intensity ($\lambda_{\text{maxc}} \approx 562 \text{ nm}$) $\Delta I (\lambda_{\text{maxc}} \approx 562 \text{ nm}) < \Delta I (\lambda_{\text{maxc}} \approx 604 \text{ nm})$ in contrast to samples No. 0 and No. 1, for which $\Delta I (\lambda_{\text{maxc}} \approx 562 \text{ nm}) < \Delta I (\lambda_{\text{maxc}} \approx 604 \text{ nm})$. This is apparently due to a stronger deformation of micelles due to an increase in the size and number of “linear aggregates” of Fe_3O_4 NPs oriented in the magnetic field with a nonzero resulting magnetic moment in which surface Fe^{3+} atoms are bonded to oxygen donor atoms in $\{\text{Pluronic123}(\text{Rh6G})_n\}_m$, that is, under these conditions, the formation of complexes $\{[(\text{NP})_q]\text{Fe}_z \dots \text{O}_p \{\text{Pluronic123}(\text{Rh6G})_n\}_m\}$ of variable composition (q, z and p), which will depend on the magnitude of the magnet

ic field induction, is possible. This leads to a sharp decrease in the amount of Rh6G monomeric form in the films, which forms “oblique” dimers and, partially, H-dimers.

Thus, in the SiO₂/P123/Rh6G film, when it is formed both in MF and without MF, in the absence of magnetite NPs, a certain mutual arrangement of dipoles of dye molecules encapsulated in Pluronic123 micelles incorporated into a SiO₂ matrix is “frozen”, which determines the observed spectra absorption (Fig. 2 a, curve 4) and luminescence (Fig. 2 c, curve 4).

During the formation of a (#)SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ film containing magnetite NPs, in the absence of MF, Fe³⁺ iron ions located on the surface of the nanoparticles form the complexes $[(NP)_q]Fe_z...O_p[Pluronic123(Rh6G)_n]_m$, as a result of which a deformation of the micelle structure can occur, leading to the formation of H-aggregates configuration that are energetically more favorable than a J-type configuration [16]. As a result, the intensity of the absorption and luminescence bands of the film should change (decrease), which is observed in the experiment (Fig. 2 a and Fig. 2 c, spectral curve 0, as well as Fig. 2 b and Fig. 2 d, spectral curve No. 0).

The above-described features of the effect of magnetic induction of MF used in the process of formation of (#)SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ (# = 1-3) film samples on their luminescence spectra (Fig. 2 c, d) can be considered as a result of a decrease in the fraction of Rh6G monomers ($\lambda_{max} \approx 534$ nm) and the increase in the fraction of “oblique” dimers and H-dimers ($\lambda_{max} \approx 501$ nm) due to the interaction of “linear aggregates” of Fe₃O₄ nanoparticles oriented in

MF associated with Rh6G-containing micelles with MP and formation complexes $[(NP)_q]Fe_z...O_p[Pluronic123(Rh6G)_n]_m$. Therefore, upon application of a magnetic field, Fe₃O₄ NPs associated with micelle fragments form “linear aggregates” (chains) consisting of several spherical Fe₃O₄ NPs with nonzero resulting magnetic moment (unlike individual NPs), sizes of which increase with increasing magnetic induction. This, in turn, leads to more efficient deformation of micelles and their closer contact (between layers) due to the increasing interaction of magnetic fields oriented by superparamagnetic Fe₃O₄ NPs with micelles (formation of complexes $[(NP)_q]Fe_z...O_p[Pluronic123(Rh6G)_n]_m$) and, in fact, to a specific orientation of micelles in a magnetic field due to such an interaction. At the same time, part of Rh6G molecules encapsulated in micelles can be forced to come into close contact both inside the micelle and with Rh6G molecules of neighboring micelles. This creates the conditions for the formation of non-fluorescent H-aggregates. However, it should be noted that such a compression effect of micelles and their layers has a limit due to the geometric dimensions of the molecules.

Therefore, in spite of the increasing orientation of magnetite NPs along the lines of force of the applied magnetic field, as the magnetic induction increases, the ratios $\Delta A/\Delta B$ and $\Delta I/\Delta B$ should gradually decrease, tending to zero when certain values of magnetic induction are reached. This is consistent with experimental results, namely, the dependences of changes in the difference in band intensities in the absorption spectra ΔA and luminescence ΔI of samples of hybrid

films with magnetite NPs (Fig. 3 a, b), and with changes in the absorption intensity A at $\lambda_2=534$ nm and the intensity fluorescence I at $\lambda = 562$ nm of samples of hybrid mesostructured $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ films of magnetic induction (Fig. 3 c, d).

It is important here to note the manifestation of the “memory” effect in mesostructured $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ films formed in magnetic fields with different magnitudes of magnetic induction. The structure of the complexes $[(\text{NP})_q]\text{Fe}_z\ldots\text{O}_p\{\text{Pluronic123}(\text{Rh6G})_n\}_m$ formed by Fe^{3+} ions located on the surface of oriented in MF magnetite NPs (“linear aggregates”) during the formation of a mesoporous film structure in a magnetic field had a total magnetic moment of magnitude significantly superior to the magnetic moment of one nano particle. In these complexes, micelles with a deformed structure retain a certain orientation of the dye molecules incorporated into them.

CONCLUSIONS. Optically transparent mesostructured silica films $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}$ and $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, containing Fe_3O_4 NPs with superparamagnetic properties, are formed in stationary magnetic fields with known induction from a film-forming sol mixed with Rhodamine 6G and Pluronic 123.

It was shown that the spectral-luminescent properties of $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}$ films are independent of the MF used at their formation. A gradual decrease of the band intensity in the spectra of Rhodamine 6G and quenching of luminescence with an increase in the magnetic field induction in $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ films, is associated with a decrease in the fraction of monomer and an increase in the fraction of non-luminescent H-aggregates of the

dye in micelles.

This effect is due to the formation of complexes of variable composition $[(\text{NP})_q]\text{Fe}_z\ldots\text{O}_p\{\text{Pluronic123}(\text{Rh6G})_n\}_m$, in which the interaction of Fe^{3+} atoms with P123 micelle donor oxygen atoms increases due to the increase in magnetic field induction. It occurs due to an increase in q as a result of the formation of NPs “linear aggregates” with the resulting nonzero magnetic moment in the MF, and hence an increase in z , as well as p . This in turn leads to the gradual deformation of micelles and the accumulation of H-aggregates, which can form both within the micelle and between the micelle layers in the film.

Changes in the intensity of the absorption and fluorescence bands of the monomeric form of Rh6G in the spectra of $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ films depend on changes in the magnetic induction and are described by an exponential function, and the ratio of the fluorescence intensity of the $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}$ film to the fluorescence intensities of $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ linearly depends on the magnetic induction of the MF at which they are formed. In this case, the obtained films are capable of “memorizing” these values (in terms of the intensity value), which, apparently, is associated with a sequential increase in the number of magnetite nanoparticles oriented in the MF as the MF induction increases.

The detected ability of magnetite-containing mesostructured films to “memorize” the magnitude of magnetic induction after they are formed in a permanent magnetic field can find practical application in sensor technologies, as well as in the development of new multifunctional organo-inorganic

mesostructured films and devices based on them with magnetic and optical properties.

ВПЛИВ СУПЕРПАРАМАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК Fe₃O₄ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ СФОРМОВАНИХ В СТАЦІОНАРНИХ МАГНІТНИХ ПОЛЯХ МЕЗОСТРУКТУРНИХ ПЛІВОК SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄

В.Н. Гребенніков*, Є.В. Леоненко, П.А. Манорик, Н.І. Романовська, Н.Г. Кобилінська**, О.В. Шульженко

* *Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна.*

** *Київський національний університет ім. Тараса Шевченка (КНУ)*

* *E-mail: vng@ukr.net*

Досліджено вплив суперпарамагнітних наночастинок (НЧ) Fe₃O₄ на спектрально-люмінесцентні властивості однорідних оптично прозорих мезоструктурних кремнеземних плівок SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄, що містять міцели {P123 (Rh6G)}, що складаються з Pluronic 123 з інкапсульованими молекулами барвника родаміну 6Ж (Rh6G), і сформованих у стаціонарних магнітних полях (МП) з індукцією менше 500 мТл. Показано, що на відміну від SiO₂/P123/Rh6G, спектрально-люмінесцентні властивості плівок SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ залежать від використаного при їх формуванні МП, а поступове зменшення інтенсивності смуг в спектрах Rh6G і гасіння люмінесценції зі збільшенням індукції МП, що спостерігається для них, пов'язане зі зниженням частки мономера і збільшенням долі не люмінесруючих Н-агрегатів Rh6G в міцелах внаслідок посиленої в МП взаємодії (утворення Fe³⁺-О зв'язків) орієнтованих в МП

суперпарамагнітних НЧ з міцелами {P123 (Rh6G)}, що призводить до поступової деформації міцел й накопичення Н-агрегатів. Залежності змін інтенсивності смуг поглинання і флуоресценції мономерної форми Rh6G в спектрах плівок від змін величини магнітної індукції МП описуються експоненціальною функцією, а відношення інтенсивності флуоресценції плівки SiO₂/P123/Rh6G до інтенсивностей флуоресценції плівок SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄ лінійно залежать від використаних величин магнітної індукції МП, які вони здатні «запам'ятовувати», що проявляється в величинах інтенсивностей флуоресценції.

К л ю ч о в і с л о в а: гібридні мезоструктурні кремнеземні плівки, спектрально-люмінесцентні властивості, родамін 6Ж, Pluronic 123, наночастинки, магнетит, магнітне поле.

ВЛИЯНИЕ СУПЕРПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Fe₃O₄ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СФОРМИРОВАННЫХ В СТАЦИОНАРНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ МЕЗОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК SiO₂/P123/Rh6G/Fe₃O₄

В.Н.Гребенников*, Е.В.Леоненко, П.А.Манорик, Н.И.Романовская, Н.Г.Кобылинская**, А.В.Шульженко

* *Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины*

** *Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко (КНУ) Украина, 01601, город Киев, ул. Владимирская, 64/13 просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина.*

* *E-mail: vng@ukr.net*

Исследовано влияние суперпарамагнит-

ных наночастиц (НЧ) Fe_3O_4 на спектрально-люминесцентные свойства однородных оптически прозрачных мезоструктурных кремнеземных пленок $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, содержащих мицеллы {P123 (Rh6G)}, состоящие из Pluronic 123 (P123) с инкапсулированными молекулами красителя родамина 6Ж (Rh6G), и сформированных в стационарных магнитных полях (МП) с индукцией менее 500 мТл. Показано, что в отличие от $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}$, спектрально-люминесцентные свойства пленок $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ зависят от использованного при их формировании МП, а наблюдаемое для них постепенное уменьшение интенсивности полос в спектрах Rh6G и тушение люминесценции с увеличением индукции МП связано со снижением доли мономера и увеличением доли не люминесцирующих Н-агрегатов Rh6G в мицеллах вследствие усиливающегося в МП взаимодействия (образования Fe^{3+} -О связей) ориентированных в МП суперпарамагнитных НЧ с мицеллами {P123 (Rh6G)}, что приводит к постепенной деформации мицелл и накоплению Н-агрегатов. Зависимости изменений интенсивности полос поглощения и флуоресценции мономерной формы Rh6G в спектрах пленок от изменений величины магнитной индукции МП описываются экспоненциальной функцией, а отношения интенсивности флуоресценции пленки $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}$ к интенсивностям флуоресценции пленок $\text{SiO}_2/\text{P123}/\text{Rh6G}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ линейно зависят от использованных величин магнитной индукции МП, которые они способны «запоминать», что проявляется в величинах интенсивностей флуоресценции.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гибридные мезоструктурные кремнеземные пленки, спектрально-люминесцентные свойства, родамин 6Ж, Pluronic 123, наночастицы, магнетит, магнитное поле.

REFERENCES

1. Telbiz G, Leonenko E, Goer D, Manoryk P. Optical manifold of spatial localization of dyes molecules self-organized in the body of silica thin films // Springer Proc Phys. - 2013.- 146.- P. 83–91.
2. De Queiroz T. B., Botelho M. B. S., De Boni L., [et al.] Strategies for reducing dye aggregation in luminescent host-guest systems: Rhodamine 6G incorporated in new mesoporous sol-gel hosts // J. Appl. Phys. - 2013 - 113, 113508.
3. Zhang M., Chen J., Gao J., Wang Z., Xu H., [et al.]. Magnetic-Field-Enabled Resolution Enhancement in Super-Resolution Imaging // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. - 17. - P. 6722-6727.
4. Zarezin A., Samusaev V., Alexandrov K. Investigation of the interaction of supermagnetic nanoparticles with molecules of Rhodamine 6G in polymeric matrix // Issues KLG TU. – 2011. - № 20. – P. 25-31.
5. Hernando A. and Gonzalez J.M. Soft and hard nanostructured magnetic materials // Springer. Hyperfine Interact. 2000. - V. 130. – P. 221-240.
6. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media // IEEE Trans. Magn. - 1981, Mag-17, 2. P. 1247-1248.
7. Kharlamova M., Sapoletova N., Eliseev A., Lukashin A. Magnetic properties of γ -iron oxide nanoparticles in a mesoporous silica matrix // JETP Lett. – 2007. – 85 № 9. - P. 439-443.
8. Semko L., Kruchek O., Gorbyk P., Shevlyakov Yu. Influence of magnetic field on sensor characteristics of composite materials on a basis of nanocrystalline nickel // Chem. Phys. Technol. Surface. – 2008. – 14. – P. 398-406.
9. Petrakovskya E., Isakova V., Bajkov

- O., Velikanov D. Superparamagnetism of magnetite particles in fullerite C60 powder // *J. Tech. Phys.* – 2005. – 75 №6. – P. 117-120.
10. Lyutoev A., Smirnov Yu. Modeling of magnetic properties of iron oxide nanoparticles for purification systems // *Abstracts of scientific and technical conference.* – Ukhta. – 2012. – P. 232-237.
11. Egodawatte S., Datt A., Burns E., Larsen S. Chemical insight into the adsorption of chromium(III) on iron oxide/mesoporous silica nanocomposites // *Langmuir.* – 2015. – 31 № 27. – P. 7553-7562.
12. Scherrer P. Bestimmung der Grosse und Derinneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Gottingen, Mathematisch-Physikalische Klasse.* – 1918. – 26, № 1. – P. 98-100.
13. K. Nakamoto. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*- New York - 1966.
14. A. Bordbar, A. Rastegari, R. Amiri, E. Ranjbakhsh, M. Abbasi, A. Khosropour. Characterization of Modified Magnetite Nanoparticles for Albumin Immobilization *Biotechnol. Res. International* 2014, (ID 705068), 6 pages.
15. Bojarski P., Matczuk A., Bojarski C., Kowski A., Kukliński B., Zurkowska G., Diehl H. Fluorescent dimers of rhodamine 6G in concentrated ethylene glycol solution // *Chem. Phys.* – 1996.- 210.- P. 485-499.
16. Gavrilenko V. I., Noginov M. A. Ab initio study of optical properties of rhodamine 6G molecular dimers // *J. Chem. Phys.* - 2006. - 124. - 044301-6.
17. Leonenko E., Telbiz G., Bogoslovskaya A., Manoryk P. Effect of aggregation of Rhodamine 6G on the spectral and luminescence characteristics of hybrid mesostructured silica films // *Theor. Exp. Chem.* – 2015. - 50 № 6. - P. 358-363.
18. Lasio. B., Malfatti L., Innocenzi P. Photodegradation of rhodamine 6G dimers in silica sol-gel films / *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* -2013. -271. - P. 93-98.
19. Anedda A., Carbonaro C.M., Corpino R., Ricci P.C., Grandi S., Mustarelli P.C. Formation of fluorescent aggregates in Rhodamine 6G doped silica glasses // *J. Non-Cryst. Solids* - 2007.- 353.- P. 481-485.
20. Innocenzi P., Kozuka H., Yoko T. Dimmer-to-monomer transformation of Rhodamine 6G In sol-gel silica films // *J. Non-Cryst. Solid*- 1996.- V. 201. -P. 26-36.
21. Nikiforov V., Ignatenko A., Irhin V. The influence of size and surface on the magnetism of nanoparticles of magnetite and maghemite // *JETP.* – 2017. – 151 №2. – P. 356-363.
22. Kokorin A., Kulyako L., Degtyarv E., Kovarskii A., Patsaeva S., Dzhardimalieva G., Yurishcheva A., Kydralieva K. Structure and properties of nanosized composites based on Fe₃O₄ and humic acids // *R. J. Phys. Chem. B.* – 2018. – 12 №1. – P. 172-178.
23. Y. Zhao, X. Chen, C. Yang, G. Zhang Mesoscopic Simulation on Phase Behavior of Pluronic P123 Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 13937-13942.
24. T. Bala, R. Gunning, M. Venkatesan, J. Godsell, S. Roy, K. Ryan Block copolymer mediated stabilization of sub-5 nm superparamagnetic nickel nanoparticles in an aqueous medium *Nanotechnol.* -2009, 20, 415603, 11 pages.

Received 16.12.2019

Н. У. Колбасов

ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR DETERMINATION OF THE OXYGEN CONCENTRATIONS IN BIOLOGICAL LIQUIDS

VI Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine

* e-mail kolbasov@ionc.kiev.ua

The sensor is designed to measure the concentration of the dissolved oxygen in biological liquids, particularly in the blood stream or blood drop, and can be used in medical practice. Thus, in the treatment of hypoxia, which develops in the tissues due to the violation of the cell's ability to absorb oxygen, it is necessary to control the part of the oxygen in the blood plasma that is not bound by hemoglobin. The same analysis is necessary for hyperbaric oxygenation of the blood in diseases of the lungs caused, particularly, in case of the coronavirus.

The advantages of the developed sensor compared to the known oxygen sensors are

to minimize size, speed and selectivity. In existing sensors, platinum is used as the active electrode, which adsorbs oxygen and other solutes, resulting in measurement instability and the need to use the Teflon membrane through which oxygen diffuses. The sensors developed at IGIC NAS of Ukraine, are not need to use a Teflon membrane. Due these the size of the sensor minimizes, increases the speed of the measurements and the limit of the volume of the sample with dissolved oxygen decreases. The selectivity of the sensor is achieved by the vortex of the potential region where the electrode is sensitive to oxygen.

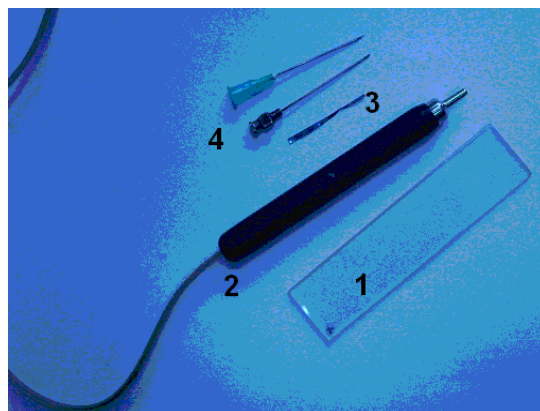


Figure.1 Electrochemical oxygen sensor designed to measure oxygen concentrations in a small volume of biological fluid and indicator microelectrodes of the sensor.

© Ф.Д. Манілевич, Ю.К. Пірський, А.В. Куций, Б.І. Данильцев, 2020

The selectivity of the sensor is achieved by selecting the potential region where the electrode is sensitive to oxygen.

A laboratory model of a microsensor for medical and biological purposes has been developed. Its design is made according to a two-electrode scheme containing indicator and auxiliary electrodes. The multi-sensor includes interchangeable microelectrodes and anti-electrode cuffs (figure 1).

Sensitivity of the sensor to dissolved oxygen - $(6-15) \cdot 10^{-8}$ mol / l; accuracy of measurement of oxygen concentration - 5-8%. Sensor performance is 7-12 sec. The sensor is simple to manufacture, does not require scarce materials and sophisticated technologies.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ КИСНЮ У БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

Г. Я. Колбасов

*Институт загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України
E-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua*

Датчик призначений для вимірювання концентрації розчиненого кисню в біологічних рідинах, особливості в потоці крові або краплі крові, і може використовуватися в медичній практиці. Таким чином, при лікуванні гіпоксії, яка розвивається в тканинах через порушення здатності клітини засвоювати кисень, необхідно контролювати ту частину кисню в плазмі крові, яка не пов'язана гемоглобіном. Цей же аналіз необхідний для гіпербаричної оксигенації крові при захворюваннях легенів, спричинених, зокрема, при коронавірусі. Переваги розробленого сенсора у порівнянні з відомими сенсорами кисню по-

лягають у мінімізації розмірів, швидкодії та селективності. В існуючих сенсорах як активний електрод використовується платина, яка адсорбує кисень та інші розчинені речовини, що призводить до нестабільності вимірів і необхідності використання тефлонової мембрани, через яку дифундує кисень. При застосуванні сенсорних елементів, розроблених в ІЗНХ НАНУ, відпадає необхідність використання тефлонової мембрани, що призводить до мінімізації розмірів сенсорного елементу, підвищення швидкодії сенсора і дозволяє визначати концентрацію розчиненого кисню у малому об'ємі. Селективність сенсору досягається за рахунок вибору області потенціалів, де електрод чутливий до кисню.

Розроблено лабораторний макет мікросенсора для медико-біологічного призначення. Його конструкцію виконано за двоелектродною схемою, що містить індикаторний та допоміжний електроди. До складу мультисенсора входять змінні мікроелектроди та протиелектрод-манжет (рисунки 1).

Чутливість сенсора до розчиненого кисню – $(6-15) \cdot 10^{-8}$ моль/л, точність вимірювання концентрації кисню – 5-8%. Швидкість сенсора 7-12 с. Сенсор простий у виготовленні, не потребує дефіцитних матеріалів та складних технологій.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ КИСЛОРОДА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Г. Я. Колбасов

*Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины
E-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua*

Датчик предназначен для измерения концентрации растворенного кислорода в биологи-

ческих жидкостях, особенности в токе крови или капли крови, и может использоваться в медицинской практике. Таким образом, при лечении гипоксии, которая развивается в тканях через нарушение способности клетки усваивать кислород, необходимо контролировать ту часть кислорода в плазме крови, которая не связана гемоглобином. Этот же анализ необходим для гипербарической оксигенации крови при заболеваниях легких, вызванных, в частности, при коронавирусе. Преимущества разработанного сенсора в сравнении с известными сенсорами кислорода - минимизация размеров, быстроедействие и селективность. В существующих сенсорах как активный электрод используется платина, которая адсорбирует кислород и другие растворенные вещества, что приводит к нестабильности измерений и необходимости использования тефлоновой мембраны, через которую диффундирует кислород. При применении сенсорных элементов, разработанных в ИОНХ НАНУ, отпадает необходи-

мость использования тефлоновой мембраны, которая приводит к минимизации размеров сенсорного элемента, повышения быстрогодействия сенсора и позволяет определять концентрацию растворенного кислорода в малом объеме. Селективность сенсора достигается за счет выбора области потенциалов, где электрод чувствителен к кислороду. Разработан лабораторный макет микросенсора для медико-биологического назначения. Его конструкция выполнена по двухэлектродной схеме, которая содержит индикаторный и вспомогательный электроды. В состав мультисенсора входят сменные микроэлектроды и противозлектрод - манжет (рисунок 1). Чувствительность сенсора к растворенному кислороду - (6-15) - 10^{-8} моль/л, точность измерения концентрации кислорода - 5-8 %. Быстроедействие сенсора 7-12 с. Сенсор простой в изготовлении, не нуждается в дефицитных материалах и сложных технологиях.

Received 30.01.2020

С.В. Кемський^{1*}, О.О. Юрченко^{1, 2}, С.Ю. Суйков¹, А.М. Грозав¹, М.В. Вовк¹

**Pd/C-КАТАЛІЗОВАНЕ ГІДРУВАННЯ МЕТИЛ ПІРОЛ-3-КАРБОКСИЛАТІВ
У ДІАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОМУ СИНТЕЗІ α -ЗАМІЩЕНИХ β -ПРОЛІНІВ**

¹ Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, 02660, Київ, Україна

² НВП «Єнамін», вул. Червоноткацька, 67, 02094, Київ, Україна

*e-mail: svkema@gmail.com

Каталітичне гідрування метил N-Вос-2R-пірол-3-карбоксилатів на 10% Pd/C при 45 атм. характеризується вираженою стереоселективністю і приводить до переважного утворення N-Вос-2R-піролідін-3-карбоксилатів *транс*-конформації, лужним гідролізом яких отримані *транс*- α -R- β -проліни.

К л ю ч о в і с л о в а: пірол-3-карбоксилати, Pd/C-каталізоване гідрування, діастереоселективний синтез, β -проліни.

ВСТУП. Непротейногенні β -амінокислоти є важливими структурними фрагментами багатьох біологічно активних природних сполук [1–4]. Вони також знаходять застосування як ключові синтетичні блоки в дизайні β -лактамних антибіотиків [5–7], макролідів [8] та пептидів [9]. В останні роки привабливими для отримання біоперспективних сполук стали їх циклічні представники — α -заміщені β -проліни (2-заміщені піролідін-3-карбонові кислоти) та їх похідні. На основі цих сполук здійснено синтез пептидоміметиків [10], алкалоїду ізотронеканолу [11, 12], інгібіторів ферменту конвертуючого фактора некрозу пухлин [13], 3-фосфоінозитидзалежної кінази [14], а також комплексу фактора тканини/фактора *a VII a* [15].

У літературі описано два загальних під-

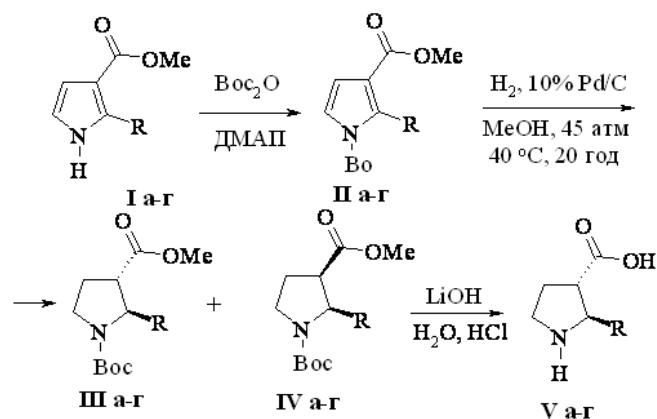
ходи до одержання естерів α -заміщених β -пролінів як базових субстратів для синтезу відповідних кислот. Перший з них включає формування β -алкоксикарбонільфункціоналізованого піролїдинового кільця за рахунок внутрішньомолекулярних [13, 16] або міжмолекулярних [12, 17, 18] циклоконденсацій.

Альтернативний варіант ґрунтується на каталітичному відновленні 1-захисчених 2,3-дигідропіролів [11, 19, 20] і меншою мірою 2,3-дизаміщених піролів [14]. В останньому випадку повне гідрування пірольного циклу відбувається при підвищеному тиску і використанні як каталізатора відносно дорогого оксиду платини(IV). Саме тому видавалось доречним опробувати для реалізації такого процесу широковживаний і дешевий каталізатор — 10% Pd/C.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. З урахуванням препаративної доступності 2-метилпірол-3-карбоксилатів [21, 22], субстратами для розроблення простого методу синтезу нових похідних β -проліну було обрано метил 2-R-пірол-3-карбоксилати I *a-g*, синтезовані по методу [21] трикомпонентною циклоконденсацією 1,2-дибромлетил ацетату з алкіл ацилацетатами та водним аміаком. Першим етапом запропонованого нами ланцюга синтетичних перетворень став їх N-Вос-захист дією ди(трет-бутил)дикарбонату (Вос₂O) в розчині дихлорометану при кімнатній температурі в присутності каталітичної кількості N,N-диметиламінопіридину (ДМАП). В результаті з практично кількісними виходами були виділені похідні II *a-g*, які у розчині метанолу в присутності 10 % Pd/C вводились у ключову стадію процесу — гідрування в автоклаві при тиску 45 атм. Виявлено, що перебіг такої реакції при 40 °C впродовж 20 годин супроводжується повною конверсією вихідних сполук, відзначається високою стереоселективністю і приводить до діастереомерної суміші N-Вос-захисених піролідин-3-карбоксилатів: продуктів *транс*-конфігурації III *a-g* та *цис*-конфігурації IV *a-g*, вміст яких за даними ЯМР ¹H спектрів та хроматомас-спектрів складає 84–87 та 13–16 % відповідно.

Вичерпне відновлення пірольного циклу сполук II *a-g* підтверджується результатами вимірів спектрів ЯМР ¹H отриманих похідних піролідину III *a-g* та IV *a-g* з характерними мультиплетними сигналами метиленових та метинових протонів в діапазоні 1.68–5.56 м.ч. М'який гідроліз виділених реакційних сумішей гідроксидом літію у водному середовищі та подальша ней-

тралізація і зняття N-Вос-захисту за допомогою 15 %-ї хлоридної кислоти дозволяє в аналітично чистому вигляді виділити із виходами 69–74 % мажорні продукти — *транс*- α -заміщені β -проліни V *a-g*.



I–V: R = *i*-Pr (*a*), Ph (*b*), 3-MeOC₆H₄ (*c*), 4-MeOC₆H₄ (*d*).

Транс-конфігурація кислот V *a-g* і відповідно така ж геометрія карбоксилатів III *a-g* надійно встановлена на прикладі сполуки V *b* ЯМР ¹H спектрами із використанням експерименту NOESY (рис. 1). Із наведеного на даному рисунку спектра видно, що усі позадіагональні сигнали протифазні відносно діагоналі, тобто відповідають взаємодіям через ядерний ефект Оверхаузера (ЯЕО). Хоча у спектрі присутній безпосередній сигнал ЯЕО між протонами у положеннях 2 та 3 піролідинового ядра, для малих циклів він можливий при їх обох орієнтаціях, оскільки контролюється відстанню між ядрами (для *транс*-конфігурації така відстань становить 3.14 Å, а для *цис*-конфігурації є ще меншою). Сигнали ЯЕО у спектрі складаються у дві системи, які характеризуються «перетинанням» сигналів обох метиленових груп піролідинового циклу із сигналом між протонами у положен-

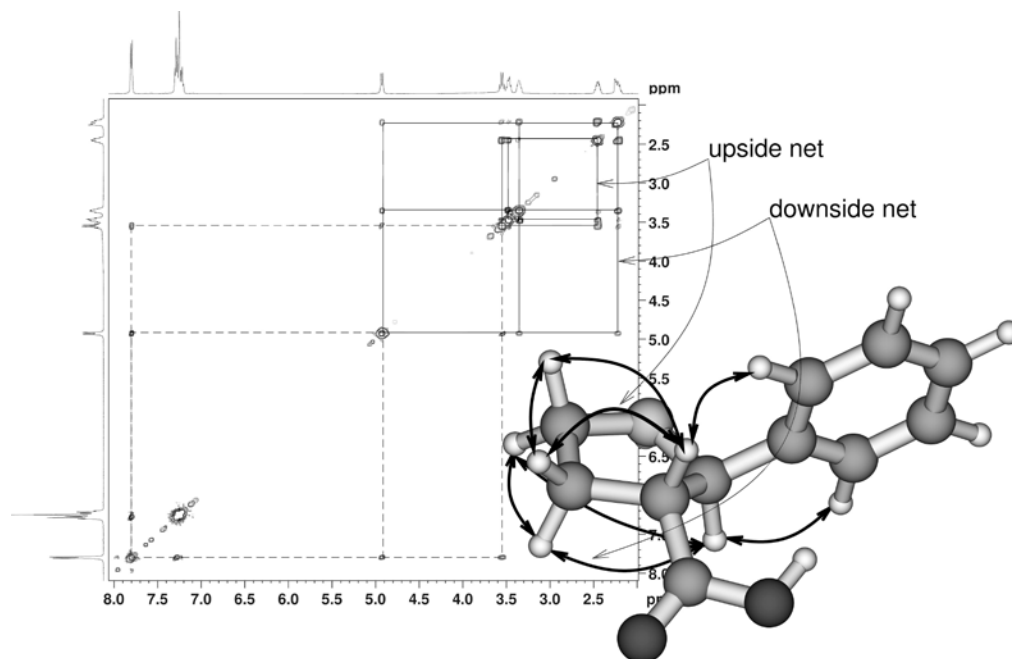


Рис. 1. Загальний вигляд спектру NOESY та основні кореляції для сполуки Vб.

нях 2 та 3. При цьому для спрощення картини сигнали *орто*-протонів фенільного ядра зображено окремо один від одного, хоча у реальному спектрі вони співпадають. У структурі молекули кожен із протонів Н-2 та Н-3 належать до окремої групи сигналів, які відрізняються тільки положенням по відношенню до площини циклу, умовно «зверху» (upside net) або «знизу» (downside net), що строго доводить *транс*-конфігурацію досліджуваної сполуки V б.

Таким чином, отримані нами результати та аналіз літературних джерел підтверджують вагомий вплив умов відновлення естерів 2-заміщених пірол-3-карбонових кислот та їх дигідропохідних на стереохімію відповідних піролідинів. Зазначимо, що у раніше наведених прикладах діастереоселективного гідрування із використанням як каталізатора PtO₂ зазвичай утворюються *цис*-2-заміщені піролідин-3-карбоксилати [11, 14, 20].

ІЧ-спектри зареєстровані на приладі Bruker Vertex 70 в таблетках KBr (сполуки I а-г, V а-г) або в нуйолі (сполуки II а-г). Спектри ЯМР ¹H і ¹³C отримані на спектрометрі Varian VXR-400 (400 і 100 МГц відповідно) у CDCl₃ і DMSO-*d*₆, стандарт TMS. Мас-спектри записані на приладі Agilent LC/MSD SL; колонка Zorbax SB-C18 4.6×15 мм, 1.8 мкм (PN 82 (с) 75-932); розчинник DMSO, іонізація електророзпиленням при атмосферному тиску. Елементний аналіз виконаний на приладі Perkin Elmer CHN Analyzer серії 2400 в аналітичній лабораторії Інституту органічної хімії НАН України. Температури плавлення визначені на столику Кофлера і не відкореговані.

Експеримент по встановленню взаємної орієнтації протонів Н-2 та Н-3 з використанням методики NOESY проведено на приладі Bruker Avance 400, умови послідовності стандартні, температура 23.5 °С, час змішування 0.6 с, обробка Bruker Top

Spin 4.0.6 (надалі TopSpin) [24]. Для подальшого аналізу використано молекулярну модель структури, отриману розрахунком у програмі MORAC2016 методом PM7 [25]. Кінцеве зображення із PostScript образу молекули (Molden [26]) та спектрів (TopSpin) отримано засобами Adobe PostScript [27] програмою GNU Ghostscript.

Метил 2-ізонпропіл-1H-пірол-3-карбоксилат (Ia). Вихід 64 %, т.пл. 62–63 °С. ІЧ-спектр: ν , см^{-1} : 1724 (C=O), 3329 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.23 (6H, д, $J = 6.4$, 2CH₃); 3.77 (3H, с, OCH₃); 6.52 (1H, д, $J = 5.4$, H-4); 6.71 (1H, д, $J = 5.4$, H-5); 9.71 (1H, ш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.3 (2 CH₃); 26.5 (CH); 50.7 (1C, OCH₃); 108.3 (C-4); 117.5 (C-3); 121.6 (C-5); 144.1 (C-2); 167.3 (C=O). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 168 [M–H]⁺ (100).

Знайдено, %: C 64.48; H 7.96; N 8.24. C₉H₁₃NO₂ Вирахувано, %: C 64.65; H 7.84; N 8.38.

Метил 2-феніл-1H-пірол-3-карбоксилат (Iб). Вихід 59 %, т.пл. 83–85 °С. (Літ. [23], Вихід 60 %, олія). ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1720 (C=O), 3322 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 3.78 (3H, с, OCH₃); 6.54 (1H, д, $J = 5.4$, H-4); 6.72 (1H, д, $J = 5.4$, H-5), 7.29–7.64 (5H, м, H_{аром}); 9.78 (1H, ш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 51.3 (OCH₃); 107.6 (C-4); 113.5 (C-3); 121.5 (C-5); 128.3 (C-2', C-6'), 129.0 (C-4), 129.4 (C-3', C-5'), 130.1 (C-1'), 141.1 (C-2); 167.6 (C=O). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 202 [M–H]⁺ (100).

Знайдено, %: C 71.85; H 5.40; N 6.81. C₁₂H₁₁NO₂ Вирахувано, %: C 71.63; H 5.51; N 6.96.

Метил 2-(3-метоксифеніл)-1H-пірол-3-карбоксилат (Iв). Вихід 59 %, т.пл. 85–86 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1721 (C=O), 3323 (N–

H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 3.69 (3H, с, OCH₃); 3.78 (3H, с, CH₃); 6.55 (1H, д, $J = 5.4$, H-4); 6.73 (1H, д, $J = 5.4$, H-5), 7.27 (1H, с, H_{аром}), 7.39–7.55 (3H, м, H_{аром}); 9.81 (1H, ш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 51.4 (CH₃); 55.0 (OCH₃); 107.6 (C-4); 110.1 (C-2'), 112.9 (C-4'), 113.9 (C-3); 120.1 (C-6'), 121.4 (C-5); 126.8 (C-5'), 129.1 (C-1'), 141.1 (C-2); 160.1 (C-3'), 167.6 (C=O). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 232 [M–H]⁺ (100).

Знайдено, %: C 67.75; H 5.51; N 5.89. C₁₃H₁₃NO₃. Вирахувано, %: C 67.52; H 5.67; N 6.06.

Метил 2-(4-метоксифеніл)-1H-пірол-3-карбоксилат (Iг). Вихід 57 %, т.пл. 88–90 °С. (Літ. [23], вихід 67 %, олія). ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1722 (C=O), 3319 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 3.71 (3H, с, OCH₃); 3.77 (3H, с, CH₃); 6.54 (1H, д, $J = 5.4$, H-4); 6.69 (1H, д, $J = 5.4$, H-5); 7.02 (2H, д, $J = 7.8$, H_{аром}); 7.25 (2H, д, $J = 7.8$, H_{аром}); 9.81 (1H, ш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 51.3 (CH₃); 55.1 (OCH₃); 107.6 (C-4); 110.1 (C-2'), 112.9 (C-4'), 113.9 (C-3); 120.1 (C-6'), 121.4 (C-5); 126.8 (C-5'), 129.1 (C-1'), 141.1 (C-2); 160.1 (C-3'), 167.6 (C=O). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 232 [M–H]⁺ (100).

Знайдено, %: C 67.75; H 5.51; N 5.89. C₁₃H₁₃NO₃. Вирахувано, %: C 67.52; H 5.67; N 6.06.

1-Трет-бутил-3-метил 2-R-1H-пірол-1,3-дикарбоксилати (IIa-г). До розчину 13.9 г (0.1 моль) пірол-3-карбоксилату Iа-г у 200 мл дихлорометану додавали 21.8 г (0.1 моль) Вос-ангідриду і 1.22 г (0.01 моль) ДМАП та перемішували при кімнатній температурі 12 годин. Реакційну суміш промивали водою (2×100 мл), органічний шар сушили над безводним натрій сульфатом, відфільтровували та відганяли розчинник.

1-Трет-бутил-3-метил 2-ізопропіл-1H-пірол-1,3-дикарбоксилат (II а). Вихід 95 %, олія. ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 1724, 1731 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.45 (6H, д, $J = 6.4$, 2CH_3); 1.55 (9H, C(CH_3)₃); 3.78 (3H, с, OCH_3); 6.68 (1H, д, $J = 5.4$, H-4); 6.98 (1H, д, $J = 5.4$, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 1.0 (CH_3); 27.3 (CH); 28.1 (C(CH_3)₃); 51.2 (OCH_3); 85.1 (C(CH_3)₃); 105.4 (C-3); 112.4 (C-4); 118.4 (C-5); 149.2 (C-2); 152.1 (1C, C=O); 168.1 (C=O). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 268 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (100).

Знайдено, %: C 63.08; H 7.86; N 5.12. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вирахувано, %: C 62.90; H 7.92; N 5.24.

1-Трет-бутил-3-метил 2-феніл-1H-пірол-1,3-дикарбоксилат (II б). Вихід 98 %, олія. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1726, 1735 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.56 (9H, C(CH_3)₃); 3.77 (3H, с, OCH_3); 6.54 (1H, д, $J = 5.4$, H-4); 7.27–7.68 (6H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$ +H-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.2 (C(CH_3)₃); 51.3 (OCH_3); 85.1 (C(CH_3)₃); 104.6 (C-3); 112.1 (C-4); 116.9 (C-5); 126.7 (C-2', C-6'); 127.2 (C-4'); 129.1 (C-3', C-5'); 131.1 (C-1'); 144.0 (C-2); 152.3 (C=O); 167.6 (C=O). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 302 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (100).

Знайдено, %: C 67.59; H 6.21; N 4.71. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Вирахувано, %: C 67.76; H 6.36; N 4.65.

1-Трет-бутил-3-метил 2-(3-метоксифеніл)-1H-пірол-1,3-дикарбоксилат (II в). Вихід 94 %, олія. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1723, 1737 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.54 (9H, C(CH_3)₃); 3.71 (3H, с, OCH_3); 3.81 (3H, с, CO_2CH_3); 6.56 (1H, д, $J = 5.4$, H-4); 7.01 (1H, 2 д, $J = 5.4$, H-5), 7.48–7.61 (2H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.1 (C(CH_3)₃); 51.2 (OCH_3); 55.2 (OCH_3); 85.2 (C(CH_3)₃); 107.9 (C-3); 112.1 (C-2'), 112.9 (C-4'), 113.2

(C-4); 116.4 (C-5); 119.8 (C-5'), 120.1 (C-6'), 123.1 (C-1'), 144.2 (C-2); 152.6 (C=O); 159.1 (C-3'), 167.7 (C=O). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 332 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (100).

Знайдено, %: C 65.51; H 6.25; N 4.09. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_5$. Вирахувано, %: C 65.24; H 6.39; N 4.23.

1-Трет-бутил-3-метил 2-(4-метоксифеніл)-1H-пірол-1,3-дикарбоксилат (II г). Вихід 96 %, олія. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 1725, 1736 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.55 (9H, C(CH_3)₃); 3.78 (3H, CO_2CH_3); 3.88 (3H, с, OCH_3); 6.56 (1H, д, $J = 5.4$, H-4); 7.11 (2H, д, $J = 7.8$, $\text{H}_{\text{аром}}$); 7.29 (1H, д, $J = 5.4$, H-5); 7.81 (2H, д, $J = 7.8$, $\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.2 (C(CH_3)₃); 51.2 (OCH_3); 85.0 (C(CH_3)₃); 104.7 (C-3); 112.5 (C-4); 115.3 (C-3', C-5'); 116.8 (C-5); 126.7 (C-1'); 127.6 (C-2', C-6'); 143.9 (C-2); 152.1 (C=O); 156.7 (C-4'); 167.6 (C=O). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 332 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (100).

Знайдено, %: C 65.51; H 6.25; N 4.09. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_5$. Вирахувано, %: C 65.24; H 6.39; N 4.23.

Ізомерна суміш 1-трет-бутил 3-метил транс- та цис-2-R-1,3-піролідиндикарбоксилатів (III а-г та IV а-г). До розчину 12.0 г (0.05 моль) піролдикарбоксилату II а-г у 200 мл метанолу додавали 2.5 г 10 % Pd/C і нагрівали при 40 °C впродовж 20 годин в автоклаві під тиском водню 45 атм. Реактор охолоджували, реакційну суміш фільтрували, розчинник відганяли.

Ізомерна суміш 1-трет-бутил 3-метил транс-(III а)- та цис-(IV а)-2-ізопропіл-1,3-піролідиндикарбоксилатів. Вихід 94 %, олія. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 1.06, 1.11 (6H, д, $J = 6.4$, 2CH_3); 1.44–1.51 (1H, м, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.55, 1.58 (9H, с, C(CH_3)₃); 1.68–1.99 (2H, м, H-4); 2.61–2.75 (1H, м, H-3); 3.48

–3.69 (2H, м, Н-5); 3.77, 3.80 (3H, с, OCH₃); 3.84–3.88 (1H, м, Н-2). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 272 [M–H]⁺ (84), (16).

Знайдено, %: С 62.18; Н 9.12; N 4.99. C₁₄H₂₅NO₄. Вирахувано, %: С 61.97; Н 9.29; N 5.16.

Ізомерна суміш 1-трет-бутил 3-метил транс-(III б)- та цисс-(IV б)-2-феніл-1,3-піролідиндикарбоксилатів. Вихід 93 %, олія. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J, Гц): 1.55, 1.59 (9H, с, C(CH₃)₃); 1.98–2.35 (2H, м, Н-4); 2.81–2.99 (1H, м, Н-3); 3.79, 3.81 (3H, с, OCH₃); 3.81–3.99 (2H, м, Н-5); 5.51–5.56 (1H, м, Н-2); 7.18–7.48 (3H, м, H_{аром}); 7.64, 7.69 (2H, д, J = 7.8, H_{аром}). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 306 [M–H]⁺ (87), (13).

Знайдено, %: С 67.01; Н 7.42; N 4.41. C₁₇H₂₃NO₄. Вирахувано, %: С 66.86; Н 7.56; N 4.59.

Ізомерна суміш 1-трет-бутил 3-метил транс-(III в)- та цисс-(IV в)-2-(3-метокси-феніл)-1,3-піролідиндикарбоксилатів. Вихід 92 %, олія. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J, Гц): 1.55, 1.59 (9H, с, C(CH₃)₃); 1.97–2.34 (2H, м, Н-4); 2.79–2.97 (1H, м, Н-3); 3.69–3.79 (5H, м, Н-5, OCH₃); 3.80, 3.83 (3H, с, OCH₃); 5.52–5.55 (1H, м, Н-2); 7.18–7.48 (3H, м, H_{аром}); 6.72, 6.76 (1H, д, J = 7.8, Н-4'_{аром}); 7.02–7.27 (2H, м, Н-2'5'_{аром}); 7.74 (1H, д, J = 7.8, Н-6'_{аром}). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 336 [M–H]⁺ (86), (14).

Знайдено, %: С 64.61; Н 7.40; N 4.11. C₁₈H₂₅NO₅. Вирахувано, %: С 64.46; Н 7.51; N 4.18.

Ізомерна суміш 1-трет-бутил 3-метил транс-(III г)- та цисс-(IV г)-2-(4-метокси-феніл)-1,3-піролідиндикарбоксилатів. Вихід 94 %, олія. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J, Гц): 1.55, 1.58 (9H, с, C(CH₃)₃); 1.98–2.33 (2H, м, Н-4); 2.88–2.98 (1H, м, Н-3); 3.48–3.63 (2H,

м, Н-5); 3.77, 3.79 (3H, с, OCH₃); 3.82, 3.85 (3H, с, OCH₃); 5.49–5.55 (1H, м, Н-2); 7.18–7.48 (3H, м, H_{аром}); 6.72, 6.76 (2H, д, J = 7.8, Н-3'5'_{аром}); 7.81, 7.84 (2H, д, J = 7.8, Н-2'6'_{аром}). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 336 [M–H]⁺ (85), (15).

Знайдено, %: С 64.59; Н 7.42; N 4.09. C₁₈H₂₅NO₅. Вирахувано, %: С 64.46; Н 7.51; N 4.18.

Гідрохлориди 2-R-піролідин-3-карбонової кислоти (Va-г). Суміш 6.1 г (0.025 моль) піролідиндикарбоксилатів (III а-г) та (IV а-г) у 40 мл води та 0.78 г (0.028 моль) LiOH перемішували при кімнатній температурі 16–20 годин до утворення гологенного розчину. Реакційну суміш підкислювали 15 %-ю хлоридною кислотою до рН 5 і екстрагували дихлорометаном (2×50 мл). Органічний шар сушили над безводним Na₂SO₄, фільтрували, розчинник відганяли, до залишку додавали 25 мл насиченого хлорводнем діоксану. Суміш перемішували 4 години, осад, що утворився, відфільтровували, промивали 30 мл ацетонітрилу і сушили у вакуумі.

Гідрохлорид транс-2-ізопропілпірлідин-3-карбонової кислоти (Va). Вихід 74 %, т.пл. 227–229 °С. ІЧ-спектр, ν, см^{–1}: 1648 (C=O), 3364 (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J, Гц): 1.11 (6H, д, J = 6.4, 2CH₃); 1.84–1.99 (1H, м, CH(CH₃)₂); 2.08–2.19 (2H, м, Н-4); 2.74–3.35 (4H, м, Н-2, Н-3, Н-5); 8.84 (1H, с, NH⁺); 10.23 (1H, с, NH⁺); 13.04 (1H, с, COOH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 19.8 (CH(CH₃)₂); 29.8 (C-4); 28.4 (CH(CH₃)₂); 49.5 (C-5); 50.4 (C-3); 61.1 (C-2); 175.1 (C=O). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 158 [M–H]⁺ (100).

Знайдено, %: С 49.78; Н 8.33; N 7.23. C₈H₁₆ClNO₂. Вирахувано, %: С 49.61; Н 8.33; N 7.23.

Гідрохлорид транс-2-фенілпіролідін-3-карбонової кислоти (Vб). Вихід 71 %, т.пл. 235–238 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1653 (C=O), 3372 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц): 2.01–2.15 (2H, м, H-4); 3.14–3.25 (2H, м, H-5); 3.51–3.65 (1H, м, H-3); 4.21–4.30 (1H, м, H-2); 7.34–7.51 (5H, м, $\text{H}_{\text{аром}}$); 9.14 (1H, с, NH^+); 10.39 (1H, с, NH^+); 12.94 (1H, с, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.3 (C-4); 46.8 (C-3); 50.1 (C-5); 62.4 (C-2); 128.2 (C-2', C-6'); 128.7 (C-4'); 129.4 (C-3', C-5'); 139.9 (C-1'); 174.2 (C=O). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 192 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (100).

Знайдено, %: C 57.88; H 6.29; N 6.07. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$ Вирахувано, %: C 58.03; H 6.20; N 6.15.

Гідрохлорид транс-2-(-3-метоксифеніл)-піролідін-3-карбонової кислоти (Vв). Вихід 72 %, т.пл. 189–200 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1652 (C=O), 3359 (N–H). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц): 1.97–2.14 (2H, м, H-4); 3.16–3.27 (2H, м, H-5); 3.51–3.57 (1H, м, H-3); 3.79 (3H, с, OCH_3); 4.21–4.28 (1H, м, H-2); 6.75 (1H, д, $J = 7.8$, H-4' аром); 7.02–7.27 (2H, м, H-5'6' аром); 7.74 (1H, с, H-2' аром); 9.24 (1H, с, NH^+); 10.41 (1H, с, NH^+); 12.96 (1H, с, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.2 (C-4); 46.7 (C-5); 50.1 (C-3); 55.2 (OCH_3); 62.7 (C-2); 112.1 (C-4'); 113.1 (C-2'); 120.5 (C-6'); 129.4 (C-5'); 137.9 (C-1'); 159.8 (C-3'); 174.3 (C=O). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 222 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (100).

Знайдено, %: C 56.08; H 6.19; N 5.28. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClNO}_3$. Вирахувано, %: C 55.93; H 6.26; N 5.43.

Гідрохлорид транс-2-(-4-метоксифеніл)-піролідін-3-карбонової кислоти (Vг). Вихід 69 %, т.пл. 210–212 °С. ІЧ-спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=O), 3355 (N–H). Спектр ЯМР

^1H , δ , м.д. (J, Гц): 1.98–2.16 (2H, м, H-4); 3.19–3.27 (2H, м, H-5); 3.53–3.60 (1H, м, H-3); 3.82 (3H, с, OCH_3); 4.21–4.27 (1H, м, H-2); 6.88 (2H, д, $J = 7.8$, H-3'5' аром); 7.51 (2H, д, $J = 7.8$, H-2'6' аром); 9.14 (1H, с, NH^+); 10.39 (1H, с, NH^+); 12.86 (1H, с, COOH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.3 (C-4); 46.7 (C-5); 50.0 (C-3); 55.1 (OCH_3); 62.8 (C-2); 114.6 (C-3', C-5'); 125.8 (C-2', C-6'); 130.6 (C-1'); 159.1 (C-4'); 174.3 (C=O). Мас-спектр, m/z ($I_{\text{відн}}$, %): 222 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (100).

Знайдено, %: C 56.08; H 6.19; N 5.28. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClNO}_3$. Вирахувано, %: C 55.93; H 6.26; N 5.43.

Pd/C-КАТАЛИЗИРОВАННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ МЕТИЛ ПИРОЛ-3-КАРБОКСИЛАТОВ В ДИАСТЕРЕО-СЕЛЕКТИВНОМ СИНТЕЗЕ α -ЗАМЕЩЕННЫХ β -ПРОЛИНОВ

С.В. Кемский^{1*}, О.О. Юрченко^{1,2}, С.Ю. Суйков¹, А.М. Грозав¹, М.В. Вовк¹

¹ Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, 02660, Киев, Украина

² НВП «Енамин», ул. Червоноткацкая, 67, 02094, Киев, Украина

*e-mail: svketa@gmail.com

Каталитическое гидрирование метил N-Вос-2R-пирол-3-карбоксилатов на 10 % Pd/C при 45 атм характеризуется выраженной стереоселективностью и приводит к преобладающему образованию N-Вос-2R-пиролидин-3-карбоксилатов транс-конформации, щелочным гидролизом которых получены транс- α -R- β -пролины.

К л ю ч е в ы е с л о в а: пирол-3-карбоксилаты, Pd/C-катализируемое гидрирование, диастереоселективный синтез, β -пролины.

Pd/C-CATALISED HYDROGENIZATION OF METHYL PYRROLE-3-CARBOXYLATES IN THE DIASTEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF α -SUBSTITUTED β -PROLINES

S.V. Kemsy^{1*}, O.O. Yurchenko^{1,2}, A.M. Grozav¹, M.V. Vovk¹

¹ Institute of Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,

5 Murmanska Str., Kyiv, 02660, Ukraine

² Enamin LTD, 67 Chervonotkatska Str., Kyiv, 02094, Ukraine

*email: svkema@gmail.com

The analysis of synthetic and biological importance of α -substituted β -prolines was conducted. Methods of synthesis of β -prolines and their esters, based on both intra- and intermolecular reactions of formation of functionalized pyrrolidinic cycle, as well as catalytic reduction of corresponding 2,3-substituted pyrroles and their dihydro derivatives, were systematized. The necessity of the hydrogenation process improvement of 2,3-disubstituted pyrroles using cheap catalysts was justified. The approach to α -substituted β -prolines (2-substituted pyrrolidine-3-carboxylic acids) was proposed, the first stage of which is N-Boc-protection of 2-substituted pyrrolidine-3-carboxylates with di-*tert*-butyl dicarbonate (Boc-anhydride) in the dichloromethane solution at the room temperature in presence of catalytic amounts of N,N-dimethylaminopyridine. Obtained derivatives were subjected to hydrogenation in the autoclave at 45 atm. at 40 °C for 20 hours in presence of 10 % Pd/C catalyst. It was found, that reaction at such conditions proceeds with the full conversion of starting compounds and demonstrates high stereoselectivity and leads to the mixture of diastereomeric N-Boc-protected pyrrolidine-3-carboxylates of *cis*- and *trans*-configurations with corresponding contents of 84–87 % and 13–16 % according to NMR ¹H and chromato-mass spectra. The mild hydrolysis of isolated reaction mixtures in the water solution of lithium hydroxide followed by neutrali-

zation and N-Boc-deprotection with 15 % hydrochloric acid allows isolating pure major diastereomers of α -substituted β -prolines with 69–74 % yields. Their *trans*-configuration was reliably confirmed by NMR ¹H spectroscopy using the NOESY experiment.

K e y w o r d s: pyrrol-3-carboxylates, Pd/C-catalised hydrogenization, diastereoselective synthesis, β -prolines.

ЛІТЕРАТУРА

1. Salzmann T.N., Ratcliffe R.W., Christensen B.G., Bouffard F.A. A stereocontrolled synthesis of (+)-thienamycin // J. Amer. Chem. Soc. -1980. -**102**, № 19. -P. 6161–6162.
2. Pearson W.H., Hines J.V. Synthesis of .beta.-amino-.alpha.-hydroxy acids via aldol condensation of a chiral glycolate enolate. A synthesis of (-)-bestatin // J. Org. Chem. -1989. -**54**, № 17. -P. 4235–4237.
3. Bannagea M.E., Burkea A.J., Davies S.G., Goodwinb C.J. Asymmetric synthesis of (2S, 3R)-3-amino-2-hydroxydecanoic acid: The unknown amino acid component of microginin // Tetrahedron: Asymmetry. -1994. -**5**, № 2. -P. 203–206.
4. Jiang J., Schumacher K.K., Joullie M.M. et al. Approaches toward the total syntheses of astins A, B, and C // Tetrahedron Lett. -1994. -**35**, № 14. -P. 2121–2124.
5. Durckheimer W., Blumbach J., Lattrell R., Scheunemann K.H. Recent developments in the field of β -lactam antibiotics // Angew. Chem. Inter. Edition. -1985. -**24**, № 3. -P. 180–202.
6. Hart D.J., Halbborg D.-C. The ester enolate-imine condensation route to .beta.-lactons // Chem. Rev. -1981. -**89**, № 7. -P. 1447–1465.
7. Van der Steen F.H., van Koten G. Syntheses of 3-amino-2-azetidiones: A literature survey // Tetrahedron. -1991. -**47**, № 36. -P. 7503–7524.

8. Hecht S.M. The chemistry of activated bleomycin // *Acc. Chem. Res.* -1986. -**19**, №12. -P. 383-391.
9. Seebach D., Matthews J.L. β -Peptides: a surprise at every turn // *Chem. Commun.* -1997. -**21**. -P. 2015–2022.
10. Basu S., Kandiyal P.S., Neelamraju V.S.K. et al. Peptidomimetics with tunable tertiary amide bond containing substituted β -proline and β -homoproline // *Tetrahedron*. -2014. -**70**, № 6. -P. 1169–1175.
11. Haviari G., Celerier J.P., Petit H., Lhomme G. Asymmetric synthesis with chiral hydrogenolysable amines. A short synthesis of (–) isoretronecanol // *Tetrahedron Lett.* -1993. -**34**, № 10. -P. 1599–1660.
12. Li J., Zhao H., Jiang X. et al. The cyano group as a traceless activation group for the intermolecular [3+2]cycloaddition of azomethine ylides: a five-step synthesis of (±)-isoretronecanol // *Angew. Chem. Int. Edition*. -2015. -**54**, № 21. -P. 6306–6310.
13. Xue C.-B., Chen X.-T., He X. et al. Synthesis and structure-activity relationship of a novel sulfone series of TNF- α converting enzyme inhibitors // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* -2004. -**14**, № 17. -P. 4453–4459.
14. Murphy S.T., Alton G., Bailey S. et al. Discovery of novel, potent, and selective inhibitors of 3-phosphoinositide-dependent kinase (PDK1) // *J. Med. Chem.* -2011. -**54**, № 24. -P. 8490–8500.
15. Zhang X., Jiang W., Jacutin-Porte S. et al. Design and synthesis of phenylpyrrolidine phenylglycinamides as highly potent and selective TF-FVIIa inhibitors // *ACS Med. Chem. Lett.* -2014. -**5**, № 2. -P. 188–192.
16. Suresh S., Periasamy M. Synthesis of *cis*-2-aryl-3-pyrrolidine carboxylic esters via diastereoselective cyclization of γ -imino esters using a $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ reagent system // *Tetrahedron Lett.* -2004. -**45**, № 33. -P.6291–6293.
17. Huang P.-Q., Lang Q.-W., Hu X.-N. One-pot reductive 1,3-dipolar cycloaddition of secondary amides: a two-step transformation of primary amides // *J. Org. Chem.* -2016. -**81**, № 21. -P. 10227–10235.
18. Achiwa K., Imai N., Motoyama T., Sekiya M. High regioselectivities in 1,3-cycloaddition of intermediary carbanions promoted by *tetra*-butylammonium fluoride and azomethine ylide catalyzed by trifluoroacetic acid // *Chem. Lett.* -1984. -**13**, № 12. -P. 2041–2044.
19. Cimarrelli C., Palmieri G., Volpini E. An improved synthesis of enantiopure β -amino acids // *Synt. Commun.* -2001. -**31**, № 19. -P. 2943–2953.
20. Haviaria G., Celeriera J.P., Petita H. et al. Asymmetric synthesis with chiral hydrogenolysable amines. Cyclic β -enamino ester reduction a diastereoselective route to 2,3-disubstituted pyrrolidines // *Tetrahedron Lett.* -1992. -**33**, № 30. -P. 4311–4312.
21. Cambie R.C., Moratti S.C., Rutledge P.S., Woodgate P.D. 1,2-Dibromoethyl acetate, a reagent for Feist-Benary condensations // *Synt. Commun.* -1990. -**20**, № 13. -P. 1923–1929.
22. Jin Y.Z., Fu D.-X., Ma N. et al. Synthesis and biological evaluation of 3-substituted-indolin-2-one derivatives containing chloropyrrole moieties // *Molecules*. -2011. -**16**, № 11. -P. 9368–9385.
23. Grychowska K., Kubica B., Drop M. et al. Application of ring-closing metathesis to the formation of 2-aryl-1H-pyrrole-3-carboxylates as building blocks for biologically active compounds // *Tetrahedron*. -2016. -**72**, № 47. -P. 7462–7469.
24. Bruker BioSpin GmbH. TopSpin 4.0.6. <https://www.bruker.com>
25. Stewart J.J.P. Computational Chemistry. -Colorado Springs, USA, 2008. <http://OpenMOPAC.net> (2008).

26. Schaftenaar G., Vlieg E., Vriend, G. Molden 2.0: quantum chemistry meets proteins // J. Computer-Aided Mol. Des. -2017. -**31**. -P. 789–800.
27. Adobe Systems. PostScript Language Reference Manual (3rd ed.). -Addison-Wesley Publ. Comp., 1999.

REFERENCES

1. Salzmann T.N., Ratcliffe R.W., Christensen B.G., Bouffard FA. A stereocontrolled synthesis of (+)-thienamycin. *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. **102** (19): 6161.
2. Pearson W.H., Hines J.V. Synthesis of .beta.-amino-.alpha.-hydroxy acids via aldol condensation of a chiral glycolate enolate. A synthesis of (–)-bestatin. *J. Org. Chem.* 1989. **54** (17): 4235.
3. Bannagea M.E., Burkea A.J., Davies S.G., Goodwinb C.J. Asymmetric synthesis of (2S, 3R)-3-amino-2-hydroxydecanoic acid: The unknown amino acid component of microginin. *Tetrahedron: Asymmetry*. 1994. **5** (2): 203.
4. Jiang J., Schumacher K.K., Joullie M.M., Davis F.A., Reddy R.E. Approaches toward the total syntheses of astins A, B, and C. *Tetrahedron Lett.* 1994. **35** (14): 2121.
5. Durckheimer W., Blumbach J., Lattrell R., Scheunemann K.H. Recent developments in the field of β -lactam antibiotics. *Angew. Chem. Inter. Edition*. 1985. **24** (3): 180.
6. Hart D.J., Halberg D.-C. The ester enolate-imine condensation route to .beta.-lactons. *Chem. Rev.* 1981. **89** (7): 1447.
7. Van der Steen F.H., Van Koten G. Syntheses of 3-amino-2-azetidinones: A literature survey. *Tetrahedron*. 1991. **47** (36): 7503.
8. Hecht S.M. The chemistry of activated bleomycin. *Acc. Chem. Res.* 1986. **19** (12): 383.
9. Seebach D., Matthews J.L. β -Peptides: a surprise at every turn. *Chem. Commun.* 1997. **21**: 2015.
10. Basu S., Kandiyal P.S., Neelamraju V.S.K., Singh H., Ampapathi R.S., Chakraborty T.K. Peptidomimetics with tunable tertiary amide bond containing substituted β -proline and β -homoproline. *Tetrahedron*. 2014. **70** (6): 1169.
11. Haviari G., Celerier J.P., Petit H., Lhomme G. Asymmetric synthesis with chiral hydrogenolysable amines. A short synthesis of (–)-isoretronecanol. *Tetrahedron Lett.* 1993. **34** (10): 1599.
12. Li J., Zhao H., Jiang X., Wang X., Hu H., Yu L., Zhang Y. The cyano group as a traceless activation group for the intermolecular [3+2] cycloaddition of azomethine ylides: a five-step synthesis of (±)-isoretronecanol. *Angew. Chem. Inter. Edition*. 2015. **54** (21): 6306.
13. Xue C.-B., Chen X.-T., He X., Roderick J., Corbett R.L., Ghavimi B., Liu R.-Q., Covington M.B., Qian M., Ribadeneira M.D., Vaddi K., Trzaskos J., Newton R.C., Duan J.J.-W., Decicco C.P. Synthesis and structure-activity relationship of a novel sulfone series of TNF- α converting enzyme inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2004. **14** (17): 4453.
14. Murphy S.T., Alton G., Bailey S., Baxi S.M., Burke B.J., Chappie T.A., Ermoliev J., Ferre R.A. Greasley S., Hickey M., Humphrey J., Kablaoui N., Kath J., Kazmirski S., Kraus M., Kupchinsky S., Li J., Lingardo L., Marx M.A., Richter D., Tanis S.P., Tran K., Vernier W., Xie Z., Yin M.-J., Yu X.-H. Discovery of novel, potent, and selective inhibitors of 3-phosphoinositide-dependent kinase (PDK1). *J. Med. Chem.* 2011. **54** (24): 8490.
15. Zhang X., Jiang W., Jacutin-Porte S., Glunz P.W., Zou Y., Cheng X., Nirschl A.H., Wurtz N.R., Luettgen J.M., Rendina A.R., Luo G., Harper T.M., Wei A., Anumula R., Cheney D.L., Knabb R.M., Wong P.C., Wexler R.R., Priestley E.S. Design and synthesis of phenylpyrrolidine phenylglycinamides as highly potent and selective TF-FVII a inhibitors.

- ACS Med. Chem. Lett.* 2014. **5** (2): 188.
16. Suresh S., Periasamy M. Synthesis of cis-2-aryl-3-pyrrolidine carboxylic esters via diastereoselective cyclization of γ -imino esters using a $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ reagent system. *Tetrahedron Lett.* 2004. **45** (33): 6291.
17. Huang P.-Q., Lang Q.-W., Hu X.-N. One-pot reductive 1,3-dipolar cycloaddition of secondary amides: a two-step transformation of primary amides. *J. Org. Chem.* 2016. **81** (21): 10227.
18. Achiwa K., Imai N., Motoyama T., Sekiya M. High regioselectivities in 1,3-cycloaddition of intermediary carbanions promoted by *tetra*-butylammonium fluoride and azomethine ylide catalyzed by trifluoroacetic acid. *Chem. Lett.* 1984. **13** (12): 2041.
19. Cimarrelli C., Palmieri G., Volpini E. An improved synthesis of enantiopure β -amino acids. *Synt. Commun.* 2001. **31** (19): 2943.
20. Haviaria G., Celeriera J.P., Petita H., Lhommet G., Gardette D., Gramain J.S. Asymmetric synthesis with chiral hydrogenolysable amines. Cyclic β -enamino ester reduction a diastereoselective route to 2,3-disubstituted pyrrolidines. *Tetrahedron Lett.* 1992. **33** (30): 4311.
21. Cambie R.C., Moratti S.C., Rutledge P.S., Woodgate P.D. 1,2-Dibromoethyl acetate, a reagent for feist-benary condensations. *Synt. Commun.* 1990. **20** (13): 1923.
22. Jin Y.Z., Fu D.-X., Ma N., Li Z.-C., Liu Q.-H., Xiao L., Zhang R.-H. Synthesis and biological evaluation of 3-substituted-indolin-2-one derivatives containing chloropyrrole moieties. *Molecules.* 2011. **16** (11): 9368.
23. Grychowska K., Kubica B., Drop M., Colacino E., Bautreil X., Pawlowski M., Martinez J., Subra G., Zajdel P., Lamaty F. Application of ring-closing metathesis to the formation of 2-aryl-1H-pyrrole-3-carboxylates as building blocks for biologically active compounds. *Tetrahedron.* 2016. **72** (47): 7462.
24. Bruker BioSpin GmbH. TopSpin 4.0.6. <https://www.bruker.com>
25. Stewart J.J.P. Computational Chemistry. (Colorado Springs, USA, 2008). <http://OpenMOPAC.net> (2008).
26. Schaftenaar G., Vlieg E., Vriend, G. Molden 2.0: quantum chemistry meets proteins. *J. Computer-Aided Mol. Des.* 2017. **31**: 789–800.
27. Adobe Systems. PostScript Language Reference Manual (3rd ed.). Addison-Wesley Publ. Comp. 1999.

Надійшла 31.01.2020

УДК 547.867.

doi: 10.33609/0041-6045.86.2.2020.111-122

O. K. Farat, S. A. Varenichenko*, E. V. Zaloznaya, V. I. Markov

REARRANGEMENT OF SUBSTITUTED 1,3-BENZOXAZINES INTO XANTHENE-TYPE COMPOUNDS

Ukrainian State University of Chemical Technology, 49005 Dnipro, Ukraine

*e-mail: svetlanavarenichenko@gmail.com

The rearrangement patterns of new 1,3-benzoxazines derivatives obtained by condensation of substituted salicylamides with cyclic ketones under the influence of Vilsmeier-Haack reagent has been studied. The influence of angel strain in a 4-membered spirocycle prevents the rearrangement of spiro [1,3-benzoxazine-2,1'-cyclobutan]-4(3*H*)-one under the action of a formylating agent. 1,3-Benzoxazines derivatives with ring sizes from 5- to 8-membered under the action of a formylating agent have formed formylxanthene derivative. Their formation reaction rate depends on the presence of electronegativity substituents at positions C-6 and C-8 of the aromatic cycle, as well as in the spiroring.

K e y w o r d s: rearrangement, Vilsmeier-Haack reagent, condensation, 1,3-benzoxazine, xanthene derivatives.

Introduction. One of the urgent tasks of synthetic chemists is the development of effective synthetic approaches, which allow constructing complex heterocyclic systems from simple and affordable reagents. In the study of formylation, we first showed the possibility of using spiro derivatives of pyrimidines for the synthesis of previously inaccessible derivatives of hydroacridines [1, 2]. To obtain new examples of structurally complex heterocycles, taking into account the concept of molecular diversity, we studied rearrangement to benzothiazine, quinoline [3] and formyl derivatives of xanthenes with various substituents [4-6]. The synthesized formyl derivatives of

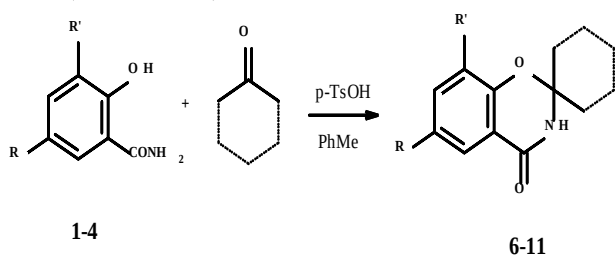
xanthenes exhibit fluoresce in solutions with large Stokes shifts and moderate quantum yields [6, 7]. In [6], the effect of the annulated aliphatic rings on the photophysical properties was studied. It was found that a decrease in the size of this cycle led to an increase in the quantum yield of fluorescence. Modification of the formyl group in the products of rearrangement of 1,3-benz(naphth)oxazines by reaction with aromatic amines, despite the extending of the conjugated chain, does not lead to an increase in fluorescence [8, 9]. The reaction of the formyl derivative of xanthene with hydrazine resulted in a previously unknown aldazine [8]. The interest in these com

© O. K. Farat, S. A. Varenichenko, E. V. Zaloznaya, V. I. Markov, 2020

pounds is due to the fact that with a decrease in pH an intense color change is observed, which allows them to be positioned as pH analyzers [10-12]. The initial benzoxazines attract attention not only due to rearrangements under the action of the formulating agent but also due to their biological activity. In particular, we found the presence of antimicrobial activity among derivatives of 1,3-benzoxazines [13].

Given the novelty of the results obtained and the prospects for their practical application, the continuation of research in this direction is an urgent task. This work presents the results of the influence of the size of spirocycle and electronegativity of the substituents on the course of rearrangement.

Results and Discussion. New derivatives of 1,3-benzoxazines **5–10** were obtained by condensation of salicylamides **1–4** with cyclic ketones in toluene in the presence of p-TsOH with water removal with a Dean–Stark trap according to the procedure [14] (Scheme 1).



Scheme 1. **1** – R=R'=H; **2** – R=Br, R'=H; **3** – R=R'=Br; **4** – R=R'=H

When the reaction is carried out in acetic acid with propionic anhydride and sulfuric acid the compound **5** is formed (Scheme 2).

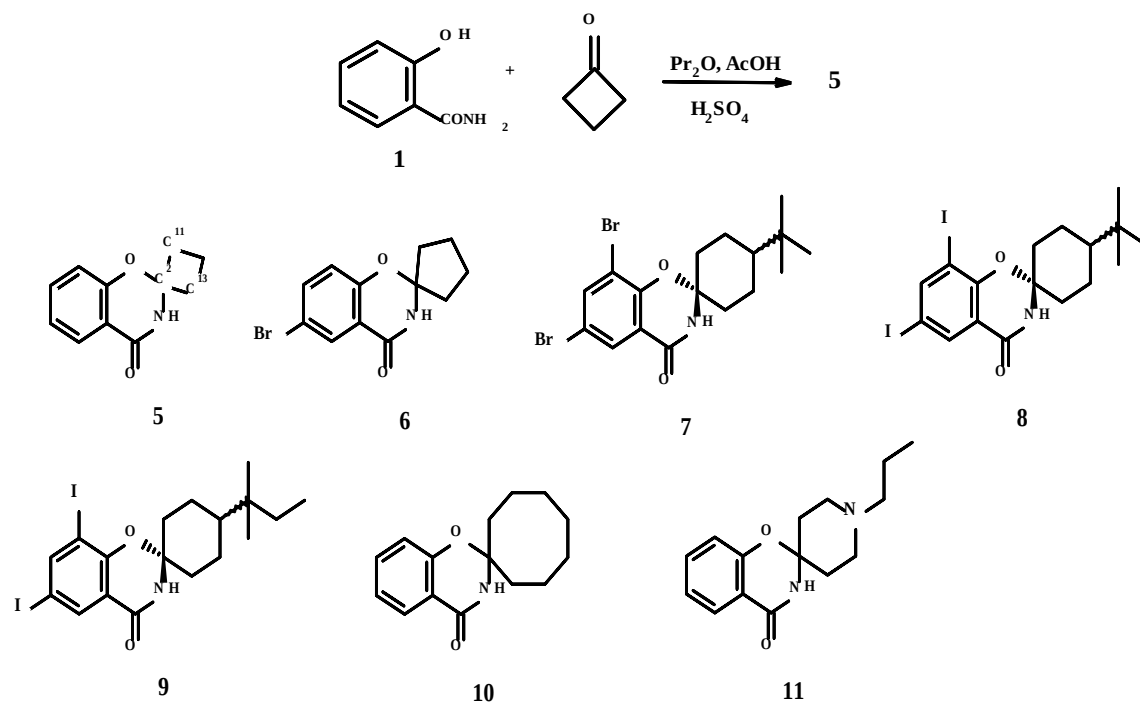
In the case of compound **11**, pyrrolidine was used as a catalyst, and the reaction

time was increased to 16 hours. The structures of the synthesized compounds were established by a complex of spectral methods. Compounds **7–9** were obtained as a mixture of two stereoisomers, which were reacted with a Vilsmeier-Haack reagent without prior separation.

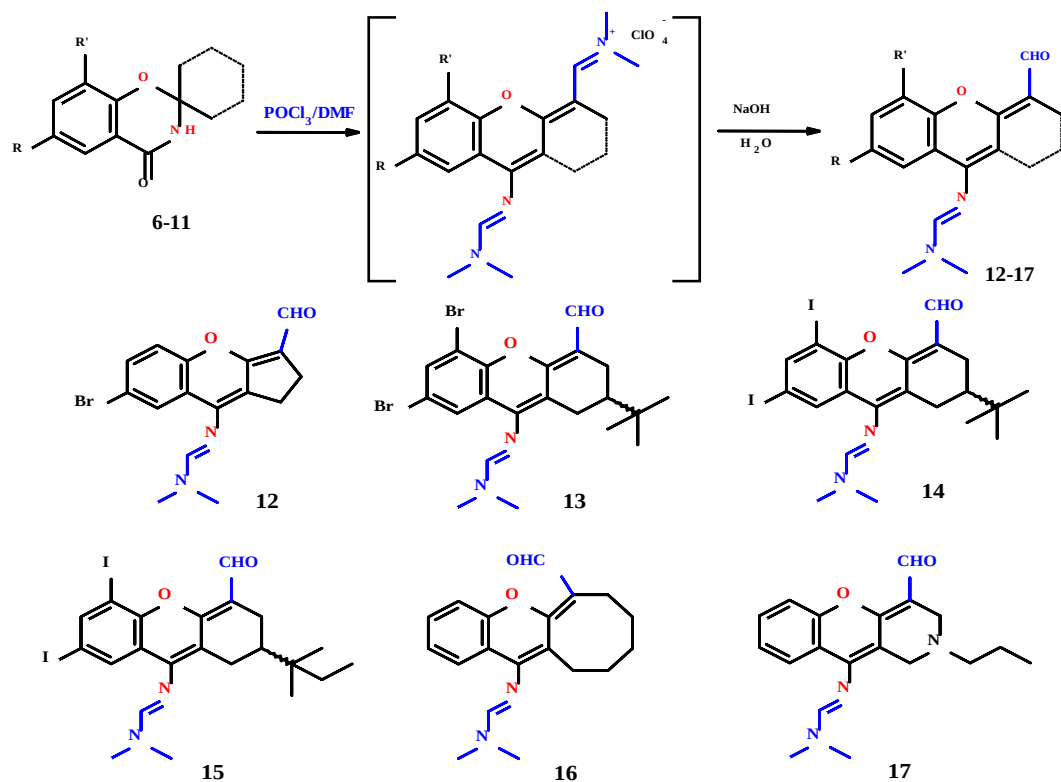
The reaction of spiro derivatives **6–11** with a formylating agent yielded compounds **12–17** (Scheme 3). The reaction products were isolated as intermediate perchlorate salts, which were further subjected to hydrolysis with NaOH solution to obtain relevant formyl derivatives. The structures of the synthesized compounds were confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy and mass spectrometric data. The ^1H and ^{13}C NMR spectra of these compounds have a characteristic signal of the formyl group at ~ 10.3 ppm and ~ 187 ppm, respectively. Benzoxazine **5**, during prolonged heating at 100°C under the conditions of the Vilsmeier-Haack reaction, did not undergo a similar rearrangement, and after alkalizing the reaction mixture, unreacted compound **5** was isolated.

The key stage of the reaction is the electrophilic disclosure of the oxazine cycle, which flew through the intermediate salt of imidoyl chloride A. The electron lone pair of oxygen atom attacks σ^* -orbital of C–N bond, which leads to breaking of this bond and formation of oxonium cation B (scheme 4). Scheme 3 shows the initial stages of the reaction using compound **6** as an example. For the complete rearrangement mechanism, see [4].

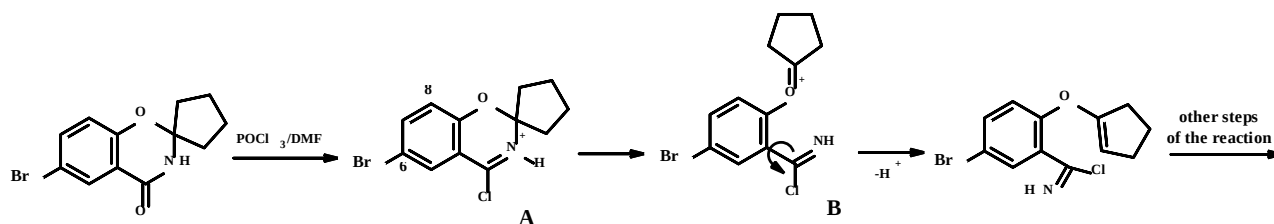
The lack of rearrangement for compound **5** is explained by the strain of the cyclobutane cycle.



Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4

In compound **5**, the C11–C2–C13 valence angle was 90° , which was a 19.5° deviation from the perfect tetrahedron angle. In the case of opening of the oxazine cycle, this angle would still be 90° , but hybridization at the C-2 atom would change from sp^3 to sp^2 , and as a result, the strain of the 4-membered cycle would increase, since in this case the deviation of the valence angle from ideal trigonal would already be 30° . Such a transition of hybridization of the C-2 atom in compound **5** would be energetically disadvantageous.

In this regard, compound **5** was not subjected to electrophilic rearrangement under the conditions of the Vilsmeier-Haack reaction even under conditions of prolonged heating at 100°C .

The increase in reaction time for compounds **7–9** is explained by the influence of the electronegativity of the substituents at positions C-6 and C-8 of the benzoxazine ring. The presence of a bromine atom at position C-6 of spiro compound **6** did not affect the stability of the intermediate cation **B**, so the reaction proceeded under relatively mild conditions (1.5 hours at 75°C). The bromine and iodine atoms in the C-8 position of compounds **7–9**, because of their negative inductive effect, destabilized cation **B**, which required more harsh reaction conditions (11 h at 100°C for compound **7**). Due

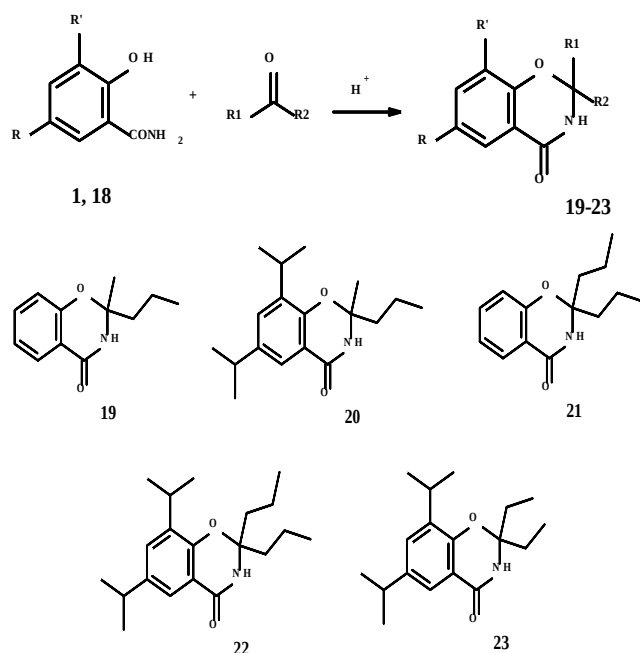
to the negative inductive effect, but of the nitrogen atom presence in the spiro ring, the rearrangement of the spiran **11** was also passing within 11 hours, as in the case of the dibromo-substituted spiran **7**.

The next step in our research was the study of the formylation of compounds **19–23**, with aliphatic substituents instead of a spiro ring. Compounds **19–23** were obtained by condensation of salicylamide derivatives **1**, **18** with aliphatic ketones by prolonged boiling for 16–18 h in benzene with the azeotropic distillation of water in the presence of p-TsOH (Scheme 5).

However, the reaction of compounds **19–23** with the Vilsmeier-Haack reagent did not proceed selectively with the formation of resinous products, which were difficult to separate and identify.

The formation of vinyl ethers with different arrangements of double bonds and substituents after the opening of the oxazine cycle is a probable reason for the formation of a complicated mixture of the products. Some of these intermediates react similarly to the previous scheme, others cannot cyclize into the pyran cycle (trans vinyl ethers) and reacted in a different way, which leads to a multicomponent mixture of products with close R_f values.

Experimental part. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance II



1 – R=R'=H; 18 – R=R'=i-Pr

Scheme 5

400 spectrometer (400 and 101 MHz, respectively) or a Bruker Avance 600 spectrometer (600 and 151 MHz, respectively; compound 5) in CDCl₃ or DMSO-*d*₆ with TMS as internal standard. The ¹H and ¹³C NMR spectra for compounds 7–9 are presented for the predominant isomer. The EI mass spectra were recorded on a Kratos MS 30 instrument with direct injection of the sample, ionization chamber temperature 250°C, ionization energy 70 eV. Elemental analysis was performed on a LECO CHN-900 instrument. Melting points were determined using an Electrothermal 9100 Digital Melting Point apparatus and were uncorrected. Completion of the reactions and purity of the obtained compounds were monitored by TLC on Merck Silica gel 60 F-254 plates, eluent CHCl₃–MeOH, 9:1.

All reagents of analytical grade were purchased from commercial suppliers and used without any further purification, unless stated otherwise. Compounds 2 [15], 3 [16], 4 [17] and 18 [5, 18] were obtained by known procedures.

Synthesis of spiro[1,3-benzoxazine-2,1'-cyclobutan]-4(3H)-one (5): Conc. H₂SO₄ (1 ml) was added to glacial acetic acid (3 ml), cooled in ice and left for several minutes. A solution of compound 1 (1.37 g, 0.01 mol), cyclobutanone (0.84 g, 0.012 mol), and propionic anhydride (1.5 ml) in glacial acetic acid (3 ml) was prepared separately. The first solution of H₂SO₄ and AcOH was slowly added to the latter mixture with stirring and cooling with ice, stirred for 12 h at room temperature. Then neutralized to pH ~7 using sodium carbonate solution. The precipitate formed was filtered off and recrystallized from aqueous MeOH. Yield 47%, white powder, mp 158–161°C. ¹H NMR spectrum (CDCl₃), δ, ppm (*J*, Hz): δ = 8.43 (1H, s, NH), 7.92 (1H, d, ³*J*=7.5, Ar), 7.46 (1H, t, ³*J*=7.4, Ar), 7.08 (1H, t, ³*J*=7.5, Ar), 7.00 (1H, d, ³*J*=8.2, Ar), 2.52–2.56 (2H, m, CH), 2.38–2.43 (2H, m, CH), 1.92–1.99 (1H, m, CH), 1.83–1.90 (1H, m, CH). ¹³C NMR spectrum (CDCl₃), δ, ppm: δ = 163.1, 155.3, 133.9, 127.2, 121.5, 117.2, 116.7, 88.1, 35.1, 11.4. Mass spectrum, *m/z* (*I*_{rel}, %): 189 [M]⁺ (3). Found, %: C 69.90; H 5.90; N 7.45. C₁₁H₁₁NO₂. Calculated, %: C 69.83; H 5.86; N 7.40.

Synthesis of spirans 6–10 (General method). A mixture of the corresponding salicylamide 1–4 (0.01 mol), ketone (0.012 mol), and p-TsOH·H₂O (0.03 mol) in PhMe (45 ml) was refluxed for 8 h with continuous removal of water with a Dean–Stark trap.

Then solvent was evaporated to dryness under reduced pressure, the solid residue was washed with 5% aqueous NaOH solution, water and filtered off.

6-Bromospiro[1,3-benzoxazine-2,1'-cyclopentan]-4(3H)-one (6): Yield 68%, white powder, mp 195–196°C (EtOH). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm (J , Hz): δ = 8.20 (1H, br. s, NH); 8.00 (1H, s, H-5 Ar); 7.50 (1H, d, 3J =8.6, H-7 Ar); 6.83 (1H, d, 3J =8.6, H-8 Ar); 2.07–2.16 (2H, m, CH); 1.65–1.85 (6H, m, CH). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 162.2; 154.9; 137.3; 130.4; 119.2; 114.2; 96.3, 37.4, 22.4. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 283 [$\text{M}^{(81}\text{Br})^+$] (25), 281 [$\text{M}^{(79}\text{Br})^+$] (24). Found, %: C 51.21; H 4.45; N 5.05. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$. Calculated, %: C 51.09; H 4.29; N 4.96.

6,8-Dibromo-4'-tert-butylspiro[1,3-benzoxazine-2,1'-cyclohexan]-4(3H)-one (7): Yield 88%, white powder, mp 253–257°C (DMF). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 7.98 (1H, s, NH), 7.80 (1H, s, Ar), 7.28 (1H, s, Ar), 2.31–2.33 (2H, m, CH), 1.55–1.71 (6H, m, CH), 1.13–1.16 (1H, m, CH), 0.91 (9H, s, t-Bu). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 161.6, 154.7, 142.8, 142.6, 132.6, 117.2, 115.1, 92.1, 49.2, 33.3, 35.6, 30.4, 25.9. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 431 [M^+] (55). Found, %: C 47.51; H 5.05; N 3.38. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{NO}_2$. Calculated, %: C 47.36; H 4.91; N 3.25.

4'-tert-Butyl-6,8-diiodospiro[1,3-benzoxazine-2,1'-cyclohexan]-4(3H)-one (8): Yield 88%, white powder, mp 228–234°C (DMF). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 8.34 (1H, s, NH), 8.14 (2H, s, Ar), 2.22–2.29 (2H, m, CH), 1.59–1.70 (6H, m, CH), 1.13–1.16 (1H, m, CH), 0.91 (9H, s, t-Bu). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ =

161.6, 155.0, 150.8, 136.6, 119.8, 89.5, 86.3, 84.6, 46.4, 36.3, 32.6, 27.8, 22.8. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 525 [M^+] (45). Found, %: C 39.05; H 4.15; N 2.82. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{I}_2\text{NO}_2$. Calculated, %: C 38.88; H 4.03; N 2.67.

4'-(1,1-Dimethylpropyl)-6,8-diiodospiro[1,3-benzoxazine-2,1'-cyclohexan]-4(3H)-one (9): Yield 90%, white powder, mp 218–223°C (DMF). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm (J , Hz): δ = 8.15 (2H, s, Ar), 8.02 (1H, br s, NH), 2.22–2.29 (2H, m, CH), 1.55–1.70 (6H, m, CH), 1.26–1.31 (3H, m, CH), 0.87 (6H, s, 2CH₃), 0.82 (3H, t, 3J =6.8, CH₃). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 160.5, 154.0, 149.9, 135.6, 118.8, 88.5, 85.3, 83.6, 42.7, 35.5, 33.9, 31.9, 21.4, 18.9, 7.3. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 539 [M^+] (35). Found, %: C 40.25; H 4.40; N 2.71. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{I}_2\text{NO}_2$. Calculated, %: C 40.10; H 4.30; N 2.60.

Spiro[1,3-benzoxazine-2,1'-cyclooctan]-4(3H)-one (10): Yield 88%, white powder, mp 158–160°C (EtOH). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm (J , Hz): δ = 7.89 (1H, d, 3J =7.4, Ar); 7.61 (1H, br. s, NH); 7.42 (1H, t, 3J =7.5, Ar); 7.03 (1H, t, 3J =7.4, Ar); 6.89 (1H, d, 3J =8.1, Ar); 2.20–2.28 (2H, m, CH); 1.96–2.04 (2H, m, CH); 1.51–1.78 (10H, m, 5CH₂). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 161.2; 154.4; 137.0; 130.0; 119.0; 114.3; 92.1; 39.5; 28.2; 21.2; 20.1. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 245 [M^+] (10). Found, %: C 73.51; H 7.89; N 5.77. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Calculated, %: C 73.44; H 7.81; N 5.71.

Synthesis of 1'-propylspiro[1,3-benzoxazine-2,4'-piperidin]-4(3H)-one (11): A mixture of the salicylamide **1** (1.37 g, 0.01 mol), 1-propylpiperidin-4-one (1.69 g, 0.012 mol), and pyrrolidine (2.13 g, 0.03 mol) in

PhMe (45 ml) was refluxed for 16 h with continuous removal of water with a Dean–Stark trap. Then solvent was evaporated to dryness under reduced pressure, the solid residue was washed with 5% aqueous NaOH solution, water and filtered off. Yield 68%, white powder, mp 150–152°C (EtOH). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm (J , Hz): δ = 7.89 (1H, d, 3J =6.6, Ar); 7.67 (1H, br. s, NH); 7.43 (1H, t, 3J =7.1, Ar); 7.05 (1H, t, 3J =7.5, Ar); 6.94 (1H, d, 3J =8.2, Ar); 2.62–2.72 (2H, m, CH_2); 2.43–2.50 (2H, m, CH); 2.32–2.38 (2H, m, CH); 2.17–2.21 (2H, m, CH); 1.90–2.00 (2H, m, CH); 1.44–1.56 (2H, m, CH_2), 0.89 (3H, t, 3J =7.3, CH_3). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 161.1; 154.3; 137.0; 130.0; 119.0; 114.1; 89.1; 39.5; 38.2; 37.8; 28.6; 20.1. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 260 $[\text{M}]^+$ (2). Found, %: C 69.41; H 7.89; N 10.87. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Calculated, %: C 69.20; H 7.74; N 10.76.

Synthesis of compounds 12–17 (General method). The Vilsmeier–Haack reagent was prepared from POCl_3 (2.75 ml, 0.03 mol) and DMF (4.61 ml, 0.06 mol) with ice-cooling. Compound **6** (2.82 g, 0.01 mol) was added to the Vilsmeier–Haack reagent. The reaction mixture was heated and stirred on a water bath at 80°C for 1.5 h. Then the reaction mixture was cooled to 10°C and treated with an ice-cold 15% aqueous NaClO_4 solution (10 ml). The precipitate of the organic salt was filtered off, dried, and washed with PhMe. The organic salt was dissolved in hot DMF (5 ml). To the obtained solution, an aqueous 15% NaOH solution (1.5 ml) was added, and the mixture was stirred vigorously at 60–75°C for 5 min. The precipitated solid of compound **12** was filtered off. If no

solid precipitated, the solution was cooled to the room temperature and water was added. For compounds **8** and **9**, the reaction time was increased to 8 h. Compounds **7**, **11** were obtained at 100°C for 11 h.

N'-(7-Bromo-3-formyl-1,2-dihydrocyclopenta[b]chromen-9-yl)-N,N-dimethylimidoforamamide (12): Yield 67%, yellow powder, mp 173–175°C (EtOH). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm (J , Hz): δ = 10.21 (1H, s, CHO); 7.61 (1H, d, 4J =2.4, H-8 Ar); 7.38 (1H, s, CH); 7.37 (1H, dd, 3J =8.6, 4J =2.4, H-6 Ar); 6.95 (1H, d, 3J =8.6, H-5 Ar); 3.10 (3H, s, CH_3); 3.07 (3H, s, CH_3); 2.75–2.85 (2H, m, CH_2), 2.50–2.55 (2H, m, CH_2). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 186.6; 162.7; 153.8; 151.4; 145.5; 132.5; 126.5; 123.1; 116.8; 115.7; 113.4; 111.1; 39.5, 33.5, 23.2, 22.5. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 348 $[\text{M} (^{81}\text{Br})]^+$ (96), 346 $[\text{M} (^{79}\text{Br})]^+$ (94). Found, %: C 55.45; H 4.40; N 8.05. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_2$. Calculated, %: C 55.35; H 4.35; N 8.07.

N'-(5,7-Dibromo-2-tert-butyl-4-formyl-2,3-dihydro-1H-xanthen-9-yl)-N,N-dimethylimidoforamamide (13): Yield 57%, yellow powder, mp 184–186°C (EtOH). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 10.33 (1H, s, CHO); 7.57 (1H, s, Ar); 7.54 (1H, s, Ar); 7.37 (1H, s, CH); 3.10 (3H, s, CH_3); 3.07 (3H, s, CH_3); 2.75–2.84 (2H, m, CH_2); 1.87–1.93 (2H, m, CH_2); 1.77–1.80 (1H, m, CH); 0.94 (9H, s, *t*-Bu). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 187.2; 161.6; 153.6; 148.1; 144.4; 135.0; 125.7; 124.0; 115.5; 113.7; 112.0; 109.6; 41.5; 40.0; 34.0; 32.0; 27.2; 26.1; 22.4. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 496 $[\text{M}]^+$ (100). Found, %: C 51.02; H 8.01; N 5.77. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Calculated, %: C 50.83; H 4.87; N 5.65.

N'-(2-*tert*-Butyl-4-formyl-5,7-diiodo-2,3-dihydro-1*H*-xanthen-9-yl)-*N,N*-dimethylimidoforamide (14): Yield 48%, yellow powder, mp 165–168°C (EtOH). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 10.44 (1H, s, CHO), 7.98 (1H, s, Ar), 7.73 (1H, s, Ar), 7.34 (1H, s, CH), 3.12 (3H, s, CH_3); 3.08 (3H, s, CH_3); 2.77–2.85 (2H, m, CH_2); 1.87–1.95 (2H, m, CH_2); 1.77–1.80 (1H, m, CH); 0.95 (9H, s, *t*-Bu). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 187.5; 161.6; 153.4; 150.8; 146.0; 144.4; 132.5; 123.7; 113.4; 111.0; 86.5; 83.5; 41.6; 40.0; 34.0; 32.1; 27.2; 26.0; 22.5. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 590 $[\text{M}]^+$ (65). Found, %: C 42.90; H 4.15; N 4.85. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Calculated, %: C 42.73; H 4.10; N 4.75.

N'-[2-(1,1-Dimethylpropyl)-4-formyl-5,7-diiodo-2,3-dihydro-1*H*-xanthen-9-yl]-*N,N*-dimethylimidoforamide (15): Yield 60%, yellow powder, mp 155–158°C (EtOH). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 10.43 (1H, s, CHO), 7.96 (1H, s, Ar), 7.72 (1H, s, Ar), 7.33 (1H, s, CH), 3.11 (3H, s, CH_3); 3.07 (3H, s, CH_3); 2.73–2.84 (2H, m, CH_2); 1.85–1.93 (2H, m, CH_2); 1.75–1.80 (1H, m, CH); 1.32–1.40 (2H, m, CH_2); 0.84 (6H, s, 2Me), 0.79 (3H, t, $^3J=7.5$ Hz, Me). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 187.4; 161.5; 153.3; 150.7; 146.0; 144.3; 132.4; 123.6; 113.3; 111.0; 86.4; 83.4; 40.1; 39.2; 34.6; 34.3; 32.5; 25.7; 24.2; 23.9; 22.2. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 604 $[\text{M}]^+$ (95). Found, %: C 43.95; H 4.45; N 4.65. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Calculated, %: C 43.73; H 4.34; N 4.64.

N'-(6-Formyl-8,9,10,11-tetrahydro-7*H*-cycloocta[*b*]chromen-12-yl)-*N,N*-dimethylimidoforamide (16): Yield 47%, yellow powder, mp 113–116°C (EtOH). ^1H

NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm (J , Hz): δ = 10.25 (1H, s, CHO); 7.48 (1H, d, $^3J=7.0$, Ar); 7.35 (1H, s, CH); 7.27–7.32 (1H, m, Ar); 7.04–7.08 (2H, m, Ar); 3.10 (3H, s, CH_3); 3.07 (3H, s, CH_3); 2.60–2.63 (4H, m, 2CH_2); 1.73–1.85 (6H, m, 3CH_2). ^{13}C ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 187.4; 167.3; 153.1; 152.4; 150.3; 130.1; 124.3; 122.6; 120.8; 116.0; 115.0; 110.5; 40.1; 34.3; 28.0; 25.9; 25.3; 19.9; 19.7. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 310 $[\text{M}]^+$ (100). Found, %: C 73.72; H 7.27; N 9.17. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Calculated, %: C 73.52; H 7.14; N 9.09.

N'-(4-Formyl-2-propyl-2,3-dihydro-1*H*-chromeno[3,2-*c*]pyridin-10-yl)-*N,N*-dimethylimidoforamide (17): Yield 52%, yellow powder, mp 127–130°C (EtOH). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm (J , Hz): δ = 10.23 (1H, s, CHO); 7.44 (1H, d, $^3J=7.0$, Ar); 7.33 (1H, s, CH); 7.27–7.30 (1H, m, Ar); 7.02–7.06 (2H, m, Ar); 3.16–3.19 (1H, m, CH); 3.12 (3H, s, CH_3); 3.09 (3H, s, CH_3); 2.91–2.94 (1H, m, CH); 2.82–2.89 (1H, m, CH); 2.60–2.65 (1H, m, CH); 2.55–2.59 (2H, m, CH_2); 1.48–1.58 (2H, m, CH_2), 0.91 (3H, t, $^3J=7.5$, CH_3). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: δ = 185.2; 155.5; 153.5; 148.1; 144.2; 135.0; 125.5; 124.1; 115.3; 112.9; 112.1; 109.6; 45.5; 44.8; 43.8; 41.5; 40.0; 26.1; 22.4. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 325 $[\text{M}]^+$ (5). Found, %: C 70.28; H 7.20; N 13.06. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$. Calculated, %: C 70.13; H 7.12; N 12.91.

Synthesis of compounds 19–23 (General method). A mixture of the corresponding salicylamide **1**, **18** (0.01 mol), aliphatic ketone (0.012 mol), and *p*-TsOH· H_2O (0.03 mol) in benzene (45 ml) was refluxed for 16–18 h with continuous removal of water with

a Dean–Stark trap. Then solvent was evaporated to dryness under reduced pressure, the solid residue was washed with 5% aqueous NaOH solution, water, and filtered off.

2-Methyl-2-propyl-2,3-dihydro-4H-1,3-benzoxazin-4-one (19): Yield (85 %), mp 94–95°C. ^1H NMR spectrum ($\text{DMSO}-d_6$), δ , ppm (J , Hz): 8.62 (1H, s, NH); 7.73 (1H, d, $^3J=7.3$, H Ar); 7.46 (1H, t, $^3J=7.3$, H Ar); 7.04 (1H, t, $^3J=7.3$, H Ar); 6.93 (1H, d, $^3J=7.8$, H Ar); 1.71–1.73 (2H, m, CH_2); 1.46 (3H, s, CH_3); 1.36–1.38 (2H, m, CH_2); 0.83 (3H, t, $^3J=6.8$, CH_3). ^{13}C NMR spectrum ($\text{DMSO}-d_6$), δ , ppm: 161.1; 155.4; 134.4; 126.9; 117.2; 116.8; 89.1; 41.5; 25.4; 16.5; 13.9. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 205 $[\text{M}]^+$ (20), 121 (100). Found, %: C 70.22; H 7.37; N 6.82. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Calculated, %: C 70.33; H 7.26; N 6.69.

6,8-Diisopropyl-2-methyl-2-propyl-2,3-dihydro-4H-1,3-benzoxazin-4-one (20): Yield (70 %), mp 52–54°C. ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm (J , Hz): 8.15 (1H, s, NH); 7.67 (1H, s, H Ar); 7.25 (1H, s, H Ar); 3.25 (1H, sept, $^3J=6.9$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.94 (1H, sept, $^3J=6.9$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.91–1.93 (2H, m, CH_2); 1.63 (3H, s, CH_3); 1.56–1.58 (2H, m, CH_2); 1.28–1.30 (12H, m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.98 (3H, t, $J=6.8$, CH_3). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: 163.9; 151.2; 141.5; 136.3; 129.8; 122.1; 116.3; 88.7; 42.3; 33.6; 27.1; 25.5; 23.9; 22.6; 22.3; 16.9; 14.0. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 289 $[\text{M}]^+$ (9). Found, %: C 74.70; H 9.40; N 4.84. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2$. Calculated, %: C 74.66; H 9.26; N 4.95.

2,2-Dipropyl-2,3-dihydro-4H-1,3-benzoxazin-4-one (21): Yield (70 %), mp 63–65°C (mp 61–63°C [19]). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm (J , Hz): 8.61 (1H, s, NH); 7.94 (1H, d, $^3J=8.1$, H Ar); 7.41 (1H, t,

$^3J=7.3$, H Ar); 7.03 (1H, t, $^3J=7.3$, H Ar); 6.91 (1H, d, $^3J=8.1$, H Ar); 1.86–1.88 (4H, m, 2CH_2); 1.47–1.49 (4H, m, 2CH_2); 0.91 (6H, m, CH_3). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: 163.3; 156.0; 134.3; 127.3; 121.2; 116.7; 91.2; 40.2; 16.5; 13.9. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 233 $[\text{M}]^+$ (14), 190 (100). Found, %: C 72.07; H 8.21; N 6.00. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Calculated, %: C 72.01; H 8.34; N 6.15.

6,8-Diisopropyl-2,2-dipropyl-2,3-dihydro-4H-1,3-benzoxazin-4-one (22): Yield (72 %), mp 125–126°C. ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm (J , Hz): 7.74 (1H, s, NH); 7.63 (1H, s, H Ar); 7.22 (1H, s, H Ar); 3.22 (1H, sept, $^3J=6.9$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.89 (1H, sept, $^3J=6.9$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.80–1.89 (4H, m, CH_2); 1.47–1.49 (4H, m, CH_2); 1.25–1.27 (12H, m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 0.92 (6H, t, $J=6.8$, CH_3). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: 163.7; 151.2; 141.3; 136.1; 129.7; 122.1; 116.2; 90.7; 40.1; 33.6; 26.9; 24.0; 22.5; 16.7; 14.1. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 317 $[\text{M}]^+$ (1). Found, %: C 75.67; H 9.84; N 4.41. $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}_2$. Calculated, %: C 75.78; H 9.96; N 4.25.

2,2-Diethyl-6,8-diisopropyl-2,3-dihydro-4H-1,3-benzoxazin-4-one (23): Yield (82 %), mp 80–82°C. ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm (J , Hz): 7.63 (1H, s, NH); 7.56 (1H, s, H Ar); 7.22 (1H, s, H Ar); 3.24 (1H, sept, $^3J=6.9$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.89 (1H, sept, $^3J=6.9$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.90–1.95 (4H, m, CH_2); 1.23–1.26 (12H, m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.00 (6H, t, $J=6.8$, CH_3). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: 163.8; 151.2; 141.5; 136.2; 129.8; 122.1; 116.2; 91.3; 33.6; 30.3; 26.9; 24.0; 22.6; 7.7. Mass spectrum, m/z (I_{rel} , %): 289 $[\text{M}]^+$ (33), 260 (100). Found, %: C 74.70; H 9.40; N 4.84. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2$. Calculat-

ed, %: C 74.78; H 9.26; N 4.95.

Conclusion. In this work, we presented an effective method for the synthesis of formyl derivatives of xanthenes based on readily available salicylamide. It was found that (spiro[1,3-benzoxazine-2,1'-cyclobutan]-4(3H)-one) does not rearrange even under prolonged heating due to the spirocycle strain. The presence of bromine or iodine atoms at positions C-6 and C-8 of the aromatic cycle of 1,3-benzoxazines makes the reaction more difficult, which requires more harsh synthesis conditions.

ПЕРЕГРУПУВАННЯ ЗАМІЩЕНИХ 1,3-БЕНЗОКСАЗИНІВ В СПОЛУКИ КСАНТЕНОВОГО ТИПУ

Олег К. Фарат, Катерина В. Залізна, Світлана А. Варениченко*, Віктор І. Марков

Український державний хіміко-технологічний університет, 49005, Дніпро, Україна

*e-mail: svetlanavarenichenko@gmail.com

Вивчено закономірності перегрупування нових похідних 1,3-бензоксазинів, які отримано конденсацією заміщених саліциламідів з циклічними кетонами, під дією реагенту Вільсмайєра-Хаака. Вплив кутового напруження у 4х членному спіроциклі перешкоджає перегрупуванню спіро[1,3-бензоксазин-2,1'-циклобутан]-4(3H)-ону під дією формілюючого агента. Похідні 1,3-бензоксазинів з розмірами циклів від 5-ти до 8-и членних під дією формілюючого агента утворюють формілопохідні ксантенів, у яких швидкість реакції залежить від наявності електронегативних замісників у положеннях С-6 і С-8 ароматичного циклу, а також у спіроциклі.

К л ю ч о в і с л о в а: перегрупування, реагент Вільсмайєра-Хаака, конденсація, 1,3-бензоксазини, формілопохідні ксантенів.

ПЕРЕГРУППИРОВКА ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-БЕНЗОКСАЗИНОВ В СОЕДИНЕНИЯ КСАНТЕНОВОГО ТИПА

Олег К. Фарат, Екатерина В. Зализная, Светлана А. Варениченко*, Виктор И. Марков

Украинский государственный химико-технологический университет, 49005, Днепр, Украина

*e-mail: svetlanavarenichenko@gmail.com

Изучены закономерности перегруппировки новых производных 1,3-бензоксазинов, которые получены конденсацией замещенных салциламидов с циклическими кетонами, под действием Вильсмайера-Хаака. Влияние углового напряжения в 4х членном спироцикле препятствует перегруппировке Spiro[1,3-бензоксазин-2,1'-циклобутан]-4(3H)-она под действием формилирующего агента. Производные 1,3-бензоксазинов с размерами циклов от 5-ти до 8-и членных под действием формилирующего агента образуют формилпроизводные ксантенов, в которых скорость реакции зависит от наличия электроотрицательных заместителей в положениях С-6 и С-8 ароматического цикла, а также в спироцикле.

К л ю ч е в ы е с л о в а: перегруппировка, реагент Вильсмайєра-Хаака, конденсація, 1,3-бензоксазини, формилпроизводные ксантенов.

REFERENCES

1. Markov V.I., Farat O.K., Varenichenko S.A., Velikaya E.V. Rearrangement of 5',6',7',8'-tetrahydro-1'H-spiro(cyclohexane-1,2'-quinazolin)-4'(3'H)-

- one during Vilsmeier reaction. *Mendeleev Communication*, 2012, **2**: 101.
2. Varenichenko S. A., Farat O. K., Markov V. I. Reactivity of substituted 2-spiropyrimidin-4-ones under Vilsmeier-Haack conditions. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2015, **11**: 1602.
3. Markov V.I., Farat O.K., Varenichenko S.A., Velikaya E.V., Zubatyuk R.I., Shishkin O.V. Synthesis and formylation of substituted 2-spiropyrimidin-4-ones and related compounds. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2013, **49**: 1158.
4. Farat O. K., Markov V. I., Varenichenko S. A., Dotsenko V. V., Mazepa A.V. The Vilsmeier-Haack formylation of 2,3-dihydro-4H-1,3-benzoxazin-4-ones and isomeric 1,2-dihydro-4H-3,1-benzoxazin-4-ones: an effective approach to functionalized 2H-/4H-Chromenes and Tetrahydroacridines. *Tetrahedron*, 2015, **71**: 5554.
5. Farat O. K., Ananyev I. V., Varenichenko S. A., Zalznaya E.V., Markov V. I. A facile approach for the synthesis of novel xanthene derivatives with Vilsmeier-Haack reagent. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2019, **55 (1)**: 38.
6. Farat O.K., Ananyev I.V., Varenichenko S.A., Tatarets A.L., Markov V.I. Vilsmeier-Haack reagent: An efficient reagent for the transformation of substituted 1,3-naphthoxazines into xanthene-type dyes. *Tetrahedron*, 2019, **75 (19)**: 2832.
7. Farat O.K., Farat S.A., Ananyev I.V., Okovytyy S.I., Tatarets A.L., Markov V.I. Novel xanthene push-pull chromophores and luminophores: Synthesis and study of their spectral properties. *Tetrahedron*, 2017, **73**: 7159.
8. Farat O.K., Farat S.A., Tatarets A.L., Mazepa A.V., Markov V.I. Synthesis and spectral properties of new xanthene chromophores. *J. Mol. Struct.*, 2019, **1176**: 567.
9. Varenichenko S.A., Farat O.K., A. V. Mazepa A.V., Markov V.I. Synthesis of new schiff bases based on formyl derivatives of xanthenes *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, **5**: 22.
10. Zhao Y.-H., Li Y., Long Y., Zhou Z., Tang Z., Deng K., Zhang S. Highly selective fluorescence turn-on determination of fluoride ions via chromogenic aggregation of a silyloxy-functionalized salicylaldehyde azine. *Tetrahedron Lett.*, 2017, **58**: 1351.
11. Ziolk M., Filipczak K., Maciejewski A. Spectroscopic and photophysical properties of salicylaldehyde azine (SAA) as a photochromic Schiff base suitable for heterogeneous studies. *Chem. Phys. Lett.* 2008, **464**: 181.
12. Ankita R., Sudipto D., Shibashis H., Partha R. Development of a new chemosensor for Al^{3+} ion: Tuning of properties. *J. Lumin.* 2017, **192**: 504.
13. Zahorulko S.P., Varenichenko S.A., Farat O.K., Markova I.V., Markov V.I. Investigation of Antimicrobial Activity of 1,3-benzoxazine Derivatives. *Biopolymers and Cell*, 2019, **35 (5)**: 349.
14. Kondo K., Seki M., Kuroda T., Yamana T., Iwasaki T. 2-Substituted 2,3-dihydro-4H-1,3-benzoxazin-4-ones: Novel auxiliaries for stereoselective synthesis of 1- β -methylcarbapenems *J. Org. Chem.* 1997, **62**: 2877.
15. Jones G., Stanforth S. P. Vilsmeier-Haack reaction. *Org. React.* 2000, **56**: 355.
16. Su W., Weng Y., Jiang L., Yang Y.,

- Zhao L., Chen Z., Li Z., Li Recent progress in the use of Vilsmeier-type reagents. *J. Org. Prep. Proced. Int.* 2010, **42**: 503.
17. Jones G., Stanforth S. P. Vilsmeier-Haack reaction *Org. React.* 1997, **49**: 1.
18. Sahyun, M., Faust J. A. Derivatives of salicylamide. *J. Am. Pharm. Assoc.*, 1956, **45 (8)**: 514.
19. Iwasaki Tameo, Kondo Kazuhiko, Ohmizu Hiroshi, DE, 0635488A2, 23.06.94.

Received 31.01.2020