НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ім. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

# УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 86
березень
2020

Науковий журнал | Заснований в січні 1925 року | Виходить 6 разів на рік

**Зміст**

**Неорганічна хімія**

СЕЛІН Р., ЧЕРНІЙ В., МОХІР А. Синтез модифікованих флуоресцеїнів для використання у клік-реакціях…….. 3

СМОЛА С.С., СНУРНІКОВА О.В., АЛЕКСЄЄВА О.О., КІРІЧЕНКО Т.І., РУСАКОВА Н.В. Особливості структури та спектрально-люмінісцентні властивості карбоксіметоксі заміщених калекс [4] аренів та їх комплекси з лантанідами…….. 9

ЧУДІНОВИЧ О.В., ЖДАНЮК Н.В. Взаємодія оксидів лантану та лютецію при температурі 1500-1600 °С……... 19

ЧЕБОТАРЬОВ О.М., БАРБАЛАТ Д.О., ЖЕРЕБКО М.В., СНІГУР Д.В. Комплексоутворення молібдену (VI) з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілхроменілієм та його галоген-похідними в розчинах…….. 26

**Фізична хімія**

КОРНІЄНКО О.А., БИКОВ О.І.,. САМЕЛЮК А.В, ЮРЧЕНКО Ю.В. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$ при температурі 1250 °С …… 35

**Органічна хімія**

ЛИТВИН В.А. Синтетичні фульвокислоти з оплодня гранату…… 48

**Содержание**

**Неорганическая химия**

СЕЛИН Р., ЧЕРНИЙ В., МОХИР А. Синтез модифицированных флуоресцеинов для использования в клик-рекациях…… 3

СМОЛА С.С., СНУРНИКОВА А.В., АЛЕКСЕЕВА А.А., КИРИЧЕНКО Т.І., РУСАКОВА Н.В. Особенности структуры и спектрально-люминисцентные свойства карбоксиметокси замещенных калекс [4] аренов и их комплексы с лантанидами…… 9

© Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 2019

ЧУДИНОВИЧ О.В., ЖДАНЮК Н.В. Взаимодействие оксидов лантана и лютеция при температуре 1500–1600 °С…… 19
ЧЕБОТАРЕВ А.Н., БАРБАЛАТ Д.А., ЖЕРЕБКО М.В., СНЕГИРЬ Д.В. Комплексообразования молибдена (VI) с 6,7 дигидрокси-4-метил-2-фенилхроменилием и его галоген-производных в растворах…… 26

**Физическая химия**

КОРНИЕНКО О.А., БЫКОВ А.И., САМЕЛЮК А.В., ЮРЧЕНКО Ю.В. Изотермического сечение диаграммы состояния системы $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$ при температуре 1250 °С…… 35

**Органическая химия**

ЛИТВИН В.А. Синтетические фульвокислоты с околоплодника граната…… 48

**Contents**

**Inorganic chemistry**

SELIN R., CHERNII V., MOKHIR A. Synthesis of modyfied fluoresceine for click reactions…….. 3
SMOLA S.S., SNURNIKOVA O.V., ALEKSEEVA E.A., KIRICHENKO T.I., RUSAKOVA N.V. Peculiarities of structure and spectral-luminescent properties of carboxymethoxy-substituted calix[4]arenes and their complexes with lanthanides…… 9
CHUDINOVYCH O.V., ZHDANYUK N.V. Interaction of lanthane and lutetium at temperature 1500–1600°C…… 19
CHEBOTAREV A.N., BARBALAT D.O., ZHEREBKO M.V., GUZENKO E.M., SNIGUR D.V. Complexation of molibdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium and its halogen derivatives in solutions…… 26

**Physical chemistry**

KORNIENKO O.A., BYKOV O.I., SAMELIUK A.V., YURCHENKO YU.V. Phase relation studies in the $CeO_2$-$La_2O_3$-$Eu_2O_3$ system at 1250 °C…… 35

**Organic chemistry**

LITVIN V.A. Synthetic fulvic acids from pomegranate peel…… 48

UDC 544.6.018. doi: 10.33609/0041-6045.86.3.2020.3-8

**R. Selin, V. Chernii, A. Mokhir**

## SYNTHESIS OF MODYFIED FLUORESCEINE FOR CLICK REACTIONS

[1]*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS,32/34 Palladina prosp. Kyiv, 03142 Ukraine.*
[2]*SC Princeton Biomolecular Research Labs, Saperne Pole St., 26A, 01042 Kyiv, Ukraine.*
[3]*Friedrich-Alexander-University of Erlangen-Nürnberg, Dapartment of Chemistry and Pharmacy, Organic Chemistry Chair II, Henkestr. 42, 91054 Erlangen, Germany.*
[*]*e-mail: selin.roman.oleksandrovich@gmail.com*

The methodology of the synthesis of the modified fluoresceins for the click reactions was developed. Proposed synthetic protocol allows to increase the yield of the final and intermediate compounds and to optimized the procedure of their isolation and purification.

K e y w o r d s: modified fluorescein, fluorescein, click reaction.

*INTRODUCTION*. Reactions of azide-alkilic cycloaddition are well known since 1893. However, after discovering cupper-promoted azid-alkilic cycloaddition [1, 2] this type of reactions gained new life. Due to the high yields, mild reaction temperatures, selectivity of the process and variability of suitable solvents this type of reaction became integral part of click-chemistry.

At the same time, with the elaboration of click chemistry, the techniques of labelling biological objects, particularly by fluorescent dyes, were widely developed. The use of fluorescent labels provides the ability to visually monitor the process streamlines hardware load and reduces research time [4]. Also, unlike most radioisotope probes, the vast majority of fluorescent dyes retain their properties over time. These factors have made fluorescence labeling one of the most widely used analytical methods in biochemistry, biology and medicine.

Besides the use for synthesis of the new biologically active compounds [5], azide-alkyne cyclic coupling reaction due to its mild conditions allows the modification of macromolecules *in vivo*. For example, cupper-free click labeling and chondrocyte tracking *in vivo* is reported in [6].

Fluorescein is among the fluorophores mostly used for labelling of biomolecules due to its high quantum yields and good stability in biological media [7]. However, despite of commercial availability of

© R. Selin, V. Chernii, A. Mokhir

fluorescein derivatives functionalized for use in click reactions, methods for their synthesis are virtually absent in the literature.

Therefore, we have developed a reliable and effective methodic for the synthesis of functionalized fluoresceines for the use in the click reactions.

*EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS*. Synthesis of diacetyl N-(4-azidobutyl)-fluoresceine-5(6)-carboxamide (6) was performed in six stages, starting form resorcinol and trimellitic acid anhydride. The diacetylated analogue was synthesized for the click modifications in the "soft" conditions, since N-(4-azidobutyl)-fluorescein-5(6)-carboxamide (5) is poorly soluble in the classic organic solvents.

5(6)-carboxyfluorescein (**1**) was obtained by the reaction of resorcinol and trimellitic anhydride in methane sulfonic acid at 110° C. During the reaction equimolar mixture of $5^{th}$ and $6^{th}$ isomers is forming. Precipitation from water and crystallization from the different solvents gave insufficient result in separation of these two isomers. Cause it similar spectral properties, it was decided to work with the equimolar mixture of two isomers.

Diacetyl 5(6)-carboxyfluoresceine (**2**) was obtained by the refluxing of fluorescein (**1**) with acetic anhydride in pyridine (Fig. 1).

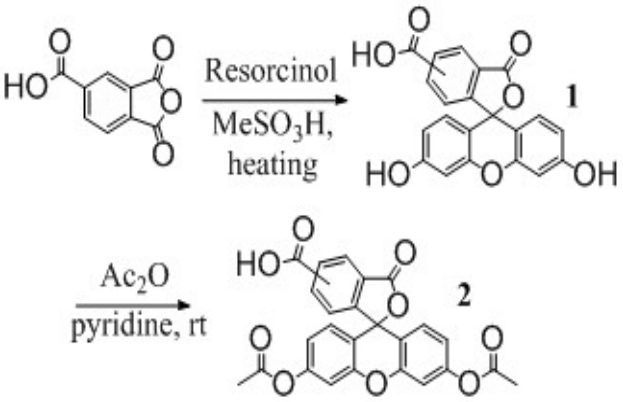



Fig. 1: Synthesis of diacetyl 5(6)-carboxyfluorescein (**2**)

Synthesis of the azides was performed without excess of light and during purification temperature maintained below $35^0$. All azides were used in the next step with an excess and without purification. 1,4-diazidobutane (**3**) was obtained by the standard reaction of 1,4-dibromobutane with an excess of sodium azide in dry dimethylformamide. Reaction was controlled by gas chromatography. After reaction was complete, reaction mixture was diluted with water and extracted with diethyl ether. Organic fraction was evaporated under vacuum without heating and diluted with tetrahydrofuran. Solution of 1,4-diazidobutane (**3**) was used in the next step without purification.

1-amino-4-azidobutane (**4**) was obtained by the reduction of azide group of 1,4-diazidobutane (**3**) with triphenylphosphine. Triphenylphosphine was added portion wise upon cooling. An excess of 1,4-diazidobutane (**3**) was used in order to prevent formation of 1,4-diaminobutane. Reaction was controlled by gas chromatography (Fig. 2).

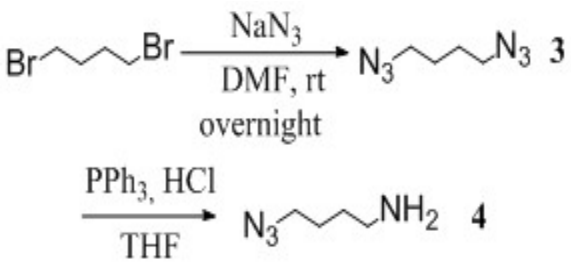



Fig. 2: Synthesis of 1-amino-4-azidobutane (**4**)

N-(4-azidobutyl)-fluoresceine-5(6)-carboxamide (**5**) was obtained by the reaction of the daicetyl 5(6)-carboxyfluoresceine (**2**) with 1,1′-carbonyldiimidazole (CDI) and an excess of 1-amino-4-azidobutane (4). The partial hydrolysis of acetyl group during the synthesis was noticed. Hydrolysis of acetyl groups with an excess of ammonia water solution was performed in order to simplify the purification.

Diacetyl N-(4-azidobutyl)-fluoresceine-5(6)-carboxamide (**6**) was obtained by the refluxing of fluorescein (**5**) with acetic anhydride in pyridine. (Fig. 3).

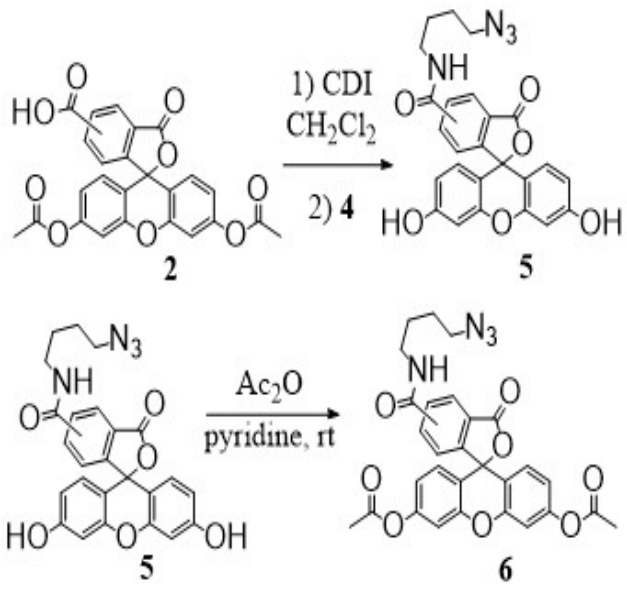



Fig. 3: Synthesis of diacetyl N-(4-azidobutyl)-fluorescein-5(6)-carboxamide (**6**)

Same synthesis could be performed without protection with acetyl group. However, it's easier to work with acetylated fluorescein derivative.

We prefer to use acetylated fluorescein because it is nicely soluble in classic organic solvents, this simplifies further handling with labeled compounds. Acetyl group could be easily hydrolyzed by using of classic methods.

For the fluorescein (**5**) UV-Vis and fluorescence spectra were registered. Its absorbance maximum wavelength is located at 494 nm and fluorescence maximum is located at 520 nm (Fig. 4), that is similar to corresponding maxima of non-functionalized uranin (500 nm and 521 nm correspondingly [8]).

*5(6)-carboxyfluorescein* (**1**): trimellitic acid anhydride (10 g, 52.0 mmol) was dissolved in methane sulfonic acid (50 ml) and resorcinol (12 g, 109.3 mmol, 2.1 eq) was added. The reaction mixture was stirred at 110 °C for two hours. At the end of the reaction, the reaction mixture was cooled and poured into water, the precipitate was filtered, crystallized from water and dried in air at 100 °C to obtain 5(6)-carboxyfluorescein (16.4 g, 44 mmol, 84%), which was used without purification in the next step.

*Diacetyl 5(6)-carboxyfluorescein* (**2**): 5 (6)-carboxyfluorescein (10 g, 26.6 mmol) was dissolved in 50 ml of dry pyridine and acetic anhydride (10 ml, 106.21 mmol, 4 equiv.) was added drop wise at room temperature and reaction mixture was stirred at room temperature overnight. At the end of the reaction, the mixture was evaporated, dissolved in ethyl acetate (100 mL) and washed with 1M HCl (3×50 mL), water (100 mL) and Brine (100 mL) solution, dried over sodium sulfate and evaporated to dry in vacuo to give diacetyl 5(6)-carboxyfluorescein (12.2 g, 26.6 mmol, 100%). $^1$H NMR (400 MHz, DMSO-$d_6$) δ: 8.47 (dd, $J$ = 1.5, 0.8 Hz, 1H), 8.33 (dd, $J$ = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 8.28

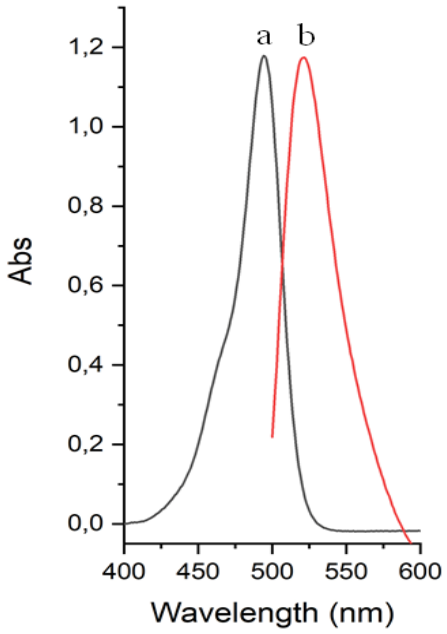



Fig. 4: Normalized UV-Vis (a) and fluorescence spectra (b) of N-(4-azidobutyl)-fluorescein-5 (6)-carboxamide (**5**)

(dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 1H), 8.15 (dd, *J* = 8.0, 0.8 Hz, 1H), 7.81 (dd, *J* = 1.3, 0.8 Hz, 1H), 7.48 (dd, *J* = 8.1, 0.7 Hz, 1H), 7.28 - 7.20 (m, 3H), 6.98-6.86 (m, 7H), 2.29 (s, 12H).

*1,4-diazidobutane* (3): 1,4-dibromobutane (20 ml, 167.5 mmol) was dissolved in dry dimethylformamide (100 ml) and sodium azide (43.54 g, 669.9 mmol, 4 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred overnight at 55 °C (control by gas chromatography), cooled to room temperature, poured into 300 ml of water and extracted with diethyl ether. The organic extract was evaporated without heating on a vacuum pump to obtain quantitatively 1,4-diazidobutane. The reaction was carried out in the cold season with minimal access of light. Solvent was not evaporated to dry. The reaction mixture was used in the next step without purification. Quantitative yield. $^1$H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 3.32 (td, *J* = 5.1, 3.9, 2.2 Hz, 4H), 1.73 – 1.62 (m, 4H).

*1-amino-4-azidobutane* (**4**): Freshly prepared 1,4-diazidobutane (167.5 mmol) was dissolved in tetrahydrofuran (200 ml), the reaction mixture was cooled in an ice bath and triphenylphosphine (13.2 g, 50.25 mmol, 0.3 eq.) was added in small portions with control of gas evolution. Upon completion of the addition, the reaction mixture was gradually brought to room temperature and stirred overnight. Product formation was monitored by gas chromatography. At the end of the reaction, the reaction mixture was diluted with 200 ml of 2N HCl and tetrahydrofuran was evaporated under vacuum The aqueous fraction was extracted with dichloromethane (3 × 100 ml) basified with 25% aqueous NaOH and extracted with diethyl ether (3 × 100 ml), dried over sodium sulfate and evaporated without heating on a vacuum pump. After evaporation, 1-amino-4-azidobutane is diluted with dry tetrahydrofuran to obtain a 25% solution which was used without purification in the next step. Quantitative yield. $^1$H NMR (400 MHz, DMSO-$d_6$) δ 3.30 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.79 (bs, 2H), 2.54 (m, 2H), 1.60 – 1.44 (m, 2H), 1.49 – 1.29 (m, 2H).

*N-(4-azidobutyl)-fluorescein-5(6)-carboxamide* (**5**): Diacetyl 5(6)-carboxyfluorescein (5 g, 10.86 mmol) was dissolved in dry tetrahydrofuran (50 ml) and 1,1′-carbonyldiimidazole (CDI) (1.93 g, 11.94) was added portion wise. (1.93 g, 11.94 mmol, 1.1 equiv.). The reaction mixture was stirred at room temperature overnight and a solution of 1-amino-4-azidobutane (4.95 g, 43.44 mmol, 4 equiv.) in tetrahydrofuran (20 ml) was added at once

with vigorous stirring. The reaction mixture was stirred for 2 hours, evaporated to dry and diluted with 50 ml 1N HCl. The aqueous fraction was extracted with dichloromethane (3 × 25 ml) and the organic fraction was basified with 25% ammonia solution upon vigorous stirring. After a few minutes, the reaction mixture was neutralized with concentrated hydrochloric acid, the precipitate was filtered and dried on a vacuum pump to obtain N-(4-azidobutyl)-fluorescein-5(6)-carboxamide (4.25 g, 9.01 mmol, 83%). $^1$H NMR (400 MHz, DMSO-$d_6$) δ 10.13 (bs, 2H), 8.87 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H), 8.49 – 8.44 (m, 1H), 8.25 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.38 (dd, *J* = 8.0, 0.7 Hz, 1H), 6.72 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 6.63 – 6.52 (m, 4H), 3.44 – 3.30 (m, 4H), 1.62 (h, *J* = 3.6 Hz, 4H).

*Diacetyl N-(4-azidobutyl)-fluorescein-5(6)-carboxamide* (**6**): N-(4-azidobutyl)-fluorescein-5(6)-carboxamide (4.25 g, 9.01 mmol) was dissolved in 50 ml dry pyridine and acetic anhydride (3.4 ml, 36.04 mmol, 4 equiv.) was added drop wise and reaction mixture was stirred at room temperature overnight. At the end of the reaction, the mixture was evaporated, dissolved in ethyl acetate and washed with 1M HCl (20 mL), water and Brine solution, dried over sodium sulfate and evaporated to dryness in vacuo to give diacetyl N-(4-azidobutyl)-fluorescein-5(6)-carboxamide (4.96 g, 9.01 mmol, 100%).$^1$H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): δ 8.33 (dd, *J* = 1.6, 0.8 Hz, 1H), 8.14 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.22 (dd, *J* = 8.0, 0.7 Hz, 1H), 7.05 (dd, *J* = 2.1, 0.5 Hz, 2H), 6.79 – 6.68 (m, 4H), 3.48 (q, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.28 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.25 (s, 6H), 1.80 – 1.55 (m, 4H).

*CONCLUSIONS*. Functionalized fluoresceines modified for click reactions were synthesized by the developed reliable protocol. Both 5$^{th}$ and 6$^{th}$ fluorescein isomers are applicable for the click reactions, dependently from the required reaction conditions. Final diacetyl N-(4-azidobutyl)-fluorescein-5(6)-carboxamide (**6**) was obtained in 6 steps synthesis with total yield more than 70%. After click reaction acetyl groups of this dye could be easily hydrolyzed by classic methods.

ACKNOWLEDGEMENT

The project leading to these results has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under the Marie Sklodowska-Qurie grant agreement No 778245.

СИНТЕЗ МОДИФІКОВАНИХ ФЛУОРЕСЦЕЇНІВ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ У КЛІК-РЕАКЦІЯХ

Селін Р.[1,2], Черній В.[1], Мохір А.[3]

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

[2]*Прінстонські лабораторії біомолекулярних досліджень, Україна, вул. Мурманська, 1, Київ, 02094, Україна.*

[3]*Університет Фрідріха-Олександра в Ерлангені-Нюрнберзі, факультет хімії і фармацевтики, кафедра органічної хімії II, Хенкештрассе 42, 91054 Ерланген, Німеччина.*

[*]*e-mail:* selin.roman.oleksandrovich@gmail.com

Розроблено методологію синтезу модифікованих азидною групою флуоресцеїнів для використання у клік-реакціях. Були покра-

щені виходи описаних стадій синтезу та оптимізовано способи виділення та очищення кінцевих та проміжних сполук.

К л ю ч о в і  с л о в а: флуоресцеїн, азидзаміщені флуоресцеїни, клік реакції.

СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЛУОРЕСЦЕИНОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КЛИК-РЕКАЦИЯХ.

Селин Р.[1,2], Черний В.[1], Мохир А.[3]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина.*
[2]*Принстонские лаборатории биомолекулярных исследований, Украина, ул. Мурманская, 1, Киев, 02094, Украина.*
[3]*Университет Фридриха Александра в Эрлангене-Нюрнберге, факультет химии и фармацевтики, кафедра органической химии II, Хенкештрассе 42, 91054 Эрланген, Германия.*
[*]*e-mail:* selin.roman.oleksandrovich@gmail.com

Розработано методологию синтеза модифицированых флуоресцеинов для использования в клик-реакциях. Были улучшены выходы описанных стадий синтеза и оптимизированы способы выделения и очистки конечных и промежуточных соединений.

К л ю ч е в ы е  с л о в а: флуоресцеин, азидзамещенный флуоресцеин, клик реакция.

REFERENCES

1. Rostovtsev, V.V.; Green, L.G.; Fokin, V.V.; Sharpless, K. B. *Angew Chem Int Ed.*. **2002**, 41 (14): 2596–2599.

2. Tornoe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M., *J. Org. Chem*., **2002**, 67 (9): 3057–3064.

3. Jan-Philip Meyer; Pierre Adumeau; Jason S. Lewis; Brian M. Zeglis. *Bioconjugate Chem*, **2016,** 27, 12, 2791-2807.

4. M. Sameiro T. Gonçalves; *Chem. Rev*. **2009**, *109*, 190–212.

5. Prakasam T.; Dariusz M.; Krzysztof J., *Chem. Rev*, **2013** 113, 7, 4905-4979.

6. Lee, S., Koo, H., Na, J. H., et all. *ACS Nano*, **2014**, 8(3), 2048–2063.

7. Lavis, L. D. *Biochemistry*, **2017** *56(39),* 5165–5170.

8. D, M. Guthals, J. W. Nibler, *Opt. Commun*. **1979**, 29(3), 322.

Надійшла 28.01.2020

UDC 547.639:541.49:546.650:535.37 doi: 10.33609/0041-6045.86.3.2020.9-18

**S. S. Smola, O. V. Snurnikova, E. A. Alekseeva, T. I. Kirichenko, N. V. Rusakova***

# PECULIARITIES OF STRUCTURE AND SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF CARBOXYMETHOXY-SUBSTITUTED CALIX[4]ARENES AND THEIR COMPLEXES WITH LANTHANIDES

*A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine; 86 Lyustdorfskaya doroga, Odessa, 65080, Ukraine*
**e-mail: natavrusakova@gmail.com*

Spectral-luminescent properties of a variety of carboxymethoxy-substituted *p-tert*-butylcalix[4]arenes and their complexes with lanthanides (Nd, Er, Yb) that exhibit the 4f-luminescence in the IR-spectrum region have been investigated. The effect of substitution of hydrogen phenolic atoms by carboxymethoxy groups on the stability and spectral-luminescent characteristics of both the ligands and lanthanide complexes was analyzed.

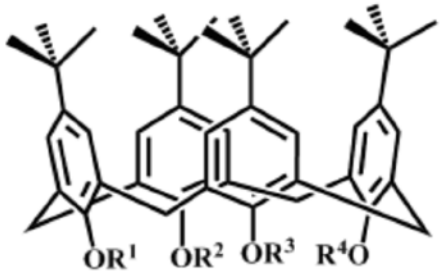
K e y w o r d s: calix[4]arenes, lanthanide-containing complexes, NIR-luminescence.

*INTRODUCTION*. Having a spatially-organized cavity and specific physicochemical properties, calix[4]arenes are compounds, which are increasingly used in guest-host chemistry [1]. The structure of the spatially organized calix[4]arene molecules delineates a hydrophilic (rims) and a hydrophobic (cavity) fragments, and the size and spatial proximity of the functional groups impart a number of significant features to their chemical behavior. The most accessible method for modifying the lower rim is the replacement of the hydrogen atom of the phenol groups, for example, with different numbers of alkylcarboxyl substituents. It is known that the introduction of four carboxyl fragments along the lower rim of the calix [4] arene promotes the formation of more stable lanthanide-containing complexes in comparison with *p-tert*-butylcalix[4]arene [TBC] [2]. However, until now, the study of the effect of sequential introduction of alkylcarboxyl substituents and, consequently, the structure of symmetrically and asymmetrically substituted calix[4]arenes on the physicochemical, in particular, spectral-luminescent properties of ligands and complexes with lanthanides has not been conducted.

The aim of this work was to establish the relationship between the structure of the series of carboxymethoxy-containing calix[4]arenes ($L^1H_4$—$L^4H_4$) and acid-base, complex-forming, spectral-luminescent properties of ligands themselves, as well as their lanthanide-containing complexes.

© S. S. Smola, O. V. Snurnikova, E. A. Alekseeva, T. I. Kirichenko, N. V. Rusakova, 2020

The analysis of symmetric ($L^2H_4$, $L^4H_4$) and asymmetric ($L^1H_4$, $L^3H_4$) ligands was made and the number of solvent molecules located in the inner coordination sphere of the complexes was calculated.




$L^1H_4$: $R^1 = CH_2COOH$; $R^2 = R^3 = R^4 = H$
$L^2H_4$: $R^1 = R^4 = CH_2COOH$; $R^2 = R^3 = H$
$L^3H_4$: $R^1 = R^2 = R^3 = CH_2COOH$; $R^4 = H$
$L^4H_4$: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CH_2COOH$
TBC: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$

Fig.1. Structure of carboxymethoxy-containing calix[4]arenes $L^1H_4$-$L^4H_4$

*EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS.* Ligands $L^1H_4$-$L^4H_4$ and the corresponding lanthanide-containing complexes were synthesized according to the methods described in [2, 3]. Complexes were isolated in solid state and identified by means of elemental analysis, mass spectrometry, IR, 1H NMR spectroscopy (Table S1-S2).

pH-Potentiometric titration was carried out on an ionomer EV-74. The glass electrode SL-43-07 (calibrated with standard buffer solutions) and silver chloride reference electrode were used.

Absorption spectra in the UV and visible regions were recorded on a Specord M-40 UV / VIS spectrophotometer in quartz cuvettes 1-10 mm thick, and in the IR region (4000-400 $cm^{-1}$) on a Shimadzu FT-IR 8400S spectrophotometer (in KBr pellets and in $CHCl_3$).

Fluorescence excitation end emission spectra, as well as phosphorescence and 4f-luminescence were recorded on a Fluorolog FL 3-22 spectrophotometer (Horiba Jobin Yvon, Xe-450 W ozone-free lamp) equipped with a photomultiplier R928P (Hamamatsu, Japan) for the visible spectrum region and a liquid nitrogen cooled InGaAs photoresistor (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc.) for the NIR area.

Values of the singlet ($E_S$) and triplet levels ($E_T$) of the derivatives of calyx[4]arenes and lutetium-containing complexes were determined by known procedure [4] at 77K using phosphorescence spectra obtained with different time delays after the excitation pulse.

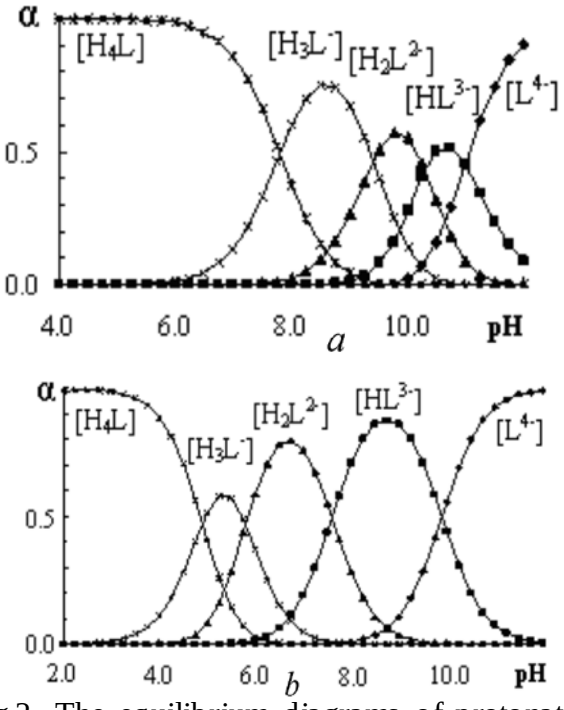



Fig.2. The equilibrium diagrams of protonated ligand forms in water-methanol solutions as a function of pH at 298 K and μ= 0.15 M: a - $L^1H_4$; b - $L^3H_4$

T a b l e 1

**Acid-base dissociation constants of *p-tert*-butyl-calix[4]arenes**

| Compound | $pK_1$ | $pK_2$ | $pK_3$ | $pK_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $L^1H_4$ | 7.8 | 9.4 | 10.3 | >11 |
| $L^2H_4$ | 4.3 | 6.8 | 9.6 | >11 |
| $L^3H_4$ | 4.9 | 5.8 | 7.6 | 9.9 |
| $L^4H_4$ | 3.9 | 5.6 | 7.3 | 8.5 |
| TBC [7] | 9.2 | 11.5 | >14 | - |

The integral fluorescence intensity ($I_{fl}$) was measured based on the area under the band contour. The values of the relative quantum yield of 4f-luminescence (φ) of lanthanide ions (measurement error ± 20%) in the complexes were calculated by the methods described in [5, 6].

It is known that one of the characteristic features of calix[4]arenes is the ability to form intramolecular hydrogen bonds, which significantly affect conformational, acid-base, spectral, and complexing properties [7]. The consecutive replacement of OH groups leads to disruption of these bonds, therefore, affects all the above properties, and primarily the dissociation constants of the test compounds (Table 1).

The values of the first dissociation constant of $L^1H_4$ and *p-tert*-butyl-calix[4]arene (TBC) were fairly close, while $pK_1$ value for $L^2H_4$ is lower than for $L^1H_4$ by 3.5. This fact confirms, according to [7], the formation of a cycle of hydrogen bonds involving the COOH group in the case of $L^1H_4$, and a significant weakening of them upon transition to $L^2H_4$. The higher $pK_1$ value in the case of $L^3H_4$ compared to $L^2H_4$ indicates the greater contribution in hydrogen bond formation for $L^3H_4$. Close values of $pK_2$ and $pK_3$ for ligands $L^3H_4$ and $L^4H_4$ indicate the stabilization of the anions $H_3L^-$ and $H_2L^{2-}$ due to the formation of hydrogen bonds by carboxyl groups. The main forms of $L^1H_4$, $L^2H_4$ in the alkaline region are $[H_2L^{2-}]$, $[HL^{3-}]$, $[L^{4-}]$, and the ligands $L^3H_4$, $L^4H_4$ – $[HL^{3-}]$, $[L^{4-}]$. The shape of the distribution of ligands $L^1H_4$ and $L^3H_4$ shown in Fig. 2 allows one to consider carboxymethoxy-calix[4]arenes as tetrabasic acids, in which, when complexing, the protons of both carboxyl and phenol groups can be replaced by a lanthanide ion. The results of potentiometric titration point to the weakening of intramolecular hydrogen bonds in the series $L^1H_4 > L^3H_4 > L^2H_4 > L^4H_4$, which is confirmed by the results of 1H NMR and IR spectroscopy.

In $^1H$ NMR spectra of symmetric ligand (TBC, $L^2H_4$, $L^4H_4$) solutions, proton signals of methylene bridges of the calix[4]arene macrocycle appear as two doublets (3.25-3.55 and 4.15-4.55 ppm) with an intensity of 4H for each, and ligands ($L^1H_4$ and $L^3H_4$) - in the form of two pairs of doublets with a small difference in the values of chemical shifts (3.25-3.75 ppm and 4.10-4.25 ppm) with an intensity of 2H for each. It is this type of spectra that is characteristic for "cone" conformation [7]. The broadened singlets from protons of OH groups in weak fields (9.00-10.35 ppm) indicate their participation in the formation of hydrogen bonds. It should be noted that the $\delta_{OH}$ value for the studied ligands changes in such way: TBC (10.34 ppm) > $L^1H_4$ (9.47 ppm) > $L^3H_4$ (9.30 ppm) > $L^2H_4$ (9.00 ppm).

In $^1H$ NMR spectra of complexes with diamagnetic lutetium ion there are no proton signals of the carboxyl and hydroxyl groups,

which indicates their replacement by a lanthanide ion and confirms the IR spectroscopy data. The observed decrease in the number of proton signals of *tert*-butyl substituents in the spectra of $LuL^1H$ and $LuL^3H$ complexes indicates, according to [8], the "alignment" of the complex structure compared to the corresponding asymmetrically substituted ligands. The formation of complexes based on symmetrical ligands $L^2H_4$ and $L^4H_4$ does not introduce changes in the number and intensity of the proton signals of these groups, i.e. the symmetry of the coordination center during complexation is preserved. Significant shifts in the signals of protons of aromatic nuclei ($\Delta\delta$ = +0.12±0.22 ppm) and $CH_2CO$-groups ($\Delta\delta$ = +0.08±0.14 ppm) in comparison with ligands $L^1H_4$ - $L^3H_4$ confirm participation of oxygen atoms of ester fragments in coordination of metal in these complexes.

The presence of intense wide bands of stretching vibrations of the OH group in the 3100-3400 $cm^{-1}$ region in IR spectra of $L^1H_4$ - $L^4H_4$ also indicates the presence of intramolecular hydrogen bonds. Replacement of phenol groups with carboxymethoxy ones leads to a shift in the frequency of the bands to the long-wavelength region ($L^1H_4$ (3170 $cm^{-1}$) < $L^2H_4$ (3320 $cm^{-1}$) < $L^3H_4$ (3375 $cm^{-1}$)) as compared to TBC (3130 $cm^{-1}$). These changes in IR spectra, similar to the $^1H$ NMR spectra [8, 9], indicate a significant weakening of intramolecular hydrogen bonds with an increase in the number of carboxymethoxy groups.

A significant decrease in the intensities of the stretching vibration bands of OH groups in IR spectra of lanthanide-containing complexes in the region of 3150-3350 $cm^{-1}$, the disappearance of bands in the region ν (C=O) = 1740-1750 $cm^{-1}$, as well as the absorption bands of OH and COOH deformation vibrations in the fingerprints region (730-780, 800-830, 880-910, 1180-1250 $cm^{-1}$) indicate that all the corresponding substituents are connected with the lanthanide ion. This is also confirmed by the appearance of bands in the region of 1595-1600 $cm^{-1}$ and 1440-1470 $cm^{-1}$, related to $\nu_{as}$(C-O) and $\nu_s$(C-O), respectively. It should be noted that, in contrast to $LnL^4H$, a short-wavelength shift (20-50 cm-1) of the ν(-$CH_2$-OAr) oscillations in the 1030-1050 $cm^{-1}$ region is observed for $LnL_1H$ - $LnL_3H$ complexes, confirming the participation of ether oxygen atoms in the complexing of the metal.

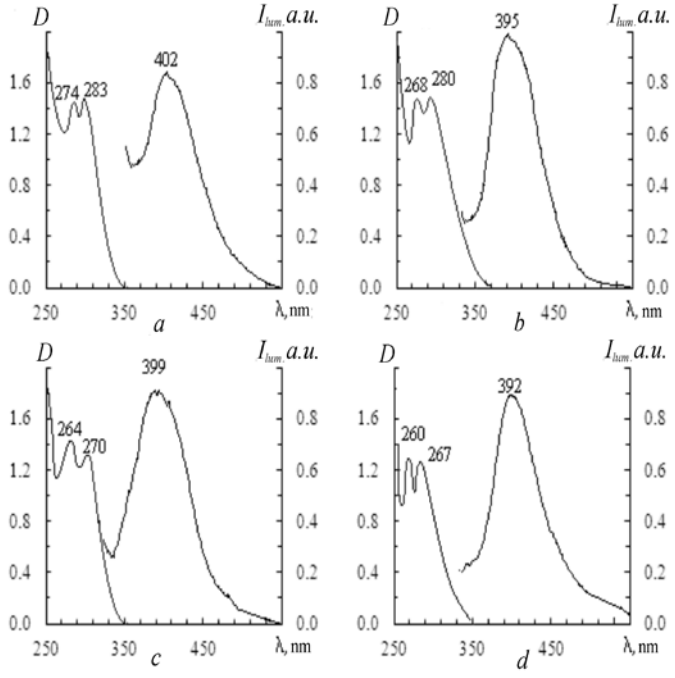



Fig. 3. Absorption and fluorescence spectra of solutions in dioxane at 298 K: a – $L^1H_4$, $\lambda_{exc}$= 308 nm; b – $L^2H_4$, $\lambda_{exc}$= 312 nm; c - $L^3H_4$, $\lambda_{exc}$= 310 nm; d – $L^4H_4$, $\lambda_{exc}$= 309 nm

T a b l e 2.

**Data of the absorption, fluorescence and phosphorescence spectra of calix[4]arenes $L^1H_4$–$L^4H_4$**

| Ligand | Solvent | $\lambda_I$, $\lambda_{II}$ nm (lg ε) | | $\lambda_{fl}$, нм | $\tau_{fl}$, ns | $E_S$, $sm^{-1}$ | $\lambda_{phos}$, nm | $\tau_{phos}$, ms | $E_T$,$sm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $L^1H_4$ | DO | 274 (3.88) | 283 (3.92) | 402 | 9.2±0.2 | 24900 | 420 | 210±8 | 23800 |
| | DMF | 280 (3.95) | 286 (sh.) | 410 | 9.6±0.2 | 24400 | 429 | 234±8 | 23300 |
| $L^2H_4$ | DO | 268 (3.89) | 280 (3.93) | 395 | 6.4±0.4 | 25300 | 406 | 208±4 | 24600 |
| | DMF | 288 (3.94) | 296 (sh.) | 411 | 4.2±0.2<br>15.3±0.5 | 24300 | 422 | 291±4 | 23700 |
| $L^3H_4$ | DO | 264 (3.57) | 270 (3.50) | 399 | 15.4±0.7 | 25100 | 412 | 259±15 | 24300 |
| | DMF | 278 (sh.) | 285 (3.70) | 405 | 3.4±0.3<br>13.5±0.8 | 24700 | 436 | 138±9 | 22900 |
| $L^4H_4$ | DO | 260 (3.75) | 267 (3.78) | 392 | 5.7±0.4 | 25500 | 424 | 140±5 | 23600 |
| | DMF | 278 (3.67) | 280 (sh.) | 409 | 4.8±0.5<br>18±2 | 24450 | 439 | 280±5 | 22800 |

The absorption spectra of the free ligands in dioxane at room temperature are characterized by wide bands split into two components with maxima at 260-274 nm and 270-283 nm (lgε = 3.50-3.95), which correspond to $\pi\rightarrow\pi^*$ -transitions of aromatic fragments (Fig. 3 and Table 1).

It should be noted that as the number of substituents increases, hypsochromic shifts in the absorption band maxima are observed, observed, although the molar extinction coefficients and the intensity ratio of the bands remain constant. In comparison with TBC ($\lambda_I$ = 280, $\lambda_{II}$ = 288 nm), the introduction of one carboxyl group practically does not affect the position and intensity of the absorption bands. When the number of carboxyl (di-, tri- and tetra- substituted ligands) is increased, a hypsochromic shift of the absorption band maxima from 3-6 to 14-16 nm is observed and the absorption intensity decreases by 10-12%. These changes, according to [8], in the absorption spectra in a series of carboxy derivatives of the calix[4]arene are explained by structural changes in the chain of intramolecular hydrogen bonds that form substitutes of the lower rim. A significant difference should be noted in the absorption spectra in the dimethylformamide (DMF) and dioxane (DO) media, which indicates the interaction of ligands with the molecules of the basic solvent - dimethylformamide. Along with the absorption spectra, the fluorescence / phosphorescence spectra of the ligands also undergo significant changes.

T a b l e 3.
**Spectroscopic properties of Lu(III) complexes with $L^1H_4$ – $L^4H_4$ (C=1×10$^{-4}$ M, dioxane)**

| Complex | $\lambda_I$, $\lambda_{II}$, $\lambda_{III}$, nm (lg ε) | | | $\lambda_{fl}$, nm | $\tau_{fl}$, ns | $E_S$,sm$^{-1}$ | $\lambda_{phos}$, nm | $\tau_{phos}$, ms | $E_T$,sm$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $LuL^1H$ | 283 (3.74) | 290 (3.71) | 307 (2.85) | 404 | 6.6±0.3 | 24750 | 424 | 259±9 | 23600 |
| $LuL^2H$ | 273 (3.58) | 276 (3.59) | 320 (2.62) | 406 | 6.0±0.2 | 24600 | 420 | 133±8 | 23800 |
| $LuL^3H$ | 278 (3.20) | 284 (3.18) | 312 (2.36) | 409 | 8.9±0.1 | 24450 | 452 | 344±5 | 22100 |
| $LuL^4H$ | 277 (3.90) | 288 (sh.) | - | 411 | 9.8±0.2 | 24300 | 445 | 144±5 | 22400 |

Solutions of carboxyalkyl[4]arenes in dioxane show fluorescence in the form of a broad band in the 390-415 nm region (24100-25640 cm$^{-1}$, $\lambda_{exc}$ = 300-320 nm), which corresponds to the transition from the lower excited $^1\pi\pi^*$ to the ground level. When a time delay (10-20 μs) and cooling to 77 K were used, the phosphorescence of the ligands was detected, the maximum band of which was batochromically shifted by 15-30 nm relative to the fluorescence (Table 2). The fluorescence spectra of solutions of all ligands in DMF, in comparison with solutions in dioxane, are batochromically shifted by 6-17 nm, and phosphorescence - by 9-24 nm, respectively. The values of the singlet $S_1$ and triplet $T_1$ energy levels, as well as the energy gaps between them, do not undergo significant changes, although for $L^3H_4$ ΔE increases by 960 cm$^{-1}$. Biexponential fitting of the fluorescence decay curves of $L^2H_4$ - $L^4H_4$ in DMF also confirms complexation with solvent molecules. The largest values of τ in comparison with the rest of the series are observed for solutions of $L^3H_4$ in dioxane. The absorption spectra of lanthanide (III) complexes (Er, Yb, Nd, Lu) with identical ligands coincide, indicating that the method of coordination of the lanthanide ion in this row remains the same. The formation of all lanthanide complexes with $L^1H_4$-$L^4H_4$ leads to a bathochromic shift of the maxima of the absorption, fluorescence, and phosphorescence spectra as compared with the ligands (Table 3). The appearance of a broad band in the region of 307-320 nm (lg ε = 2.85-2.36) in the absorption spectra of $L^1H_4$-$L^3H_4$ complexes, according to [10], indicates the participation of phenol OH-groups in complex formation. The stability constants of the corresponding complexes were calculated in anhydrous methanol: (2×10$^{-4}$ M): 8.7 ± 1.6 ($LuL^1H$), 10.3±1.5 ($LuL^2H$), 14.3±0.8 ($LuL^3H$), 18.4±1.4 ($LuL^4H$). As can be seen from the data presented, a significant increase in the stability constants is observed with an increase in the number of carboxymethoxy groups along the lower rim of the ligands.

In all $LnL^1H$ - $LnL_4H$ compounds, 4f-luminescence of $Nd^{3+}$, $Er^{3+}$ and $Yb^{3+}$ ions is realized in the infrared region of the spec-

T a b l e 4

**4f-Luminescent properties of Ln(III) complexes with $L^1H_4$ – $L^4H_4$ (C=1×10$^{-4}$ M, methanol)**

| Complex | λ., nm | φ×10$^3$ | τ ($CH_3OH$), mcs | τ ($CD_3OD$), mcs | *q* |
|---|---|---|---|---|---|
| $YbL^1H$ | 982; 1004; 1052 | 3.7 | 0.62 | 45.2 | 1.4 |
| $YbL^2H$ | 982; 1007; 1050 | 3.2 | 0.55 | 38.4 | 1.6 |
| $YbL^3H$ | 978; 1002; 1026 | 4.0 | 0.71 | 52.3 | 1.2 |
| $YbL^4H$ | 976: 1024; 1051 | 2.2 | 0.41 | 30.1 | 2.2 |
| $NdL^1H$ | 895; 1067; 1075 | 0.23 | 0.07 | 0.42 | 1.2 |
| $NdL^3H$ | 895; 1065; 1076 | 0.18 | 0.05 | 0.32 | 1.8 |
| $NdL^3H$ | 895; 1065; 1075 | 0.29 | 0.09 | 0.54 | 0.8 |
| $NdL^4H$ | 889; 1069; 1073 | 0.15 | 0.04 | 0.30 | 2.4 |
| | | $I_{lum.}$, a.u. | | | |
| $ErL^1H$ | 1530 | 7.8 | | | |
| $ErL^2H$ | 1530 | 5.4 | | | |
| $ErL^3H$ | 1530 | 9.7 | | | |
| $ErL^4H$ | 1530 | 3.6 | | | |

trum. It is known [11] that the efficiency of 4f-luminescence in lanthanide complexes is in definite dependence on the energy of the ligand singlet and triplet levels (Table 3). It was found that the triplet levels of $L^1H_4$ – $L^4H_4$ are higher than the radiating levels of the lanthanide ions, in particular, $Er^{3+}$ ($^4I_{13/2}$, 6500 cm$^{-1}$), $Yb^{3+}$ ($^2F_{5/2}$, 10300 cm$^{-1}$) and $Nd^{3+}$ ($^4F_{3/2}$, 11460 cm$^{-1}$), which make possible an intramolecular energy transfer from the organic part of the complex to the lanthanide ion. The lowest energy (22100 cm$^{-1}$) and the maximum lifetime of the triplet level (344 ms) were registered for the $LuL^3H$ complex. For mono- and di-derivatives, the energy of the triplet levels is practically the same, while the lifetime of the latter is half that of the complex with mono-acid.

The 4f-luminescence of $Er^{3+}$ ions with a maximum at 1530 nm (6540 cm$^{-1}$) corresponding to the $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transition was observed for the first time in complexes with carboxymethoxy derivatives of calix[4]arenes (Fig. 4). The tendency of the change in the luminescence intensity in complexes with erbium is analogous to changes in the values of the quantum yield of 4f-luminescence in neodymium and ytterbium complexes: $ErL^3H > ErL^1H > ErL^2H > ErL^4H$.

It was determined that the molecular fluorescence of carboxymethoxycalix[4]arenes in complexes with $Nd^{3+}$ is practically quenched in comparison with lutetium-containing complexes, and the 4f-luminescence characteristic of neodymium in the near IR region (850-1100 nm) is observed upon excitation into the ligand absorption band, which indicates the energy transfer from the organic chromophore to the

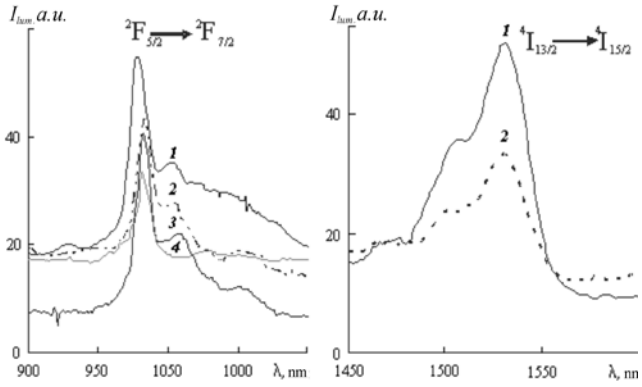



Fig.4. 4f-Luminescence spectra of Yb(III) complexes (a) with $L^3H_4$ (1), $L^1H_4$ (2), $L^2H_4$ (3), $L^4H_4$ (4); Er(III) complexes (b) with $L^3H_4$ (1), $L^4H_4$ (2) ($C=1\times10^{-3}$ M, MeOH, 298 K)

radiating lanthanide ion. Neodymium spectra with ligands $L^1H_4$ - $L^4H_4$ are characterized by bands with a maximum in the range of 889-895 nm (11173 - 11250 $cm^{-1}$, $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ transition), 1065 - 1069 nm (9350-9400 $cm^{-1}$) and 1073 - 1076 nm (9250 - 9300 $cm^{-1}$), which correspond to the split transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. The relative quantum yields and lifetime of the 4f-luminescence of the complexes in methanol at room temperature are $(0.15\text{-}0.29)\times10^{-3}$ and 0.04-0.09 μs (Table 4). The decay curves of the $Nd^{3+}$ ion luminescence in the studied complexes fit to a single exponential decay law, which indicates the equivalence of the radiating centers.

The positions of the maxima and the structure of the 4f-luminescence spectra of the ytterbium-containing complexes are due to the $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (975-986 nm) transition and practically coincide for all compounds. At 77 K, the positions of the maxima in these spectra are shifted (by 20-30 $cm^{-1}$) to the long-wavelength region, and the spectra themselves are split into three components. Such a splitting is a consequence of the low symmetry of the coordination polyhedron of these complexes. The splitting of the $^2F_{7/2}$ level is 677, 659, 478, 731 $cm^{-1}$ in complexes with $L^1H_4$ - $L^4H_4$, respectively, that allows us to conclude that the influence of the ligand field of $L^1H_4$ and $L^2H_4$ is the closest to the $Yb^{3+}$ ion. It should be noted that the quantum yield of 4f-luminescence in ytterbium complexes is higher than that for neodymium compounds. Obviously, the determining effect in this case is caused by the vibrations of OH and CH groups of molecules surrounding the lanthanide ion, leading to non-radiative energy losses (Table 4).

The number of methanol molecules ($q(CH_3OH)$, Table 4) in the inner coordination sphere of $Nd^{3+}$ and $Yb^{3+}$ ions in complexes with $L^1H_4$ - $L^4H_4$ was determined based on the lifetime of 4f-luminescence in $CH_3OH$ and $CD_3OD$ according to [12]. The largest number of solvent molecules is characterized by complexes of $Nd^{3+}$ and $Yb^{3+}$ with tetra- derivative: 2.2 and 2.4, respectively. In complexes with mono- and di-derivatives, the coordination sphere of lanthanide ions contains practically the same number of methanol molecules (1.2-1.8), which indirectly confirms the similarity of coordination nodes of the corresponding complexes. As for complexes with a tri-substituted calix[4]arene, the number of $CH_3OH$ molecules in them is the smallest, which explains the highest values of the quantum yields in a series of these compounds.

Authors are grateful to the National Academy of Sciences of Ukraine for the financial support of this work.

*CONCLUSIONS.* Thus, based on the combination of the results obtained by

means of elemental analysis, mass spectrometry, IR and $^1$H NMR spectroscopy, and taking into account the data of pH-metric titration, spectrophotometric and luminescence measurements, it can be concluded that lanthanide ions form neutral complexes of 1:1 ratio with $L^1H_4$ - $L^4H_4$. This is explained by the presence of mobile hydrogen atoms of phenol and/or carboxyl groups in the molecules of these ligands. An increase in the number of donor substituents leads to changes in the number of solvent molecules in the series $L^3H_4 < L^1H_4 < L^2H_4 < L^4H_4$ from 0.8 to 2.4 for neodymium complexes, from 1.2 to 2.2 - for ytterbium complexes. Both the quantum yield and lifetime of the 4f-luminescence of the neodymium and ytterbium complexes and also the luminescence intensity of the erbium-containing compounds change in the same order.

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАРБОКСИМЕТОКСИЗАМІЩЕНИХ КАЛІКС[4]АРЕНІВ ТА ЇХ КОМПЛЕКСІВ З ЛАНТАНІДАМИ

С.С. Смола, О.В. Снурнікова, О.О. Алексеєва, Т.І. Кіріченко, Н.В. Русакова*

*Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна*
**e-mail:* natavrusakova@gmail.com

Досліджено спектрально-люмінесцентні властивості різних карбоксиметоксизаміщених *п-трет*-бутил-калікс[4]аренів та їх комплексів з лантанідами (Nd, Er, Yb), які виявляють 4f-люмінесценцію в ІЧ-області спектра. Проаналізовано вплив заміщення фенольних атомів водню карбоксиметоксигрупами на стабільність та спектрально-люмінесцентні характеристики як лігандів, так і лантанідних комплексів.

К л ю ч о в і  с л о в а: калікс[4]арени, лантанідвмісні комплекси, люмінесценція у ближній ІЧ-області

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КАРБОКСИМЕТОКСИ ЗАМЕЩЕННЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ЛАНТАНИДАМИ

С.С. Смола, О.В. Снурникова, Е.А. Алексева, Т.И. Кириченко, Н.В. Русакова *

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина*
**e-mail:* natavrusakova@gmail.com

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства различных карбоксиметоксизамещенных *п-трет*-бутил-каликс[4]аренов и их комплексов с лантанидами (Nd, Er, Yb), которые проявляют 4f-люминесценцию в ИК-области спектра. Проанализировано влияние замещения фенольных атомов водорода карбоксиметоксигруппами на стабильность и спектрально-люминесцентные характеристики как лигандов, так и лантанидных комплексов.

К л ю ч е в ы е  с л о в а: каликс [4] арены, лантанидные комплексы, люминесценция в ближней ИК-области

REFERENCES

1. Sliwa W., Girek T. Calixarene complexes with metal ions *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem*. 2010. **66**: 15.

2. Rudkevich D., Verboom W., van der Tol E., van Staveren C.J., Kaspersen F.M., Verhoeven J.W., Reinhoudt D.N. Calix[4]arene-triacids as receptors for lanthanides; synthesis and luminescence of neutral $Eu^{3+}$ and $Tb^{3+}$ complexes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1995. **2:** 131.

3. Arnaud-Neu F., Barrett G., Cremin S., Deasy M., Ferguson G., Harris S.J., Lough A.J., McKervey M.A., Schwinghyphen-Weill M.J., Schwinte P. Selective alkali-metal cation complexation by chemically modified calixarenes. Part 4. Effect of substituent variation on the $Na^+/K^+$ selectivity in the ester series and X-ray crystal structure of the trifluoroethyl ester. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1992. **2:** 1119.

4. Parker C.A. Potoluminescence of solutions. (Elsevier, 1968). ISBN 10: 0-44440-763-4 ISBN 13: 978-0-44440-763-4

5. O'neal J.S., Schulman S.G. Determination of Fluorescence Efficiencies of Fluorophores in Highly Absorbing Solutions Using Right Angle Geometry. *Anal. Lett*. 1986. **19:** 495.

6. Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M., Matachescu Cr., Rodríguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Luminescence*. 1997. **75**: 149.

7. Calixarenes. Gutsche C. (Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2008). ISBN 0–85186–916–5

8. Katsyuba S.A., Zvereva E.E., Chernova A.V., Konovalov A.I. IR and NMR spectra, intramolecular hydrogen bonding and conformations of mercaptothiacalix[4]arene molecules and their para - tert -butyl-derivative, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem*. 2008. **60:** 281.

9. Araki K., Iwamoto K., Shinkai S., Matsuda T. "pKa" of Calixarenes and Analogs in Nonaqueous Solvents. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. 1990. **63**: 3480.

10. Kost S.S., Rusakova N.V., Mustafina A.R., Korovin Yu.V. Spectral-luminescent properties of neodymium and ytterbium complexes with p-sulfonatothiacalix[4]arene. *Chem. J. Ukr. (Khim. Ukr. Zhjourn.)*. 2009. **75**: 75.

11. Malta O. Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. *J. Luminescence*. 1997. **71**: 229.

12. Comby S., Imbert D., Vandevyver C., Bünzli J.-C.G. A Novel Strategy for the Design of 8-Hydroxyquinolinate-Based Lanthanide Bioprobes That Emit in the Near Infrared Range. *Chem. Eur. J*. 2007. **13**: 936.

Надійшла 16.03.2020

УДК 541.123.3 doi: 10.33609/0041-6045.86.3.2020.19-25

**О. В. Чудінович[1], Н. В. Жданюк[2]**

# ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ ТА ЛЮТЕЦІЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1500-1600 °С

*[1]Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, Київ, 03142, Україна*
*[2] Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", пр-т Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна*
*[*]e-mail: chudinovych_olia@ukr.net*

Матеріали, на основі оксидів рідкісноземельних елементів мають широкий спектр застосування, проте фазова взаємодія у системах на їх основі раніше систематично не вивчена. Фазові рівноваги та структурні перетворення у системі $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ при 1500–1600 °С вивчали методами рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії у всьому інтервалі концентрацій. Зразки різних складів готували з розчинів нітратів за допомогою звичайних керамічних методик: випаровування, сушіння та прожарювання. У системі $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ утворюються поля твердих розчинів на основі гексагональної (*A*) модифікації $La_2O_3$, кубічної (*C*) модифікації $Lu_2O_3$ та упорядкована фаза зі структурою типу перовскиту $LaLuO_3$ (*R*) з ромбічними спотвореннями. Визначено параметри елементарної комірки та межі фазових полів твердих розчинів. Систематичне дослідження всього спектру зразків утворення нових фаз не виявило. Гранична розчинність $Lu_2O_3$ в гексагональній *A*–$La_2O_3$ модифікації досягає ~ 9 мол. % при 1500 і 1600 °С. Гранична розчинність $La_2O_3$ в кубічній *C*–$Lu_2O_3$ модифікації досягає ~ 4 мол. % при 1500 і 7 мол. % при 1600 °С.

К л ю ч о в і с л о в а: фазові рівноваги, оксид лантану, оксид лютецію, тверді розчини, параметри елементарної решітки.

*ВСТУП.* Розробка порошкових нанотехнологій створення прозорої функціональної кераміки є одним з перспективних напрямків сучасного матеріалознавства. Інтерес до оптичних керамік як лазерних, сцинтиляційних середовищ обумовлений високою оптичною прозорістю у широкому діапазоні довжин хвиль, радіаційною стійкістю, високою теплопровідністю, добрими термомеханічними властивостями, хімічною стійкістю та термічною стабільністю. Кераміка має високу технологічність виготовлення, широкі можливості варіювання хімічного складу і можуть бути отримані у вигляді композитних елементів з різною структурою.

© О. В. Чудінович, Н. В. Жданюк, 2020

Дослідження діаграм стану на основі оксидів рідкісноземельних елементів є основою для отримання перспективних керамічних матеріалів функціонального призначення [1–6]. Матеріали на основі системи $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ можуть бути використанні для створення високотемпературної кераміки на основі $Si_3N_4$ [7], в оптичній промисловості [8], для діелектричних плівок [9], тощо. Фазові рівноваги у системі $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ досліджено за допомогою рентгенівського та термічного аналізів при високих температурах [10]. Кристалізацією розплаву від температури вище 2000 °С отримані монокристали перовскиту $LaLuO_3$. Параметри ромбічної комірки: $a$ = 6.00, $b$ = 5.79, $c$ = 8.35 нм, просторова група Pnam [10]. У роботі [11] наведено розрахунок кисневих вакансій в $La_2O_3$, $Lu_2O_3$, $LaLu_2O_3$, даних про фазові не наведено. Область твердих розчинів на основі поліморфних модифікацій оксидів $La_2O_3$, $Lu_2O_3$ експериментально не визначено, але розраховано за допомогою програми Thermo–Calc [11]. Ці дані дещо суперечать раніше опублікованим результатам, тому для побудови діаграм стану потрійних систем, які засновані на відповідних знаннях про подвійні системи, необхідно дослідити взаємодію оксидів лантану та лютецію і встановити межі фазових полів при температурах 1500-1600 °С.

Метою даної роботи є дослідження взаємодії оксидів лантану та лютецію, побудова діаграми стану системи $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ при температурі 1500-1600 °С на основі даних рентгенофазового аналізу та мікроскопії.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Для дослідження фазових рівноваг у системі $La_2O_3$—$Lu_2O_3$ при 1500 ºС термообробку зразків проводили у дві стадії: у печі з нагрівачами H23U5T (фехраль) і в печі з нагрівачами із дисиліциду молібдену ($MoSi_2$) при 1500 ºС протягом 70 год. При 1600 ºС термообробку зразків проводили у три стадії: у печі з нагрівачами H23U5T (фехраль) і у печі з нагрівачами із дисиліциду молібдену ($MoSi_2$) при 1500 ºС і 1600 ºС (10 год). Відпал був безперервним. Повноту синтезу перевіряли через визначені проміжки часу. Охолодження проводили разом із піччю.

Фазовий аналіз зразків проведено на основі даних рентгенівських та мікроструктурних досліджень.

Рентгенофазовий аналіз зразків виконано за методом порошку на установці ДРОН–3М при кімнатній температурі (випромінювання CuKα). Напруга на рентгенівській трубці складала 30 кВ, сила струму — 20 мА, крок сканування — 0,05–0,1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ = 15−90 град. Параметри елементарних комірок розраховано за методом найменших квадратів з використанням програми LATTIC з похибкою не нижче 0,0002 нм для кубічної фази. Для ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS Міжнародний центр дифракційних даних, 1999).

Мікроструктури вивчали за допомогою растрової електронної мікроскопії (SEM) у зворотно (BSE) і вторинно (SE) відбитих електронах на приладах SUPERPROBE-733 (JEOL-Japan).

Вихідний хімічний і фазовий склад зразків, відпалених при 1500 і 1600 °С,

Таблиця

**Вихідний хімічний і фазовий склади, параметри елементарних комірок фаз після випалу зразків системи $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ при 1500 і 1600 °С**

| Хімічний склад, мол. | | 1500 °С | | | | | | | 1600 °С | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Фазовий склад | Параметри елементарних комірок фаз, нм | | | | | | Фазовий склад | Параметри елементарних комірок фаз, нм | | | | | |
| | | | <A> | | <C> | R | | | | <A> | | <C> | R | | |
| $La_2O_3$ | $Lu_2O_3$ | | a | c | A | a | b | C | | a | C | a | a | b | c |
| 0 | 100 | <C> | | | 1,0390 | | | | <C> | | | 1,0390 | | | |
| 3 | 97 | <C> | | | 1,0395 | | | | <C> | | | 1,0398 | | | |
| 5 | 95 | <C>+R | | | 1,0391 | | | | <C> | | | 1,0398 | | | |
| 10 | 90 | <C>+R | | | 1,0396 | 0,6011 | 0,8350 | 0,5875 | <C>+R | | | 1,0404 | | | |
| 35 | 65 | <C>+R | | | 1,0394 | 0,6005 | 0,8350 | 0,5888 | <C>+R | | | 1,0397 | 0,5996 | 0,8399 | 0,5803 |
| 40 | 60 | <C>+R | | | | | | | <C>+R | | | 1,0402 | 0,5993 | 0.8905 | 0,5811 |
| 42 | 58 | <C>+R | | | 1,0386 | 0,5998 | 0,8355 | 0,5821 | <C>+R | | | 1,0416 | 0,6030 | 0,8250 | 0,5809 |
| 44 | 56 | <C>+R | | | 1,0396 | 0,6012 | 0,8370 | 0,5813 | <C>+R | | | 1,0410 | 0,5999 | 0,8501 | 0,5808 |
| 46 | 54 | <C>+R | | | | 0,5987 | 0,8381 | 0,5802 | R | | | | 0,5996 | 0,8374 | 0,5809 |
| 48 | 52 | R | | | | 0,6019 | 0,8400 | 0,5824 | R | | | | 0,6000 | 0,8149 | 0,5804 |
| 50 | 50 | R | | | | 0,6015 | 0,8399 | 0,5810 | R | | | | 0,6003 | 0,8299 | 0,5812 |
| 55 | 45 | R+<A> | | | | 0,6014 | 0,8426 | 0,5821 | R+<A> | | | | 0,6022 | 0,8308 | 0,5817 |
| 90 | 10 | R+<A> | 0,6516 | 0,3841 | | 0,5987 | 0,8431 | 0,5818 | R+<A> | 0,6499 | 0,3830 | | | | |
| 95 | 5 | <A> | 0,6513 | 0,3835 | | | | | <A> | 0,6510 | 0,3826 | | | | |
| 100 | 0 | <A> | 0,6523 | 0,3855 | | | | | <A> | 0,6525 | 0,3842 | | | | |

параметри елементарної комірки фаз, що знаходяться у рівновазі при цих температурах, наведено в таблиці 1.

Дослідження твердофазної взаємодії $La_2O_3$ (гексагональна модифікація, *A*) і $Lu_2O_3$ (кубічна модифікація оксидів рідкісноземельних елементів, *C*, структура типу $Tl_2O_3$) при температурах 1500, 1600 °С показало, що в системі $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ утворюються три типи твердих розчинів: на основі гексагональної модифікації *A*–$La_2O_3$, кубічної модифікації *C*–$Lu_2O_3$ і впорядкованої фази $LaLuO_3$ (*R*), що кристалізується у структурі типу перовскиту з ромбічними викривленням (рис. 1).

Розчинність $La_2O_3$ в *C*–модифікації $Lu_2O_3$ становить 4 мол. % при 1500 та 7 мол. % при 1600 °С. Параметри елементарної комірки при 1600 °С збільшується від $a$ = 1,0390 нм для чистого $Lu_2O_3$ до $a$ = 1,0404 нм для граничного складу твердого розчину.

Розчинність $Lu_2O_3$ в гексагональній *A*–модифікації $La_2O_3$ становить 9 мол. % при 1500, 1600 °С. Згідно з даними РФА, в зразках, що містять від 100 до 55 мол. % $La_2O_3$ замість гексагональної фази *A*–$La_2O_3$ утворюється гексагональна модифікація гідроксиду лантану *A*–$La(OH)_3$, оскільки оксид лантану на повітрі гідратує. Параметри елементарної комірки

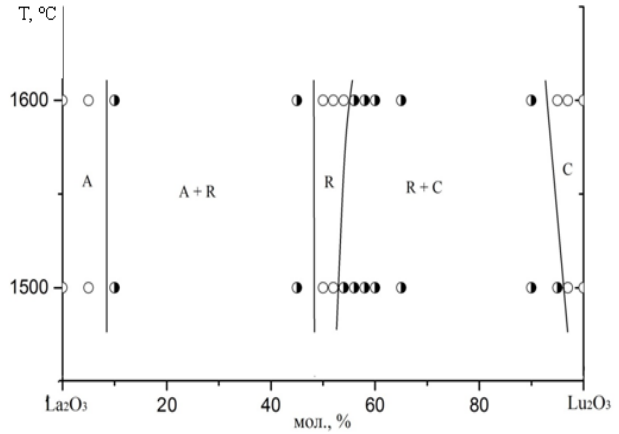
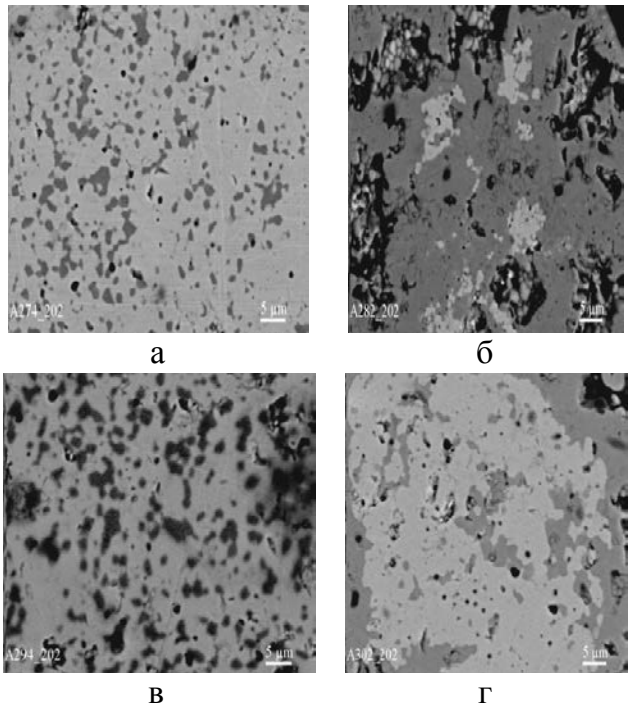



Рис. 1 Діаграма стану $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ в інтервалі температур 1500–1600 °С: ○ –однофазні, ◑ – двофазні зразки

змінюються від $a$ = 0,6523 нм, $c$ = 0,3855 нм для чистого $La(OH)_3$ до $a$ = 0,6516 нм, $c$ = 0,3841 нм для двофазного зразка ($A$ + $R$), що містить 90 мол. % $La_2O_3$ – 10 мол. % $Lu_2O_3$ (1500 °С).

Використовуючи дані рентгенофазового аналізу і концентраційні залежності параметрів елементарної комірки встановлено, що впорядкована фаза $LaLuO_3$ ($R$) при температурі 1500 °С існує в інтервалі концентрацій 48–53 мол. % при 1500 °С і 48–55 мол. % $Lu_2O_3$ при 1600 °С. Параметри елементарної комірки $R$–фази змінюються від $a$ = 0,5996, $b$ = 0,8374, $c$ = 0,5809 нм для однофазного зразка, що містить 46 мол. % $La_2O_3$ до $a$ = 0,6022, $b$ = 0,8308, $c$ = 0,5817 нм для двофазного зразка ($R$ + $C$), що містить 55 мол. % $La_2O_3$.

Зміну мікроструктури двофазних зразків ($C$ + $R$) в залежності від концентрації оксиду лютецію можна чітко простежити на рис.2. Світла область – фаза $C$–$Lu_2O_3$. Темна область – фаза $LaLuO_3$ ($R$), що підтверджено РФА. Зі зменшенням вмісту оксиду лютецію кількість фази типу перовскиту збільшується, змінюється морфологія зразків, з'являються пори характерні для більш крихкої $C$–фази. Мікроструктурні дослідження у двофазній області дозволили спостерігати за процесом впорядкування $R$-фази, який протікає внаслідок дифузії іонів $La^{3+}$ в твердий розчин на основі $C$–$Lu_2O_3$ та наступне перебудування гратки. Мікроструктури для інших фазових областей не є інформативними.




а б в г

Рис. 2 Мікроструктури зразків системи $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ випалених при 1500 і 1600 °С: а) 10 мол. % $La_2O_3$–90 мол. % $Lu_2O_3$ (1500 °С); б) 44 мол. % $La_2O_3$–56 мол. % $Lu_2O_3$ (1500 °С); в) 10 мол. % $La_2O_3$–90 мол. % $Lu_2O_3$ (1600 °С); г) 44 мол. % $La_2O_3$−56 мол. % $Lu_2O_3$ (1600 °С)

*ВИСНОВКИ.* Таким чином, у результаті вивчення фазових рівноваг в системі $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ при 1500 і 1600 °С встанов-

лено, що в системі утворюються області твердих розчинів на основі гексагональної (*A*) і кубічної (*C*) кристалічних модифікацій вихідних компонентів, а також упорядкованої фази типу перовскиту $LaLuO_3$ (*R*).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНА И ЛЮТЕЦИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1500–1600 °С

О. В. Чудинович, Н. В. Жданюк

[1]*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина*
[2] *Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского", пр-т Победы, 37, Киев, 03056, Украина*
** E-mail: chudinovych_olia@ukr.net*

Материалы на основе оксидов редкоземельных элементов имеют широкий спектр применения, однако фазовое взаимодействие в системах на их основе ранее систематически не изучено. Фазовые равновесия и структурные преобразования в системе $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ при 1500–1600 °С изучали методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии во всем интервале концентраций. Образцы различных составов готовили из растворов нитратов с помощью обычных керамических методик: испарение, сушки и прокаливания. В системе $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ образуются поля твердых растворов на основе гексагональной (*A*) модификации $La_2O_3$, кубической (*C*) модификации $Lu_2O_3$ и структура типа перовскита $LaLuO_3$ (*R*) с ромбическими искажениями. Определены параметры элементарной ячейки и границы фазовых полей твердых растворов. Систематическое исследование всего спектра образцов образования новых фаз не выявило. Предельная растворимость $Lu_2O_3$ в гексагональной *A*-$La_2O_3$ модификации достигает ~ 9 мол. % при 1500 и 1600 °С. Предельная растворимость $La_2O_3$ в кубической *C*-$Lu_2O_3$ модификации достигает ~ 4 мол. % при 1500 и 7 мол. % при 1600 °С.

К л ю ч е в ы е  с л о в а: фазовые равновесия, оксид лантана, оксид лютеция, твердые растворы, параметры элементарной решетки.

INTERACTION OF LANTHANE AND LUTETIUM AT TEMPERATURE 1500–1600°C

O. V. Chudinovych[1], N. V. Zhdanyuk[2]

[1]*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine, Krzhizhanovsky str., 3, Kyiv, 03142, Ukraine*
[2]*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Victory Ave., Kyiv, 03056, Ukraine*
[*]*e-mail: chudinovych_olia@ukr.net*

Materials based on $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ system are promising candidates for a wide range of applications, but the phase relationship has not been studied systematically previously. To address this challenge, the subsection of the phase diagram for 1500 and 1600 °C have been elucidated. The samples of different compositions have been prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying and heat treatment at 1100, 1500 and 1600 °C. The phase relations in the binary $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ system at 1500 and 1600 °C were studied from the heat treated samples using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy in the overall concentration range. The X–ray analysis of the samples was performed by powder method using DRON-3 at room temperature (CuKα radiation). It was established that in the binary $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ system

there exist fields of solid solutions based on hexagonal (*A*) modification of $La_2O_3$, cubic (*C*) modification of $Lu_2O_3$, and with perovskite–type structure of $LaLuO_3$ (*R*) with rhombic distortions. The systematic study that covered whole composition range excluded formation of new phases. The systematic study that covered whole composition range excluded formation of new phases. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined. The solubility of $Lu_2O_3$ in the hexagonal *A*–lanthanum modification is ~ 9 mol. % at 1500 and 1600 °C. The solubility of $La_2O_3$ in the cubic *C*–$Lu_2O_3$ is ~ 4 mol. % at 1500 and 7 mol. % at 1600 °C.

K e y w o r d s: phase equilibria, lanthanum, lutetium, solid solutions, lattice parameters.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Wang S. F., Zhang J., Luo D. W. et al.* Transparent ceramics: Processing, materials and applications // Progress in Solid State Chem. – 2013. – 41. – P. 20–54.
2. *Liu Zehua, Shuxing Li, Yihua Huang et al.* Composite ceramic with high saturation input powder in solid-state laser lighting: Microstructure, properties, and luminous emittances // Ceramics International. – 2018. – 44, Iss. 16 – P. 20232 – 20238.
3. *Krystal Ivy, Jones Zachary, Seeley M. Nerine et al.* Direct ink write fabrication of transparent ceramic gain media // Optical Materials. – 2018. – 75. – P. 19–25.
4. *Liangkai Liu, Qihua Zhu, Qiangqiang Zhu et al.* Fabrication of fine-grained undoped $Y_2O_3$ transparent ceramic using nitrate pyrogenation synthesized nanopowders // Ceramics International. – 2019. – 45, Iss. 5 – P. 5339 – 5345.
5. *Zhang Yumin, Jung In-Ho.* Critical evaluation of thermodynamic properties of rare earth sesquioxides (RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y) / Yumin Zhang, In-Ho Jung // Calphad. – 2017. – 58. – P. 169 – 203.
6. *Navrotsky Alexandra, Wingyee Lee, Mielewczyk-Gryn Aleksandra et al.* Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2015. – 88. – P. 126–141.
7. *Urakami R., Yukio Sato, Masayoshi Oqushi et al.* Phase transformation and interface segregation behavior in $Si_3N_4$ ceramics sintered with $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ mixed additive //Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – 100, Iss. 3 – P. 1231-1240.
8. *Proessdorf A., Michael Niehle, Frank Grosse et al.* Strain dynamics during $La_2O_3/Lu_2O_3$ superlattice and alloy formation //Journal of Applied Physics. – 2016. – 119, Iss. 21. – P. 215-301.
9. *Tabata T., Kita K., Toriumi A.* Amorphous High-k $LaLuO_3$ Dielectric Film for Ge MIS Gate Stack. International Conference on Solid State Devices and Materials, Tsukuba, 2008, 14-A-1-4 pp. 14-15.
10. *Торопов С.А.* Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. – Ленинград: изд. Наука, 1987. 822 с.
11. *Xiong K., Robertson J.* Electronic structure of oxygen vacancies in $La_2O_3$, $Lu_2O_3$ and $LaLuO_3$ //Microelectronic engineering. – 2009. – 86, Iss. 7-9. – P. 1672-1675.
12. *Matvei Zinkevich.* Thermodynamics of rare earth sesguioxides // Progress in Materials Science. – 2007. – 52. – P. 597–647.

REFERENCES

1. Wang S.F., Zhangb J., Luo D.W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tana G.E.B., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. Trans-

parent ceramics: Processing, materials and applications. *Progress in Solid State Chem*. 2013. 41: 20.

2. Liu Zehua, Shuxing Li, Yihua Huang, Lujie Wang,Yirong Yao, Tao Long, Xiumin Yao, Xuejian Liu, Zhengren Huang. Composite ceramic with high saturation input powder in solid-state laser lighting: Microstructure, properties, and luminous emittances. *Ceramics International.* 2018. 44(16): 20232.
3. Krystal Jones Ivy, Zachary M. Seeley, Nerine J. Cherepy, Eric B. Duoss, Stephen A. Payne. Direct ink write fabrication of transparent ceramic gain media. *Optical Materials*. 2018. 75: 19.
4. Qihua Zhu, Qiangqiang Zhu, Benxue Jiang, Minghui Feng, Long Zhang. Fabrication of fine-grained undoped $Y_2O_3$ transparent ceramic using nitrate pyrogenation synthesized nanopowders. *Ceramics International*. 2019. 45(5): 5339.
5. Zhang Yumin, Jung In-Ho. Critical evaluation of thermodynamic properties of rare earth sesquioxides (RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y). *Calphad*. – 2017. 58: 169.
6. Navrotsky Alexandra, Lee Wingyee, Mielewczyk-Gryn Aleksandra, V.Ushakov Sergey, Anderko Andre, Wu Haohan, E. Riman Richard. Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2015. 88: 126.
7. Urakami R., Yukio Sato, Masayoshi Ogushi, Takeshi Nishiyama, Aoi Goto, Kazuhiro Yamada, Ryo Teranishi, Kenji Kaneko, Mikito Kitayama. Phase transformation and interface segregation behavior in $Si_3N_4$ ceramics sintered with $La_2O_3$–$Lu_2O_3$ mixed additive. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. 100(3): 1231.
8. Proessdorf A., Michael Niehle, Frank Grosse, Peter Rodenbach, Michael Hanke,Achim Trampert. Strain dynamics during $La_2O_3$/$Lu_2O_3$ superlattice and alloy formation. *Journal of Applied Physics*. 2016. 119(21): 215.
9. Tabata T., Kita K., Toriumi A. Amorphous High-k $LaLuO_3$ Dielectric Film for Ge MIS Gate Stack. International Conference on Solid State Devices and Materials, Tsukuba, 2008, 14-A-1-4:14.
10. Toropov S. A. State diagrams of refractory oxide systems. *Russ.*
11. Xiong K., Robertson J. Electronic structure of oxygen vacancies in $La_2O_3$, $Lu_2O_3$ and $LaLuO_3$. *Microelectronic engineering*. 2009. 86(7-9): 1672.
12. Matvei Zinkevich. Thermodynamics of rare earth sesguioxides. *Progress in Materials Science*. 2007. 52: 597.

Надійшла 04.02.2020 .

UDC 543.4:539.2 doi: 10.33609/0041-6045.86.3.2020.26-34

**A.N. Chebotarev*, D.O. Barbalat, M.V. Zherebko, E.M. Guzenko, D.V. Snigur**

# COMPLEXATION OF MOLIBDENUM(VI) WITH 6,7-DIHYDROXY-4-METHYL-2-PHENYLCHROMENYLIUM AND ITS HALOGEN DERIVATIVES IN SOLUTIONS

*Odessa National I.I. Mechnikov University, 2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine*
** e-mail: alexch@ukr.net*

The complexation of molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenilium (MPDOCh) and its chlorine and bromine derivatives containing a halogen atom in 4th position in phenyl ring was studied. The composition of the complexes Mo(VI) : L = 1:2 was established by classical spectrophotometric methods. Based on a combination of spectrophotometric and mass-spectrometric data, complexation way is proposed. It was shown that $MoO_2^{2+}$ cation acts as a complexing agent, and the ligand involved into reaction in the form of an anhydrobase. The analytical characteristics of the resulting complexes were determined, and it was also noted that the halogen derivatives of MPDOCh form more intensely colored and stable complexes with Mo(VI).

K e y w o r d s: 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenylium; molybdenum(VI); com-plexation; spectrophotometry.

*INTRODUCTION.* One of the significant problems of chemical analysis is the control of the heavy metals content in objects of various nature. Polyvalent metals are of interest, in particular, molybdenum, which is an important essential trace element that is part of a number of metal enzymes involved in metabolic processes. The most reactive forms of Mo (VI) in acidic medium are molybdenyl cations $MoO_2^{2+}$, which can form complex compounds mainly with O- and S-containing ligands [1]. The state of analytical chemistry of molybdenum and methods for its determination were considered in [1–3]. Effective methods have been proposed for determining Mo (VI), for example, atomic absorption [4, 5], voltammetric [6, 7], and mass spectrometric [8]. However, these methods are costly and require highly qualified service. Spectrophotometry remains the simplest and most common method for determining molybdenum [9–12]. The possibility of colorimetric determination of Mo (VI) after its micellar extraction concentration in the form of a complex with salicyl fluorone and a cationic surfactant was shown in [13].

As a rule, Mo (VI) interacts with hydroxyl-containing ligands — hydroxybenzenes, trioxyfluorones, and dioxychromenols (DOCh) mainly in an acid-

© A.N. Chebotarev, D.O. Barbalat, M.V. Zherebko, E.M. Guzenko, D.V. Snigur, 2020

ic medium [1-3]. The latter are of interest because they form intensely colored and stable complexes with Mo (VI), W (VI), Bi (III), Ga (III), In (III) and some other metal ions [14, 15]. Using DOCh derivatives, sensitive photometric methods for determining Mo (VI) have been developed [15, 16]. In turn, the potential for modifying the reagents of this class has not been fully exhausted. For example, the introduction of halogen atoms promotes a shift in the pH of complexation to a more acidic region and, consequently, an increase in selectivity, and also often leads to an increase in the contrast of the reaction and the sensitivity of the determination.

Based on the foregoing, the aim of this work is to study the complexation of Mo (VI) with halogen derivatives of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenilium in aqueous solutions; establishing the chemistry of their interaction, as well as determining the corresponding chemico-analytical characteristics.

*EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS.*. Derivatives of dihydroxychromenilia: 6,7-dihydroxy -4 – methyl -2- phenylchromenilium (MPDOCh), 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-(4-bromophenyl)-chromenilium (4'-Br-MPDOCh), and 6,7-dihydroxy-4-methyl-2- (4-chlorophenyl)-chromenilium (4'-Cl-MPDOCh) perchlorates were synthesized by condensation of equimolar amounts of pyro-gallol A and the corresponding β-dicarbonyl compound in acetic acid medium with the addition of 50% perchloric acid, according to the scheme:

The individuality and purity of the synthesized compounds were confirmed by high performance liquid chromatography. We used an Agilent Technologies 1260 Infunity chromatograph with an Agilent Technologies 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS mass detector (column temperature 35 °C; DOCh concentration in the analyzed solution 1 mg/ml; injection volume 2 μl; column - Zorbax 4.6×100 mm, 3.5 μm; mobile phase - acetonitrile-0.1% aqueous solution of formic acid, 60:40).

Absorption spectra in the range 380–780 nm were recorded on Specord UV VIS and SF-56 spectrophotometers in cuvettes with an absorbing layer thickness of 1, 2, and 3 cm. The acidity of the medium was monitored using an ESL-63-07 glass electrode paired with silver chloride comparison electrode EVL-1M3 on the I-160 ionomer, calibrated according to standard pH buffer solutions.

DOCh working solutions with concentration of $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm$^3$ were prepared by dissolving an exact weighed reagent in a mixture of ethanol with dimethylformamide (5 vol%). The initial Mo (VI) solution with a concentration of $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm$^3$ was prepared by dissolving 1.7651 g of $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ in hot distilled water, after cooling to 20 °C bringing volume to 1 l and standardized titrimetrically. Solutions with lower concentrations were obtained by diluting the initial one immediately before use. Reagents of qualification not lower than analytical grade were used, the required acidity was created with solutions of sulfuric acid and sodium hydroxide, and with the help of acetic acetate buffer solution.

To optimize the conditions for the complexation reaction, Mo (VI) and DOCh

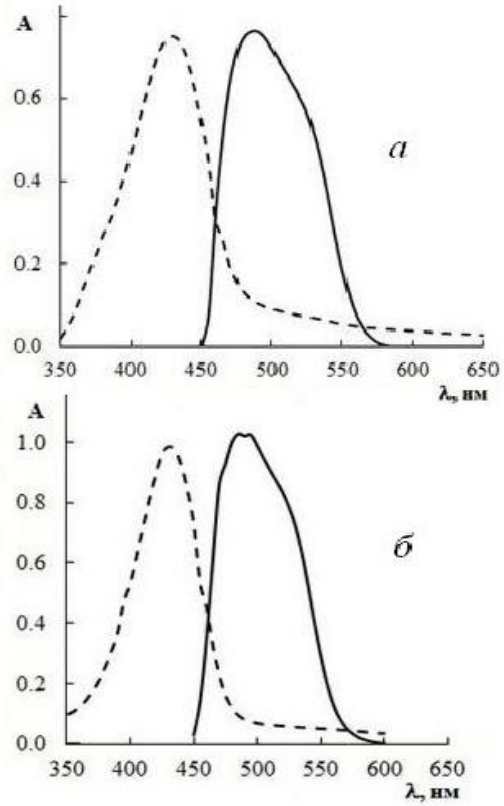



Fig. 1. Light absorption spectra of MPDOCh derivatives (dashed line) and their complexes with Mo (VI): 4'-Cl-MPDOCh (a) and 4'-Br-MPDOCh (b), Mo: L = 1:2, *l* = 1 cm.

solutions with a concentration of $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm$^3$ were mixed in different molar ratios in the pH range 1–8 (ΔpH = 0.5) and the light absorption intensity was recorded relative to the solution of the blank experiment. The stoichiometry of the products of interaction was established by the methods of isomolar series, molar ratios, and equilibrium shift; molar absorption coefficients and stability factors were calculated by the method [17]. Mass spectra were recorded by the FAB method on a VG 70-70EQ mass spectrometer using a beam of Xe atoms with an energy of 8 kV.

Changes in the absorption spectra during the complexation of Mo (VI) with different DOChs are similar. Figures 1 and 2 show the absorption spectra in the Mo (VI) –4′-Cl-MPDOCh and Mo (VI)–4′-Br-MPDOCh systems with the ratios Mo : L = 1:2. As seen from fig. 1, the interaction of 4'-Cl-MPDOCh with Mo (VI) is accompanied by a bathochromic shift at 65 nm, 4'-Br-MPDOCh with Mo (VI) – at 70 nm, which indicates an increase in the length of the conjugation chain.

When optimizing the conditions for the interaction of Mo (VI) with MPDOCh derivatives, the influence of the medium acidity was first investigated (Fig. 2). The stoichiometry of complexation was studied under optimal conditions for the interaction of halogen derivatives of DOCh with Mo (VI) using classical methods: isomolar series, metal/ligand saturation, and, as an example, Figure 3 shows the results of processing the ligand saturation curves by the equilibrium shift method. An analysis of these data, as well as those obtained by the methods listed above, allows us to draw a conclusion about the formation of Mo (VI)–DOCh complexes with a composition of 1:2.

The interaction products in the Mo (VI) – DOCh systems were isolated in a solid state and studied by mass spectrometry with ionization by bombardment with fast atoms (Fig. 4).

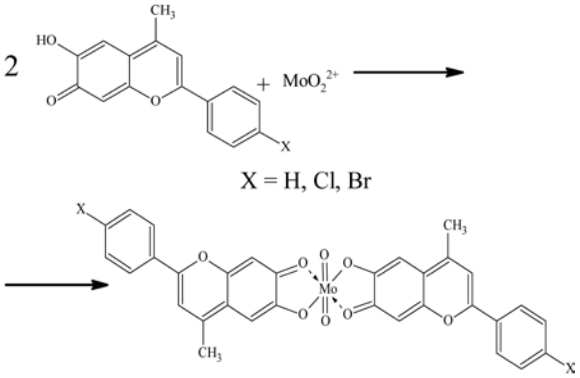
In the mass spectrum of the Mo (VI) – PDOCh complexes, a polyisotope cleavage with a maximum at *m/z* 631 is observed, which corresponds to the protonated $MoO_2L_2$ complex. Signals are present at *m/z* 381 and 395, indicating the cleavage of one MPDOCh molecule and the corresponding $MoO_2L^+$ particle and the protonated $MoO(OH)_2L$ complex.

A L+ ligand signal with *m/z* 253 and a set

of matrix signals are also observed.

In the case of complexes of Mo (VI) with halogen derivatives of MPDOCh, peaks of similar ions are observed in the mass spectra.

Based on the obtained experimental results and published data on the state of Mo (VI) and DOCh in solutions [8, 9], it can be assumed that the complexation scheme has the form of:



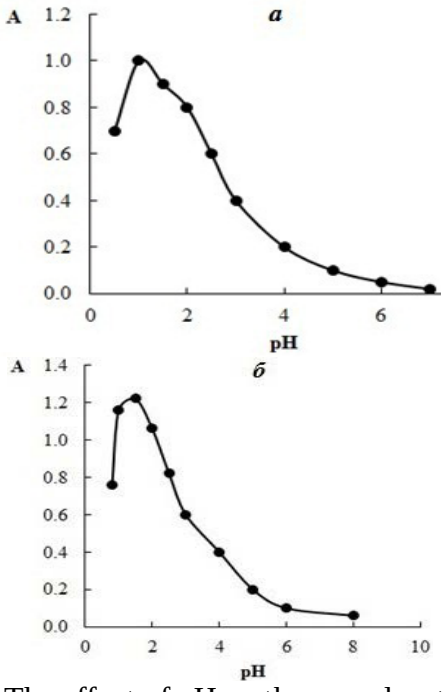




Fig. 2. The effect of pH on the complexation of Mo (VI) with 4'-Cl-MPDOCh (*a*) and 4'-Br-MPDOCh (*b*), *l* = 2 cm.

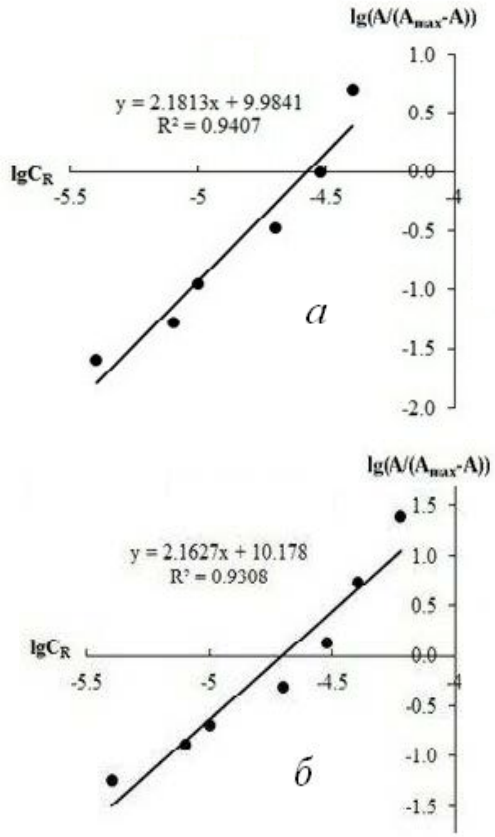



Fig. 3. Determination of the composition of Mo (VI) complexes with 4'-Cl-MPDOCh (*a*) and 4'-Br-MPDOCh (*b*) by the equilibrium shift method. CR = $4 \cdot 10^{-5}$ M, *l* = 2 cm

The two anhydrobase molecules of the corresponding DOCh form two bonds with the molybdenyl cation through the carbonyl oxygen at position 7 and deprotonated hydroxyl group at position 6. The basic chemical and analytical characteristics of the studied complexes are listed in the table.

According to the table, it can be concluded that the introduction of halogen atoms into the reagent molecule shifts the optimal pH of complexation to the acidic region the stronger, the greater is the electronegativity of the halogen. The molar coefficient of light absorption and the contrast of

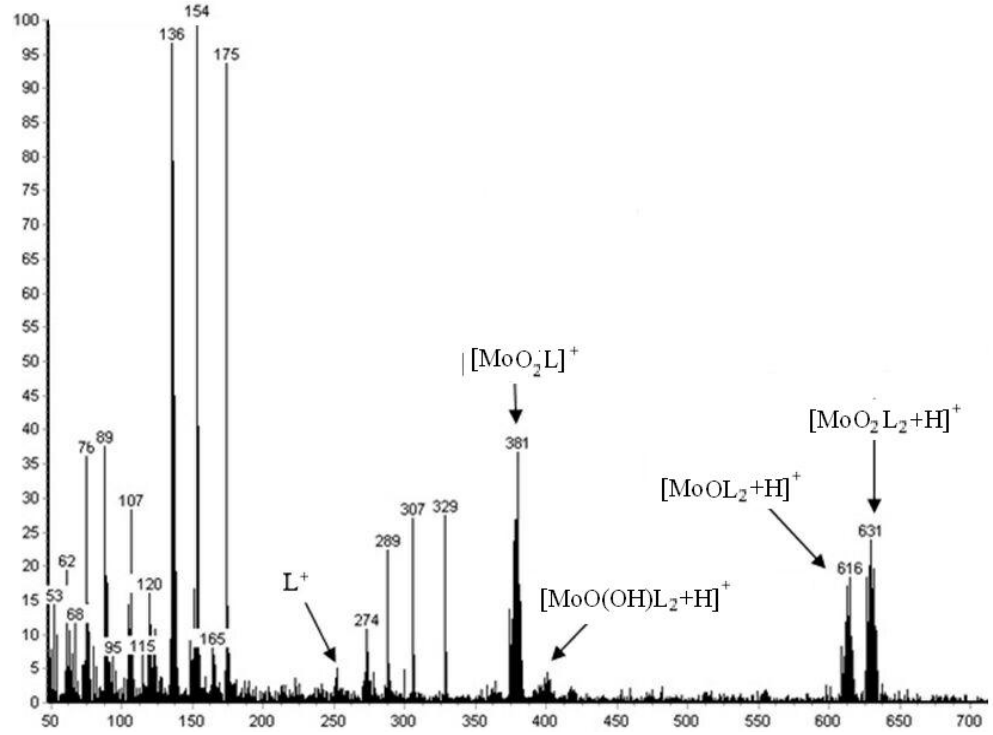



Fig. 4. Mass-spectrum of Mo(VI) complex with MPDOCh

T a b l e

**Formation conditions and chemico-analytical characteristics of the Mo(VI) complexes with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylchromenilium derivatives in solutions**

| Reagent | Mo(VI) : L | $pH_{opt}$ | λ, nm | Δλ, nm | $\varepsilon \cdot 10^{-4}$ | lgβ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MPDOCh | 1:2 | 2.5 | 485 | 50 | 1.3 | 11.23 |
| 4'-Br- MPDOCh | 1:2 | 1.5 | 490 | 70 | 2.3 | 10.18 |
| 4'-Cl- MPDOCh | 1:2 | 1.0 | 495 | 65 | 1.9 | 9.98 |

the reaction increase in the series MPDOCh - 4'-Cl-MPDOCh - 4'-Br-MPDOCh, which is associated with the effect of "weighting" of the reagent molecule, and the corresponding complexes can be effective analytical forms for the development of methods of photometric and extraction photometric determination of Mo (VI).

*CONCLUSIONS*. In this work, we determined the chemico-analytical characteristics and composition of the complexes formed in the Mo(VI)–DOCh systems. The composition of the complexes (Mo(VI):DOCh = 1:2) was found by spectrophotometric methods (molar ratios, equilibrium shift). Based on a combination of spectrophotometric and mass spectrometric data, a probable complex chemistry is pro

posed. It was shown that the $MoO_2^{2+}$ cation acts as a complexing agent, and the ligand enters into the reaction in the form of an anhydrobase. It was found that halogen-containing derivatives of MPDOCh form more intensely colored and stable complexes with Mo (VI) than MPDOCh, and the optimal pH of complexation shifts to a more acidic region.

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ МОЛІБДЕНУ (VI) З 6,7-ДИГІДРОКСИ-4-МЕТИЛ-2-ФЕНІЛХРОМЕНІЛІЄМ ТА ЙОГО ГАЛОГЕНПОХІДНИМИ В РОЗЧИНАХ

О.М. Чеботарьов*, Д.О. Барбалат, М.В. Жеребко, Д.В. Снігур

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна*
** e-mail: alexch@ukr.net*

Досліджено комплексоутворення молібдену(VI) з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілхроменілієм (МФДОХ) і його хлор- та бромпохідними, що містять атом галогену в положенні 4 фенільного кільця. Склад комплексів Mo(VI) : L = 1:2 встановлено класичними спектрофотометричними методами. На основі сукупності спектрофотометричних і мас-спектрометричних даних запропоновано хімізм комплексоутворення. Показано, що комплексоутворювачем виступає катіон $MoO_2^{2+}$, а ліганд вступає в реакцію у формі ангідроосновн. Визначені хіміко-аналітичні характеристики утворених комплексів, а також відмічено, що галогенпохідні МФДОХ утворюють більш інтенсивно забарвлені і стійкі комплекси з Mo(VI).

К л ю ч о в і  с л о в а: 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілхроменілій; молібден(VI); комплексоутворення; спектрофотометрія.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МОЛИБДЕНА (VI) С 6,7-ДИГИДРОКСИ-4-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛХРОМЕНИЛИЕМ И ЕГО ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ В РАСТВОРАХ

А.Н. Чеботарёв*, Д.А. Барбалат, М.В. Жеребко, Д.В. Снигур

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082 Украина*
** e-mail: alexch@ukr.net*

Синтезирован ряд галогенсодержащих производных перхлората 6,7- дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия. Исследованы особенности комплексообразования молибдена(VI) с 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилхроменилием и его хлор и бромопроизводными, которые содержат атом галогена в положении 4 фенильного кольца. Состав комплексов Mo(VI):L = 1:2 установлен классическими спектрофотометрическими методами. Определены молярные коэффициенты светопоглощения комплексов молибдена(VI) с незамещенным и хлоро- и бромопроизводными перхлората 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилхроменилия, которые соответственно составляют $1{,}3\cdot10^4$, $1{,}9\cdot10^4$ и $2{,}3\cdot10^4$. Рассчитано логарифмы констант устойчивости, которые соответственно равны 11,23, 9,98 и 10,18. На основании совокупности спектрофотометрических и масс-спектрометрических данных предложен вероятный механизм комплексообразования молибдена(VI) с производными перхлората 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия. Показано, что при оптимальных условиях взаимодействия комплексообразователем выступает катион молибденила, а лиганд вступает в реакцию в форме ангидрооснования. Определены химико-аналитические характеристики образованных комплексов, а также отмечено, что галогенпроизводные МФДОХ образуют бо-

лее интенсивно окрашенные и достаточно устойчивые комплексы с Mo(VI). Отмечено, что молярный коэффициент светопоглощения увеличивается с увеличением молярной массы соответствующих комплексов. Показано, что оптимальное pH комплексообразования сдвигается в кислую область тем сильнее, чем больше электроотрицательность галогена в молекуле лиганда. Отмечено, что новые комплексы молибдена (VI) с хлоро- и бромопроизводными перхлората 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилхроменилия является электронейтральными и пригодными для разработки экстракционных и сорбционных методик концентрирования микроколичеств молибдена(VI). К тому же, предлагаемые комплексы могут быть использованы в качестве новых аналитических форм для прямого спектрофотометрического определения следовых количеств молибдена(VI) в объектах различной природы.

К л ю ч е в ы е  с л о в а: 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилхроменилий; молибден(VI); комплексообразование; спектрофотометрия.

REFERENCES

1. *Марченко З., Бальцежак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе. / Пер. с польск. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
2. *Pyrzynska K.* Determination of molybdenum in environmental samples // Anal. Chim. Acta. -2007. -**590**, № 1. -P. 40–48.
3. *Ivanov V.M., Kochelaeva G.A., Prokhorova G.V.* Methods for Determining Molybdenum // J. Analyt. Chem. -2002. -**57**, № 9. -P. 758–772.
4. *Gürkan R., Aksoy Ü., Ulusoy H., Akçay M.* Determination of low levels of molybdenum in food samples and beverages by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry // J. Food Comp. and Anal. -2013. -**32**. -P. 74–82.
5. *Oviedo J., Fialho L., Nobrega J.* Determination of molybdenum in plants by vortex-assisated emulsification solidified floating organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. B. -2013. -**86**. -P. 142–145.
6. *Ünal Ü., Some G.* A new and very simple procedure for the differential pulse polarographic determination of ultra trace quantities of tungsten using catalytic hydrogen wave and application to tobacco sample // J. Electroanalyt. Chem. -2012. -**687**. -P. 64–70.
7. *Zarei K.* Simultaneous voltammetric determination of Mo(VI) and W(VI) by adsorptive differential pulse stripping method using adaptive neuro-fuzzy inference sys-tem // J. Analyt. Chem. -2013. -**68**, № 10. -P. 885–890.
8. *Bednar A.J., Mirecki J.E., Inouye L.S. et al.* The determination of tungsten, molybdenum, and phosphorus oxyanions by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometery // Talanta. -2007. -**72**. -P. 1828–1832.
9. *Nakano S., Kamaguchi C., Hirakawa N.* Flow-injection catalytic spectrophotometic determination of molybdenum(VI) in plants using bromate oxidative coupling of *p*-hydrazinobensenesulfonic acid with N-(1-naphthyl)ethylenediamine // Talanta. -2010. -**81**. -P. 786–791.
10. *Pytlakowska K., Feist B.* Spectrophotometric determination of molybdenum in the presence of tungsten using gallein and benzyldodecyldimethylammonium bromide // J. Analyt. Chem. -2013. -**68**, № 1. – P. 39–40.
11. *Zalov Z., Verdizade N.* Extraction-spectrophotometry determination of tungsten

with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and hydrophobic amines // J. Analyt. Chem. -2013. -**68**, № 3. -P. 212–217.

12. *Tsiganok L.P., Vaculich A.N., Vishnikin A.B., Koltsova E.G.* Spectrophotometric determination of tungsten based on molybdotungsten isopolyanions in presence of non-ionic surfactant // Talanta. -2005. -**65**. -P. 267–270.
13. *Куліченко С.А., Щербина М.Г.* Кольорометричне визначення молібдену в міцелярних екстрактах катіонної ПАР // Методы и объекты хим. анализа. -2012. - , №1. -С. 39–44.
14. *Екабаль А.К.Х.* Диоксихроменолы, модифицированные катионными поверхностно-активными веществами – реагенты для фотометрического определения некоторых ионов металлов / Автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.02 // АН УССР. ФХИ им. А.В. Богатского. Одесса. -1987.
15. *Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Барбалат Д.А., Михайлова А.С.* Комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с некоторыми производными хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах // Укр. хим. журн. -2016. -**82**, № 11. -С. 44–51.
16. *Чеботарёв А.Н., Шафран К.Л.* Сорбционно-спектрофотометрическое определение молибдена в растительных материалах // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 3–4. -С. 36–39.
17. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам. -М.: Химия, 1985.

REFERENCES

1. Marchenko Z., Balczezshak M. Spectrophotometric methods in UV and Vis region in inorganic analysis. (Moscow: BINOM, Laboratoria znanyi, 2007). [in Russian].
2. Pyrzynska K. Determination of molybdenum in environmental samples. *Anal. Chim. Acta*. 2007. **590**(1): 40.
3. Ivanov V.M., Kochelaeva G.A., Prokhorova G.V. Methods for Determining Molybdenum. *J. Analyt. Chem*. 2002. **57**(9): 758.
4. Gürkan R., Aksoy Ü., Ulusoy H., Akçay M. Determination of low levels of molybdenum in food samples and beverages by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry. *J. Food Comp. and Anal*. 2013. **32**: 74.
5. Oviedo J., Fialho L., Nobrega J. Determination of molybdenum in plants by vortex-assisated emulsification solidified floating organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta. B*. 2013. **86**: 142.
6. Ünal Ü., Some G. A new and very simple procedure for the differential pulse polarographic determination of ultra trace quantities of tungsten using catalytic hydrogen wave and application to tobacco sample. *J. Electroanalyt. Chem*. 2012. **687**: 64.
7. Zarei K. Simultaneous voltammetric determination of Mo(VI) and W(VI) by adsorptive differential pulse stripping method using adaptive neuro-fuzzy inference sys-tem. *J. Analyt. Chem*. 2013. **68**(10): 885.
8. Bednar A.J., Mirecki J.E., Inouye L.S., Winfield L.E., Larson S.I., Ringelberg D.B. The determination of tungsten, molybdenum, and phosphorus oxyanions by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometery. *Talanta*. 2007. **72**: 1828.
9. Nakano S., Kamaguchi C., Hirakawa N. Flow-injection catalytic spectrophotometic

determination of molybdenum(VI) in plants using bromate oxidative coupling of *p*-hydrazinobensenesulfonic acid withN-(1-naphthyl)ethylenediamine. *Talanta*. 2010. **81**: 786.

10. Pytlakowska K., Feist B. Spectrophotometric determination of molybdenum in the presence of tungsten using gallein and benzyldodecyldimethylammonium bromide. *J. Analyt. Chem*. 2013. **68**(1): 39.
11. Zalov Z., Verdizade N. Extraction-spectrophotometry determination of tungsten with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and hydrophobic amines. *J. Analyt. Chem*. 2013. **68**(3): 212.
12. Tsiganok L.P., Vaculich A.N., Vishnikin A.B., Koltsova E.G. Spectrophotometric determination of tungsten based on molybdotungsten isopolyanions in presence of non-ionic surfactant. *Talanta*. 2005. **65**: 267.
13. Kulichenko S.A., Sherbina M.G. Colorimetric determination of molibdenum in cationic surfactants micellar extracts. *Methods and objects of Chem. analysis*. 2012. **7**(1): 39. [in Ukrainian].
14. Ekbal A.K.H. Dioxychromenols modified by cationic surfactants as reagents for some metal ion photometric determination: PhD thesis. (Odesa Phisico-chemical institute O. V. Bogatskyi, 1987). [in Russian].
15. Chebotaryov A.N., Snigur D.V., Barbalat D.O., Mykhailova A.S. Complexation of Mo(VI) and W(VI) with some derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chloride in solution. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2016. **82**(11): 44.
16. Chebotaryov A.N., Shafran K. L. Sorbtion-spectrophotometric determination of molybdenumin plants matirials. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2000. **66**(3–4): 36. [in Russian].
17. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photometric methods. (Moscow: Himia, 1985). [in Russian].

Надійшла 25.11.2019

УДК 541.123.3. doi: 10.33609/0041-6045.86.3.2020.35-47

**О. А. Корнієнко*, О. І. Биков, А.В. Самелюк, Ю.В. Юрченко**

# ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1250 °С

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ, 03680, Україна*
**e-mail: Kornienkooksana@ukr.net*

За допомогою методів рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів досліджено фазові рівноваги в системі $CeO_2$—$La_2O_3$—$Eu_2O_3$ при температурі 1250 °С у всьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини поля на основі гексагональної (*A*) модифікації $La_2O_3$, кубічної (*C*) та моноклінної (*B*) модифікації $Eu_2O_3$ та кубічної модифікації з структурою типу флюориту (*F*) $CeO_2$. Визначено границі фазових полів та параметри елементарних комірок утворених фаз.

К л ю ч о в і с л о в а: оксиди РЗЕ, фазові рівноваги, тверді розчини.

*ВСТУП.* Дослідження фазових рівноваг в системах $CeO_2$-$La_2O_3$-$Ln_2O_3$ має як практичний, так і науковий інтерес. Матеріали на основі оксидів церію та РЗЕ перспективні для використання в медицині, енергетиці та машинобудуванні у зв'язку з унікальністю їхніх властивостей [1-9]. Діаграми стану вказаних систем є фізико-хімічною основою для створення таких матеріалів, як тверді електроліти для паливних комірок, кисневі газові датчики, носії каталізаторів, захисні покриття на сплави та інше. Тверді розчини на основі діоксиду церію є найбільш перспективними електролітами, що працюють при помірних температурах, оскільки їх іонна провідність та чутливість до парціального тиску кисню набагато вище, ніж у $ZrO_2$ стабілізованого $Y_2O_3$ (YSZ) [1, 2, 4]. Системи $CeO_2$-$Ln_2O_3$ можуть бути використані в ядерній енергетиці для розробки безпечних та надійних технологій утилізації відходів атомної промисловості та розвитку нової генерації реакторів [3, 9]. У сучасний період ведеться активний пошук матеріалів щодо отримання інертної матриці для іммобілізації плутонію. Матеріал інертної матриці повинен відповідати жорстким умовам: відзначатись високим коефіцієнтом поглинення нейтронів, низькими теплопровідністю та коефіцієнтом термічного розширення, від-

© О. А. Корнієнко, О. І. Биков, А.В. Самелюк, Ю.В. Юрченко, 2020

сутністю фазових перетворень і стабільністю при високих температурах. Керамічна матриця може бути використана для фіксації трансуранових елементів, тому що характеризується високою термодинамічною стабільністю та не зазнає змін на протязі тривалого часу. Системи з оксидом церію находять застосування в медицині в якості біомаркерів і біоінертних керамічних матеріалів. [7, 8].

Фазові співвідношення в бінарних системах з оксидами церію та рідкісноземельними елементами досліджені в повному обсязі [10-25]. Відомості про фазові рівноваги в потрійній системі $CeO_2$-$La_2O_3$-$Eu_2O_3$ в літературі відсутні. Таким чином, дослідження фазових рівноваг у вище вказаній системі є досить актуальним.

Фазові рівноваги в подвійній системі $CeO_2$-$La_2O_3$ досліджено в [10 - 18]. Встановлено, що в системі $CeO_2$-$La_2O_3$ утворюються два типа твердих розчинів: кубічної структури на основі флюориту F-$CeO_2$ та гексагональної на основі A-$La_2O_3$, які розділені двофазним полем (A+F). Границі областей гомогенності твердих розчинів на основі F-$CeO_2$ та A-$La_2O_3$ визначені складами, що містять 45-50 мол. % $La_2O_3$ і 75-80 мол. % $La_2O_3$ при 1500 °С, 45-50 мол. % $La_2O_3$ і 80-85 мол. % $La_2O_3$ при 1100 °С, [18 ].

Фазові рівноваги в подвійній системі на основі оксидів церію та європію досліджено в [19-23]. Встановлено, що в системі $CeO_2$-$Eu_2O_3$ утворюються три типи твердих розчинів: на основі кубічної модифікації F-$CeO_2$ та C-$Eu_2O_3$, а також моноклінної модифікації B-$Eu_2O_3$, що розділені двофазними полями(F + C) і (C + B). З пониженням температури до 1000 °С кількість фазових полів зменшується за рахунок того, що моноклінна B-модифікація $Eu_2O_3$ існує вище температури 1000 °С. Розчинність $Eu_2O_3$ в F-модифікації $CeO_2$ складає ~20 мол. % при 1100, 1500 °С. Протяжність області гомогенності твердого розчину на основі B-$Eu_2O_3$ при температурі 1100 °С залишається незначною та становить (< 1 мол. %). При знижені температури до 600 °С області гомогенності твердих розчинів на основі F-$CeO_2$ та C-$Eu_2O_3$ звужуються. Межі областей гомогенності твердих розчинів на основі F-$CeO_2$ та C-$Eu_2O_3$ при 600 °С визначені складами, що містять 10-15 мол. % $Eu_2O_3$ та 97-98 мол. % $Eu_2O_3$, відповідно [23].

Фазові взаємодії в системі $La_2O_3$–$Eu_2O_3$ досліджено в [19, 24-25]. Для системи $La_2O_3$–$Eu_2O_3$ рентгенівським методом встановлено широкі області гомогенності з гексагональною і моноклінною структурами, які розділені вузькою двофазною областю. З підвищенням температури розчинність $Eu_2O_3$ у твердому розчині A-$La_2O_3$ збільшується, а розчинність $La_2O_3$ у B-$Eu_2O_3$ зменшується [25]. Розчинність $La_2O_3$ у B-$Eu_2O_3$ становить 19 мол. % при 1500 °С [24].

Метою роботи є дослідження взаємодії оксидів церію, лантану та європію при 1250 °С у всьому інтервалі концентрацій та побудова відповідного ізотермічного перерізу.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Для дослідження фазових рівноваг в потрійній системі $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$ були приготовлені зразки, склади яких лежать на чотирьох променях: $CeO_2$ - (50 мол. % $La_2O_3$-50 мол. % $Eu_2O_3$),

$Eu_2O_3$ - (50 мол. % $La_2O_3$-50 мол. % $CeO_2$), $CeO_2$ - (10 мол. % $La_2O_3$-90 мол. % $Eu_2O_3$) та $La_2O_3$- (50 мол. % $Eu_2O_3$-50 мол. % $CeO_2$. Як вихідні речовини використовували церій азотнокислий $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ та $La_2O_3$ марки ЛаО-1, а також $Eu_2O_3$ з вмістом основних компонентів 99,99 %. Оксиди перед зважуванням просушували в муфелі при 1200 °С (2 год). Шихти розчиняли у $HNO_3$ (1:1), випарювали та прожарювали при 800 °С протягом 2 год. Порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм одностороннім пресуванням у сталевій прес-формі без зв'язки під тиском 10–30 МПа. Термообробку проводили в печі з нагрівачами H23U5T (фехраль) при 1250 °С протягом 6200 год, у повітрі. Охолодження проводили разом з піччю. В області низьких температур ( $\leq$ 1250 °С) фазові рівноваги, що включають процеси розпаду та впорядкування, встановлюються досить повільно внаслідок малої швидкості дифузійних процесів в катіонній підгратці, що обумовлює необхідність довготривалого відпалу зразків [26]. Через певні проміжки часу перевіряли повноту синтезу, зразки перетирали, пресували та здійснювали подальшу термічну обробку. Після відпалу протягом 6200 год (1250 °С) зміни фазового складу зразків не спостерігали.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків виконували за методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі ($CuK_\alpha$-випромінювання, Ni - фільтр). Крок сканування складав 0.05–0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 10 до 100°. Параметри елементарних комірок розраховували за методом найменших квадратів з використанням програми LATTIC з похибкою не нижче 0.0002 нм для кубічної фази. Для встановлення фазового складу застосовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPSDS International Center for Diffraction Data 1999).

Мікроструктури вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії на не травлених шліфах відпалених зразків, які попередньо надавали ультразвуковому очищенню в ацетоні та напилювали шар золота, на установці SUPERPROBE-733 (JEOL, Japan, Palo Alto, CA) у зворотно відбитих електронах (BSE).

У потрійній системі $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$ при 1250 °С нові фази не виявлені. Характер фазових рівноваг в системі визначає будова обмежуючих подвійних систем. При 1250 °С в системі $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$ утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної модифікації (F) із структурою типу флюориту $CeO_2$, моноклінної (B) і кубічної (C) модифікацій $Eu_2O_3$, гексагональної (A) модифікації $La_2O_3$.

За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$ при 1250 °С (рис. 1). Вихідний хімічний і фазовий склад зразків, випалених при 1250 °С, параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться в рівновазі при заданій температурі приведені в таблиці.

В області з великим вмістом оксиду європію утворюються тверді розчини на основі моноклінної B-модифікації $Eu_2O_3$. Область гомогенності B-$Eu_2O_3$ займає незначну площу ізотермічного перерізу.

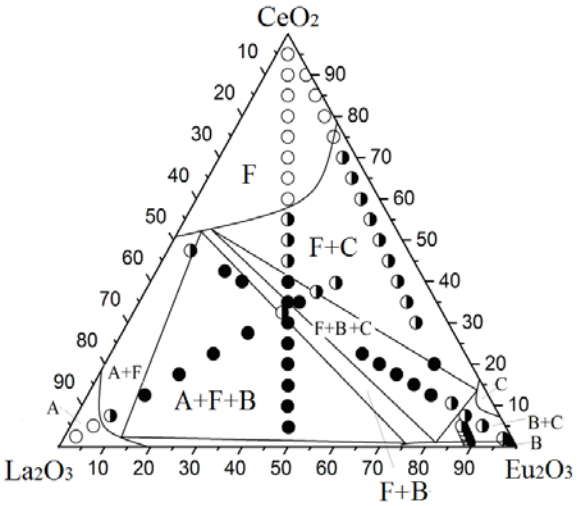



Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $CeO_2$-$Ln_2O_3$-$Eu_2O_3$ при температурі 1250 °С (●- трифазні ◑ - двофазні та ○ – однофазні зразки)

Границя області гомогенності вище вказаних твердих розчинів проходить від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах $CeO_2$-$Eu_2O_3$ (0-1 мол. % $CeO_2$) та $La_2O_3$-$Eu_2O_3$ (0-25 мол. %). Встановлено, що зразки складів 0.5 мол. % $CeO_2$-0.5 мол. % $La_2O_3$-99 мол. % $Eu_2O_3$ та 1 мол. % $CeO_2$-9.9 мол. % $La_2O_3$-89.1 мол. % $Eu_2O_3$ належить до двофазної області (B + C).

Звідси випливає, що межа існування зазначених твердих розчинів досить вузька та становить менше 0.5 мол. % $CeO_2$. Тверді розчини на основі B-$Eu_2O_3$ перебувають в рівновазі з усіма фазами, що утворюються при даній температурі та існують в двофазних (C + B), (B + F) (A + B) та трифазних (F + B + A), (F + B + C) областях (табл.).

Вздовж сторони обмежуючої подвійної системи утворюється область гомогенності твердих розчинів на основі кубічної модифікації оксиду європію.

Слід відмітити, що в області багатій $La_2O_3$ в дослідженій системі повинні утворюватися тверді розчини на основі A-$La_2O_3$, однак оксид лантану на повітрі гідратує і замість гексагональної фази $La_2O_3$ спостерігали утворення гідроксиду лантану $La(OH)_3$. Область гомогенності вище вказаних твердих розчинів вигнута в напрямку кута з великим вмістом оксиду лантану та проходить від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах $CeO_2$-$La_2O_3$ (100-83 мол. % $La_2O_3$) та $La_2O_3$-$Eu_2O_3$ (100-80 мол. % $La_2O_3$). Тверді розчини A-$La_2O_3$ існують в двофазних (A + F), (A + B) та трифазній (A + B + F) областях.

Область гомогенності твердого розчину на основі кубічної модифікації типу флюориту F-$CeO_2$ має достатню протяжність. Нижня концентраційна границя області гомогенності вище вказаних твердих розчинів вигнута в напрямку зменшення вміст оксиду церію та проходить

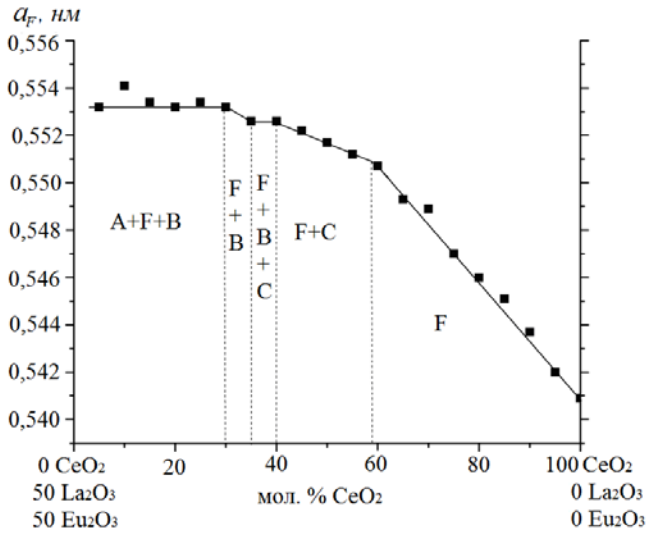



Рис. 2. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F-$CeO_2$), за перерізом $CeO_2$–(50 мол. % $La_2O_3$–50 мол. % $Eu_2O_3$) після термообробки зразків при 1250 °С.

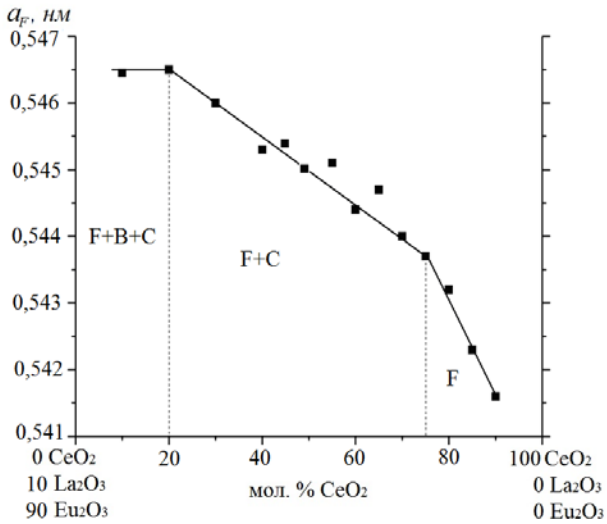



Рис. 3 – Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F-$CeO_2$), за перерізом $CeO_2$–(10 мол. % $La_2O_3$–90 мол. % $Eu_2O_3$) після термообробки зразків при 1250°C.

від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах $CeO_2$-$La_2O_3$ (100-51 мол. % $CeO_2$) та $CeO_2$-$Eu_2O_3$ (100-79 мол. % $CeO_2$). Протяжність F-фази визначається за рентгенограмами зразків наступних складів: 60 мол. % $CeO_2$-20 мол. % $La_2O_3$-20 мол. % $Eu_2O_3$, 75 мол. % $CeO_2$-2.5 мол. % $La_2O_3$-22.5 мол. % $Eu_2O_3$- однофазні (F), 55 мол. % $CeO_2$-22.5 мол. % $La_2O_3$-22.5 мол. % $Eu_2O_3$, 70 мол. % $CeO_2$-3 мол. % $La_2O_3$-27 мол. % $Eu_2O_3$ – двофазні (F+C). Параметри елементарної комірки твердого розчину типу флюориту змінюються від $a$ = 0.5409 нм, для чистого $CeO_2$ до $a$ = 0.5512 нм для двофазного зразка (F + C), що містить 55 мол. % $CeO_2$-22.5 мол. % $La_2O_3$-22.5 мол. % $Eu_2O_3$та до $a$ = 0.5526 нм для трифазного зразка (F + B + C), що містить 40 мол. % $CeO_2$-30 мол. % $La_2O_3$-30 мол. % $Eu_2O_3$ та до $a$ = 0.5532 нм для трифазного зразка (A +

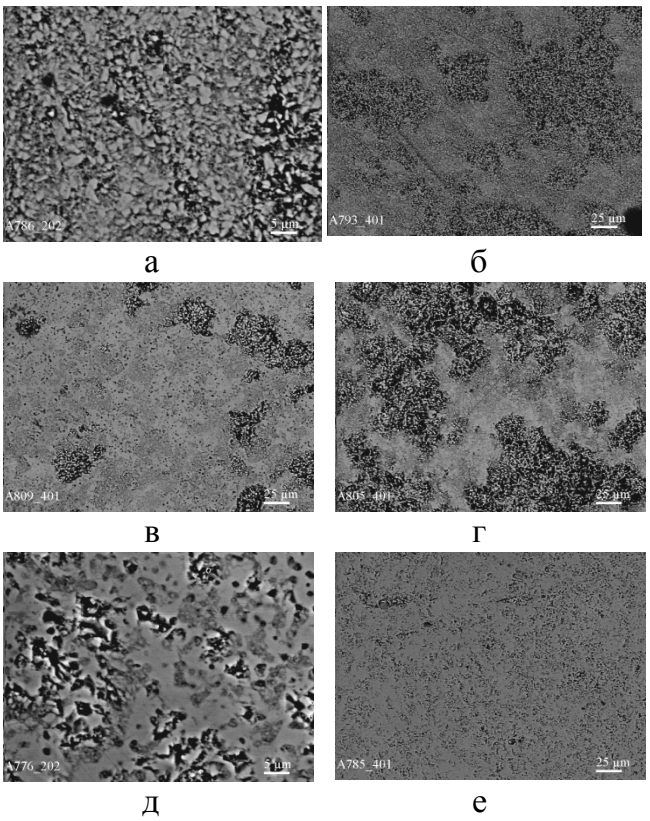



Рис. 4 – Мікроструктури зразків системи $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$, випалених при 1250 °C, BSE: а -35 мол. % $CeO_2$–32,5 мол. % $La_2O_3$–32,5 мол. % $Eu_2O_3$, ×2000 (B); б -2.5 мол. % $CeO_2$–30 мол. % $La_2O_3$–30 мол. % $Eu_2O_3$, ×400 (B + C); в – 22.5 мол. % $Y_2O_3$–22.5 мол. % $La_2O_3$–55 мол. % $Eu_2O_3$, × 2000 (F+B+C); г - 20 мол. % $CeO_2$–20 мол. % $La_2O_3$–60 мол. % $Eu_2O_3$, × 400 (F+B+C); д - 55 мол. % $Y_2O_3$–22.5 мол. % $La_2O_3$–22.5 мол. % $Eu_2O_3$, × 2000 (F + C); е- 90 мол. %$CeO_2$–5 мол. % $La_2O_3$–5 мол. %$Eu_2O_3$, ×400 (F).

F + B), що містить 30 мол. % $CeO_2$-35мол. % $La_2O_3$ -35 мол. % $Eu_2O_3$ вздовж променю $CeO_2$ ( 50 мол. % $La_2O_3$-35 мол. % $Eu_2O_3$). А також від $a$ = 0.5409 нм, для чистого $CeO_2$ до $a$ = 0.5444 нм для двофазного зразка (F + C), що містить 70 мол. % $CeO_2$-3 мол. % $La_2O_3$-27 мол. % $Eu_2O_3$

Таблиця

**Вихідний хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз після випалу зразків системи $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$ при 1250 ºС, 6200 год. (за даними РФА, та електронної мікроскопії)**

| Хімічний склад, мол. % | | | Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм | Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a$± 0.0002) | |
|---|---|---|---|---|---|
| $CeO_2$ | $La_2O_3$ | $Eu_2O_3$ | | <C> | <F> |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Переріз $CeO_2$ - (50 мол. % $La_2O_3$ – 50 мол.% $Eu_2O_3$) | | | | | |
| 5 | 47.5 | 47.5 | <A>+<F>+<B> | - | 0,5532 |
| 10 | 45 | 45 | <A>+<F>+<B> | - | 0,5541 |
| 15 | 42.5 | 42.5 | <A>+<F>+<B> | - | 0,5534 |
| 20 | 40 | 40 | <A>+<F>+<B> | - | 0,5532 |
| 25 | 37.5 | 37.5 | <A>+<F>+<B> | - | 0,5534 |
| 30 | 35 | 35 | <A>+<F>+<B> | - | 0,5528 |
| 35 | 32.5 | 32.5 | <F>+<B>+<C> | 1,1058 | 0,5526 |
| 40 | 30 | 30 | <F>+<B>+<C> | 1,1057 | 0,5526 |
| 45 | 27.5 | 27.5 | <F>+<C> | 1,1044 | 0,5522 |
| 50 | 25 | 25 | <F>+<C> | 1,1029 | 0,5517 |
| 55 | 22.5 | 22.5 | <F>+<C> | 1,1012 | 0,5512 |
| 60 | 20 | 20 | <F> | - | 0,5507 |
| 65 | 17.5 | 17.5 | <F> | - | 0,5493 |
| 70 | 15 | 15 | <F> | - | 0,5489 |
| 75 | 12.5 | 12.5 | <F> | - | 0,5470 |
| 80 | 10 | 10 | <F> | - | 0,5460 |
| 85 | 7.5 | 7.5 | <F> | - | 0,5451 |
| 90 | 5 | 5 | <F> | - | 0,5437 |
| 95 | 2.5 | 2.5 | <F> | - | 0,5442 |
| 100 | 0 | 0 | <F> | - | 0,5409 |
| Переріз $CeO_2$ - (10 мол. % $La_2O_3$– 90 мол.% $Eu_2O_3$) | | | | | |
| 1 | 9.9 | 89.1 | <C> + <B> | - | - |
| 2 | 9.8 | 88.2 | <C> + <B> | - | - |
| 3 | 9.7 | 87.3 | <C> + <B> | - | - |
| 4 | 9.6 | 86.4 | <C> + <B> | - | - |
| 5 | 9.5 | 85.5 | <C> + <B> | - | - |
| 10 | 8.5 | 76.5 | <F>+<B>+<C> | - | 0,5464 |
| 20 | 8 | 72 | <F>+<B>+<C> | - | 0,5465 |
| 30 | 7 | 63 | <F> + <C> | - | 0,5460 |
| 40 | 6 | 54 | <F> + <C> | - | 0,5453 |
| 45 | 5.5 | 49.5 | <F>+<C> | - | 0,5454 |
| 50 | 5 | 45 | <F>+<C> | - | 0,5450 |
| 55 | 4.5 | 40.5 | <F>+<C> | - | 0,5451 |

Продовження таблиці

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| 60 | 4 | 36 | <F>+<C> | - | 0,5444 |
| 65 | 3.5 | 31.5 | <F>+<C> | - | 0,5447 |
| 70 | 3 | 27 | <F>+<C> | - | 0,5444 |
| 75 | 2.5 | 22.5 | <F> | - | 0,5437 |
| 80 | 2 | 18 | <F> | - | 0,5432 |
| 85 | 1.5 | 13.5 | <F> | - | 0,5423 |
| 90 | 1 | 9 | <F> | - | 0,5416 |
| | | Переріз $Eu_2O_3$ - (50 мол. % $CeO_2$– 50 мол.% $La_2O_3$) | | | |
| 0.5 | 0.5 | 99 | <B>+<C> | 1,0840 | - |
| 1 | 1 | 98 | <B>+<C> | 1,0842 | - |
| 1.5 | 1.5 | 97 | <B>+<C> | 1,0845 | - |
| 2 | 2 | 96 | <B>+<C> | 1,0848 | - |
| 5 | 5 | 90 | <B>+<C> | 1,0851 | - |
| 7.5 | 7.5 | 85 | <B>+<C> | 1,0856 | - |
| 12.5 | 12.5 | 75 | <F>+<B>+<C> | 1,0900 | 0,5546 |
| 15 | 15 | 70 | <F>+<B>+<C> | 1,0890 | 0,5545 |
| 17.5 | 17.5 | 65 | <F>+<B>+<C> | 1,0900 | 0,5544 |
| 20 | 20 | 60 | <F>+<B>+<C> | 1,0880 | 0,5545 |
| 22.5 | 22.5 | 55 | <F>+<B>+<C> | 1,0910 | 0,5545 |
| 40 | 40 | 20 | <A>+<F>+<B> | - | 0,5549 |
| 42.5 | 42.5 | 15 | <A>+<F>+<B> | - | 0,5550 |
| 47.5 | 47.5 | 5 | < F > + < A > | - | 0,5562 |
| | | Переріз $La_2O_3$ - (50 мол. % $CeO_2$– 50мол.% $Eu_2O_3$) | | | |
| 2.5 | 95 | 2.5 | <A> | - | - |
| 5 | 90 | 5 | <A> | - | - |
| 7.5 | 85 | 7.5 | <F> + <A> | - | - |
| 12.5 | 75 | 12.5 | <A>+<F>+<B> | - | - |
| 17.5 | 65 | 17.5 | <A>+<F>+<B> | - | - |
| 22.5 | 55 | 22.5 | <A>+<F>+<B> | - | - |
| 22.5 | 55 | 22.5 | <A>+<F>+<B> | - | - |
| 20 | 40 | 20 | <A>+<F>+<B> | - | - |
| 32.5 | 35 | 32.5 | <F>+<B> | - | - |
| 35 | 30 | 35 | <F>+<B>+<C> | - | - |
| 37.5 | 25 | 37.5 | <F>+<C> | - | - |
| 40 | 20 | 40 | <F>+<C> | - | - |

* При заданих умовах (Т = 1250 °С. 6200 год., на повітрі) гексагональна модифікація А–$La_2O_3$ в зазначених складах не гартується. замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації А–$La(OH)_3$. Позначення фаз: <A>– тверді розчини на основі гексагональної модифікації $La_2O_3$;<C>– на основі кубічної модифікації $Eu_2O_3$; <B>– тверді розчини на основі моноклінної модифікації $Eu_2O_3$. F – тверді розчини на основі кубічної модифікації з структурою типу флюориту $CeO_2$.

та до $a$ = 0.5465 нм для трифазного зразка (F + B + C), що містить 20 мол. % $CeO_2$-8 мол. % $La_2O_3$-72 мол. % $Eu_2O_3$ ( табл, рис. 2, 3).

Мікроструктури, що характеризують різні фазові області даного ізотермічного перерізу представлені на рис. 4.

Мікроструктура однофазного зразка B-$Eu_2O_3$ характеризується зернами ізометричної форми рис. 4 а. На рис. 4 б представлена структура, що належить гетерогенній області (C+B). Дана структура характеризується крихкою фазою, що належить C- $Eu_2O_3$, а фаза B- $Eu_2O_3$ характеризується мінімальною кількістю пор. На рис. 4 в, г представлено структура трифазної області (F+B+C). Всі фази чітко розрізняються за контрастом. Згідно даних мікрорентгеноспектрального аналізу, темна область збагачена церієм, і може бути ідентифікована як фаза F- $CeO_2$, світла фаза збагачена європієм і належить B-$Eu_2O_3$, крихка фаза відповідає C- $Eu_2O_3$.

*ВИСНОВКИ*. За допомогою методів рентгенофазового та мікроструктурного аналізів вперше досліджено фазові рівноваги в потрійній системі $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$ при 1250 °C. Отримані дані рентгенофазового та мікроструктурного аналізів узгоджуються між собою. Встановлено, що ізотермічний переріз діаграми стану системи $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$ при 1250 °C характеризується наявністю двох трифазних (F+B+C), (A+F+B) та п’яти двофазних (A+F), (A+B), (F+B), (B+C), (F+C) областей. Для визначення положення границь фазових полів наряду з даними щодо фазового складу зразків використовували концентраційні залежності параметрів елементарних комірок утворених фаз. На основі отриманих даних встановлено, що параметри елементарної комірки F-$CeO_2$ збільшується з зростанням вмісту $Ln^{3+}$. Зміна параметрів елементарної комірки фаз визначається стеричним фактором - іонними розмірами катіонів $Ce^{4+}$ (0.090 нм), а також $La^{3+}$ (0. 114 нм) та $Eu^{3+}$ (0. 0985 нм). Іони $Ln^{3+}$ заміщують іони $Ce^{4+}$ у вузлах решітки типу флюориту, а для збереження зарядової нейтральності кристалу компенсація різниці зарядів іонів відбувається завдяки появі кисневих вакансій у вузлах іонів кисню. Однак, є певні граничні значення розчинності $Ln^{3+}$, які відповідають критичній концентрації вакансій, за межами яких решітка типу флюориту *Fm3m* стає нестійкою і перетворюється на іншу кубічну решітку *Ia3*, яка характерна для твердих розчинів C-типу на основі оксидів РЗЕ.

Представлені результати можуть бути використані для вибору оптимальних складів та розробки нових функціональних матеріалів з покращеними характеристиками.

## ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1250 °C

О. А. Корниенко, А. И. Быков, А.В. Самелюк, Ю.В. Юрченко

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ, 03680, Україна*
**e-mail: Kornienkooksana@ukr.net*

С помощью методов рентгеновского фазового и микроструктурного анализов исследова-

ны фазовые равновесия и структурные превращения в системе $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$ при температуре 1250 ºС во всем интервале концентраций. Установлено, что в системе образуются поля твердых растворов на основе кубической (F) модификации со структурой типа флюорита $CeO_2$, моноклинной (B) и кубической (C) модификации $Eu_2O_3$, а также гексагональной (A) модификации $La_2O_3$. Определены границы фазовых полей и параметры элементарных ячеек образующихся фаз.

К л ю ч е в ы е  с л о в а: оксиды РЗЭ, фазовые равновесия, твердые растворы

## PHASE RELATION STUDIES IN THE $CeO_2$-$La_2O_3$-$Eu_2O_3$ SYSTEM AT 1250 °C

O. A. Kornienko, O. I. Bykov, A.V. Sameliuk, Yu.V. Yurchenko

*I. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3 Krzhyzhanovskoho str., 03680 Kyiv, Ukraine*
**e-mail: Kornienkooksana@ukr.net*

Using the methods of physicochemical analysis (XRD, petrography, scanning electron microscopy analyses) phase equilibria were firstly investigated in the ternary system $CeO_2$–$La_2O_3$–$Eu_2O_3$ system at 1250 ºC. It was established that in the system there exist fields of solid solutions based on cubic with fluorite-type structure (F) and cubic (C) and monoclinic (B) modification $Eu_2O_3$ and hexagonal (A) modification of $La_2O_3$. No new phases were found. The refined lattice parameters of the unit cells for solid solutions for the systems were determined.

The cubic ceria-based solid solution has a fluorite-type structure and homogeneity field shows the maximum extension. It forms solid solutions of substitution type with phases of binary systems.

The boundary of the homogeneity field of F-phase is curved from the center of triangle toward the $CeO_2$ corner and passes through appropriate points in the binary $CeO_2$-$Eu_2O_3$(100-69 mol % $CeO_2$) and $CeO_2$–$La_2O_3$ (100-51 mol% $CeO_2$) systems. The lattice parameters for F phase vary from $a$ = 0.5409 nm in pure $CeO_2$to$a$ = 0.5512 nm in two-phase sample (F + C) containing 55 mol % $CeO_2$-22.5 mol % $La_2O_3$-22.5 mol % $Eu_2O_3$and to $a$ = 0.5526 nm in three-phase sample (F + B + C) containing 40 mol % $CeO_2$-30 mol % $La_2O_3$-30 mol % $Eu_2O_3$ and to $a$ = 0.5532 nm in three-phase sample (A + F + B) containing 30 mol % $CeO_2$-35 mol % $La_2O_3$-35 mol % $Eu_2O_3$along the section $CeO_2$ ( 50 mol % $La_2O_3$-35 mol % $Eu_2O_3$). The lattice parameters for F phase vary from $a$ = 0.5409 nm in pure $CeO_2$to$a$ = 0.5444 nm nm in two-phase sample (F + C), containing 70 mol % $CeO_2$-3 mol % $La_2O_3$-27 mol % $Eu_2O_3$and to $a$ = 0.5465 nm in three-phase sample (F + B + C) containing 20 mol % $CeO_2$-8 mol % $La_2O_3$-72 mol % $Eu_2O_3$.

The homogeneity field of solid solution based on A-$La_2O_3$ extends to 17 mol % $CeO_2$ and 20 mol % $Eu_2O_3$ in the corresponding binary systems and locates near the composition 5 mol % $CeO_2$-90 mol % $La_2O_3$-5 mol % $Eu_2O_3$ on the section $La_2O_3$ - (50 mol % $CeO_2$-50 mol % $Eu_2O_3$).

The boundary of the homogeneity field of B- $Eu_2O_3$ phase passes through appropriate points in the binary $CeO_2$-$EuO_3$ (0-1 mol% $CeO_2$) and–$Eu_2O_3$ (0-25 mol% $La_2O_3$) systems.

The isothermal section of the $CeO_2$– $La_2O_3$–$Eu_2O_3$ system at 1250°C contains four three-phase regions (A+F+B, F+B+C) and five two-phase regions (F+A, A+B, F+B, B+C, F+C).

K e y w o r d s: Phase equilibrium, Lattice parameter, solid solutions.

ЛІТЕРАТУРА


1. *Pinheiro D., Devi K. R. S., Karthik K., Jose A.* and Sugunan S. Phytogenic $CeO_2$-$Sm_2O_3$ nanocomposites with enhanced catalytic activity for reductionof 4-nitrophenol // Mater. Res. Express. – 2019. -**6**, -P.08-11.
2. *Sato K., Yugami H., Hashida T.* Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics // J. of Materials Science. – 2004. - **39.** – P.5765-5770.
3. *Zhu B., Tahara Y., Yasunaga K., Matsui T., Hori F., Iwase A.* Study on analysis crystal structure in $CeO_2$ doped with $Er_2O_3$ or $Gd_2O_3$ // J. of Rare Earths. – 2010. - **28.** – P.164-167.
4. *Kimpton J., Randle T.H., Drennan J.,* Investigation of electrical conductivity as f function of dopant-ion radius in the systems $Zr_{0.75}Ce_{0.08}M_{0.17}O_{1.92}$ (M = Nd, Sm,Gd, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Sc) // Solid State Ionics. – 2002. - **149.** – P.89-98.
5. *Anjana P.S., Joseph T., Sebastian M. T.,* Microwave dielectric properties of (1-x) $CeO_{2-x}$ $RE_2O_3$ (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, and Y) ($0 \leq x \leq 1$) ceramics // J. of Alloys and Compounds. – 2010. - **490.** – P.208-213.
6. *Zhu B., Ohno H., Kosugi S., Hori F., Yasunaga K., Ishikawa N., Iwase A.* Effects of swift heavy ion irradiation on the structure of $Er_2O_3$-doped $CeO_2$ // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2010. –**268.**– P.3199-3202.
7. *Garrido Pedrosa A.M., da Silva J.E.C., Pimentel P.M., Melo D.M.A., Silva F.R.G.* Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides // J. of Alloys and Compounds. – 2004. - **374.** – P.223-225.
8. *Maschio S., Aneggi E., Trovarelli A., Sergo V.* Influence of erbia or europia doping on crystal structure and microstructure of ceria-zirconia (CZ) solid solutions // Ceramics International. – 2008. - **34.** – P.1327-1333.
9. *Ito T., Yoshino M., Iwasaki K., Matsui T., Nagasaki T.* Photoluminescence of Er-containing metal oxide in U-band // Proceedings of International Symposium on Eco Topia Science. – 2007. –**07**. – P.128-130.
10. Sibieude F., Hernandez D. and Foex M., C.R. *Acad. Sci.*, 1974, **Ser. C**, **278**, 1273.
11. *Brauer G., Gradinger H.*Über heterotype Mischphasen bei Seltenerdoxyden. -J. Anorg. Algem. Chem. – 1954 –**276**. – P.209-226.
12. *Bacquet G., Bouysset C. and Hernandez D.* E.S.R. of $Gd^{3+}$ in $La_2O_3$ and its solid solutions with $CeO_2$. - J. Physique. – 1976. - **37(12)**. – P.204-207.
13. *Bevan D.J.M. and Mann A.W.* The crystal structure of $Y_7O_6F_9$. - Acta Cryst. – 1975. -**31**. -P.1406-1411.
14. *Minkova N. and Aslanian S.*Isomorphic substitutions in the $CeO_2$-$La_2O_3$ system at 850 °C.- Cryst. Res. Technol. – 1989. –**24**. –P.351-354.
15. *Sung B. J., Kil C. W., Hee L. C.* The crystal structure of ionic conductor $La_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$. - J. European Ceramic Society. – 2004. –**24**.-P.1291-1294.
16. *Morris B.C., Flavell W.R., Mackrodt W.C. and Morris M.A.* Lattice parameter changes in the mixed oxide system $La_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$ – a combined experimental and theoretical study. - J. Mater. Chem. – 1993. -**3 (10).** – P.1007.
17. *Sibieude F., Schiffmacher G. and Caro P.* Étude au microscope électronique de

structures modulées dans les régions systéme $La_2O_3$-$CeO_2$ riches en $La_2O_3$. - J. Solid State Chemistry. – 1978. - **23(3-4)** – P.361-367.

18. *Andrievskaya E.R., Kornienko O.A, Sameljuk A.V., Sayir A.* Phase Relation Studies in the $CeO_2$-$La_2O_3$ System at 1100 to 1500 °C // J. of the European Ceramic Society. – 2011. -**31 (7).** – P.1277-1283.

19. *Toropov S. A.* Phase Diagrams of the Refractory Oxide Systems, Binary systems, chapter 3/ S. A. Toropov. – L:, Nauka, 1987. – 264 c.

20. *Kuto T.* Oxygen Ion conduction of fluorite-Type $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ (Ln= lanthanide Element). - J. Electrochem Soc. – 1975. – P.142-147.

21. *Yamamura H.,Nishino H., Kakinuma K., Nomura K.* Crystal phase and electrical conductivity in the pyrochlore-type composition systems, $Ln_2Ce_2O_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb). - J. of the Ceram. Soc. of Japan. –2003. – **111.** – P.902-906.

22. *Kumar B. A., Sankaranarayanan V.* Ionic transport properties in nanocrystalline $Ce_{0.8}A_{0.2}O_{2-\delta}$ (with A =Eu, Gd, Dy, and Ho) materials // Nanoscale Res Lett. –2010. – **5.** – P.637-643.

23. *Andrievskaya E.R., Kornienko O. A., Sameljuk A.V., Sayir A.* Phase Relation Studies in the $CeO_2$-$Eu_2O_3$ System at 600 to 1500 °C // J. of the European Ceramic Society – 2020. – **40.** – P.751-758.

24. *Андриевская Е. Р. Корниенко О. А., Крючко А. В., Багатырева Ж. Д.* Взаимодействие и свойства фаз в системе $La_2O_3$–$Eu_2O_3$ при 1500 °С // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: IX Международноя конференція: тезисы докладов – Киев, 2016. – С. 21

25. *Schneider S. J.,* Roth R. S. Phase equilibria in systems the rare-earth oxides. Part II. Solid state reaction in trivalent rare-earth oxide systems// Physics and chemistry. – 1960. – **64A (4).**– P.318–332.

26. *Андриевская Е.Р.* Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония и иттрия с оксидами редкоземельных элементов: Монография. – К.: Наук. думка, 2010. – 470 с.

REFERENCES

1. Pinheiro D., Devi K. R. S., Karthik K., Jose A. and Sugunan S. Phytogenic $CeO_2$-$Sm_2O_3$ nanocomposites with enhanced catalytic activity for reductionof 4-nitrophenol. *Mater. Res. Express*. 2019, **6**: 08.

2. Sato K., Yugami H., Hashida T. Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics. *J. of Materials Science*. 2004. **39**: 5765.

3. Zhu B., Tahara Y., Yasunaga K., Matsui T., Hori F., Iwase A. Study on analysis crystal structure in $CeO_2$ doped with $Er_2O_3$ or $Gd_2O_3$. *Journal of Rare Earths*. 2010.**28:**.164.

4. Kimpton J.,Randle T.H., Drennan J. Investigation of electrical conductivity as function of dopant-ion radius in the systems $Zr_{0.75}Ce_{0.08}M_{0.17}O_{1.92}$ (M = Nd, Sm,Gd, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Sc). *Solid State Ionics*. 2002. **149**: 89.

5. Anjana P. S., Joseph T., Sebastian M. T. Microwave dielectric properties of (1-x) $CeO_{2-x}$ $RE_2O_3$ (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, and Y) ($0 \leq x \leq 1$) ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. **490:** 208.

6. Zhu B., Ohno H., Kosugi S., Hori F., Yasunaga K., Ishikawa N., Iwase A. Effects of swift heavy ion irradiation on the structure of $Er_2O_3$-doped $CeO_2$. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2010. **268**: 3199.
7. Garrido Pedrosa A.M., da Silva J.E.C., Pimentel P.M., Melo D.M.A.,. Silva F.R.G. Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. **374:** 223.
8. Maschio S., Aneggi E., Trovarelli A., Sergo V. Influence of erbia or europia doping on crystal structure and microstructure of ceria-zirconia (CZ) solid solutions. *Ceramics International*. 2008. **34**: 1327.
9. Ito T., Yoshino M., Iwasaki K., Matsui T., Nagasaki T. Photoluminescence of Er-containing metal oxide in U-band. *Proceedings of International Symposium on Eco Topia Science*. 2007. 128.
10. Sibieude, F., Hernandez, D. and Foex, M., C.R. *Acad. Sci*. 1974.**Ser. C**, **278**, 1273
11. Brauer, G., Gradinger, H., Über heterotype Mischphasen bei Seltenerdoxyden. *Journal Anorg. Algem. Chem*. 1954.**276**: 209.
12. Bacquet G., Bouysset C. and Hernandez D. E.S.R. of $Gd^{3+}$ in $La_2O_3$ and its solid solutions with $CeO_2$. *Journal Physique*. 1976.**37(12):** 204
13. Bevan D.J.M. and Mann A.W. The crystal structure of $Y_7O_6F_9$. *Acta Cryst*. 1975.**B3:**1411.
14. Minkova N. and Aslanian S.Isomorphic substitutions in the $CeO_2$-$La_2O_3$ system at 850 °C.*Cryst. Res. Technol*. 1989.**24**: 351.
15. Sung B. J., Kil C.W., Hee L. C. The crystal structure of ionic conductor $La_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$. *Journal European Ceramic Society*. 2004.**24**: 1291.
16. Morris B.C., Flavell W.R., Mackrodt W.C. and Morris M.A. Lattice parameter changes in the mixed oxide system $La_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$ – a combined experimental and theoretical study. *Journal Mater. Chem*. 1993., **3 (10):** 1007.
17. Sibieude F., Schiffmacher G. and CaroP. Étude au microscope électronique de structures modulées dans les régions systéme $La_2O_3$-$CeO_2$ riches en $La_2O_3$. *J. Solid State Chemistry*. 1978.**23(3-4):** 361.
18. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A, Sameljuk A.V., Ali Sayir PhaseRelation Studies in the $CeO_2$-$La_2O_3$System at 1100 to 1500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. -**31 (7)**: 1277.
19. Toropov S. A. Phase Diagrams of the Refractory Oxide Systems, Binary systems, chapter 3/ S. A. Toropov. – L:, Nauka, 1987. – 264 p.
20. Kuto T. Oxygen Ion conduction of fluorite-Type $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ (Ln= lanthanide Element) / T. Kuto, H. Obayashi. *Journal Electrochem Soc*. 1975. 142.
21. Yamamura H.,Nishino H., Kakinuma K., Nomura K. Crystal phase and electrical conductivity in the pyrochlore-type composition systems, $Ln_2Ce_2O_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb). *Jounnal of the Ceram. Soc. of Japan*. 2003.**111:** 902.
22. Kumar B. A., Sankaranarayanan V. Ionic transport properties in nanocrystalline $Ce_{0.8}A_{0.2}O_{2-\delta}$ (with A =Eu, Gd, Dy, and Ho) materials. *Nanoscale Res Lett*. 2010. **5**: 637.
23. Andrievskaya E.R., Kornienko O. A. Sameljuk A.V., Sayir A. PhaseRelation

Studies in the $CeO_2$-$Eu_2O_3$System at 600 to 1500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020.**40:** 751.

24. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Kryuchko A.V., Bogatyryova J.D. Phase reactions and properties of phases in the $La_2O_3$-$Eu_2O_3$ system at temperature of 1500 °C.*Abstract of IX International Conference "Materials and Coatings for Extreme Environments Performance: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for their Production and Utilization"*. 2016. Kiev, Ukraine, 2016. – P. 21.

25. Schneider S. J. Phase equilibria in systems the rare-earth oxides. Part II. Solid state reaction in trivalent rare-earth oxide systems / S. J. Schneider, R. S. Roth // Physics and chemistry. – 1960. – Vol. 64A, No. 4. – P. 318–332.

26. Andrievskaya E. R. Phase equilibriums in systems of hafnia, zirconia, and yttria with REE oxides*: Monograph.,* Kyiv : Naukova Dumka, (2010), 470.

Надійшла 18.01.2020

УДК 546.719:54-386 doi: 10.33609/0041-6045.86.3.2020.48-60

**В.А. Литвин**

# СИНТЕТИЧНІ ФУЛЬВОКИСЛОТИ З ОПЛОДНЯ ГРАНАТУ

*[1] Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, бульв. Шевченка, 81, Черкаси, 18000, Україна*
**e-mail: litvin_valentina@ukr.net*

Розроблено нову оригінальну методику одержання синтетичних фульвокислот шляхом окиснення фенольних сполук оплодня гранату (елаготанінів, лігніну) молекулярним киснем у лужному середовищі. Порівняння спектральних та фізико-хімічних властивостей одержаного продукту та природних фульвокислот свідчить про однотипність їх хімічної будови. Однак, на відміну від природних фульвокислот, синтетичні аналоги, одержані за розробленою методикою характеризуються контрольованими та відтворюваними властивостями, що значно розширює можливості їх використання у медицині.

К л ю ч о в і с л о в а: гумінові речовини, синтетичні фульвокислоти, елаготаніни, лігнін.

*ВСТУП.* Гумінові речовини (ГР) – це складна суміш стійких до біодеструкції високомолекулярних темнозабарвлених органічних сполук природного походження, які утворюються при розкладі рослинних і тваринних залишків під дією мікроорганізмів і абіотичних факторів середовища. Вони входять до складу органічної речовини ґрунту, природних вод, твердих горючих копалин та інших природних тіл. За розчинністю в кислотах і лугах ГР поділяють на три класи: фульвокислоти (ФК) – фракція ГР, розчинна і в лугах, і в кислотах; гумінові кислоти (ГК) – фракція ГР, розчинна в лугах і нерозчинна в кислотах (при pH < 2); гумін – нерозчинний у всьому діапазоні pH [1, 2]. Дослідженнями останніх років розкрито значний терапевтичний потенціал природних ФК. Вони мають протиалергічну та протизапальну дію [3, 4], виявляють антиоксидантну [5] та антимікробну активність [6], знижують шкірну імунну відповідь [7], є протипухлинними [8] та антисептичними речовинами [9], використовуються при лікуванні екземи [10], мають антиульцерогенні властивості [11] та прекогнітивну дію, тому їх можна використовувати для лікування хвороби Альцгеймера [12]. Багатообіцяючими є

© В. А. Литвин , 2020

препарати на основі ФК для лікування та профілактики діабету [13] та вірусних захворювань [14]. При цьому ФК не мають негативних наслідків для організму в малих дозах [15].

Однак, перешкодою широкому впровадженню матеріалів на основі природних ФК у медицину є залежність властивостей кінцевого продукту від джерела та способу вилучення. Усунути ці проблеми і відповідно розширити області використання ФК можна шляхом синтезу аналогів природних матеріалів в строго контрольованих умовах. При цьому властивостями кінцевого продукту можна варіювати шляхом вибору фенольного попередника та зміни умов синтезу.

На сьогодні розроблено відносно небагато методик одержання синтетичних ФК [16-21]. Основним недоліком відомих методик є використання в ролі попередників фенольних сполук, які в своєму складі містять, крім ароматичного ядра, лише карбоксильні групи та фенольні гідроксигрупи і не містять насичених фрагментів, спиртових гідроксилів, вуглеводневих залишків, які завжди присутні у структурах природних гумінових речовин. Це приводить до одержання продукту з будовою, яка неповністю відповідає за функціональним складом і відповідно властивостями природним ФК. Тому актуальним завданням є вдосконалення існуючих та розробка нових методик одержання синтетичних ФК.

Мета роботи полягала у розробці методики одержання синтетичних ФК з використанням в якості прекурсора фенольних сполук, що містяться в оплодні гранату та комплексне дослідження їх властивостей.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Синтетичні ФК одержували шляхом окиснення фенольних сполук, що містяться в шкірці гранату (*Punica Granatum*). Шкірку гранату висушували при температурі 40°С, після чого подрібнювали в лабораторному млині до стану дрібного порошку. Наважку одержаного порошку оплодня *Punica Granatum* масою 2 г вносили у колбу К'єльдаля. Після герметизації системи, повітря з колби витісняли чистим киснем. Потім у реакційну колбу вносили 80 мл 1М розчину NaOH та 20 мл дистильованої води. Вмикання механічного струшування колби сприяє ретельному перемішуванню вмісту колби. Процес окиснення проводили при кімнатній температурі та нормальному атмосферному тиску. В процесі синтезу розчин набував темно-коричневого забарвлення. Процес контролювали шляхом вимірювання об'єму кисню, який витрачався в ході реакції. Припинення споживання кисню свідчило про завершення реакції. За даних умов реакція тривала протягом 90 хвилин. Проведення процесу в сильнолужному середовищі (pH = 12) сприяє прискоренню процесу окиснення, а це в свою чергу зменшує загальний час синтезу. Для переведення фульватів натрію в форму кислоти, одержану після реакції суміш пропускали через катіонообмінну колонку.

Спектри поглинання знімали на спектрофотометрі СФ-26, в діапазоні 200-700 нм в кюветах з довжиною оптичного шляху $l$ = 1 см. В якості розчину порівняння використовували дистильовану воду. Зйомку ІЧ-спектрів проводили на

Фур'є-спектрометрі Perkin Elmer Spectrum One. Зразки готували у таблетках KBr і знімали у діапазоні частот 500-4000 $см^{-1}$.

Рентгенівські дифрактограми синтетичних ФК знімали за методом порошку на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 з $Fe_{K\alpha}$-випромінюванням ($\lambda_{Fe}$= 0,19360 нм) в діапазоні кутів $2\theta = 20\text{-}120°$. Дифрактограми знімались по точках з кроком $\Delta 2\theta = 0{,}1°$ при часові накопичення у кожній точці 8 секунд.

Дослідження елементного складу синтетичних ФК проводили на CHN-аналізаторі Carlo Erba 1106. В даному приладі гази, що утворюються при спалюванні проби в атмосфері кисню, проходять через систему реакторів, потім розділяються на хроматографічній колонці і детектуються на катарометрі.

Морфологію поверхні зразків досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-100. Пробопідготовка включає висушування ФК, фіксацію одержаного порошку на струмопровідній стрічці та розміщення зразку в камері мікроскопу.

Карбоксильну кислотність одержаних препаратів синтетичних ФК визначали загальноприйнятим Са-ацетатним методом. Загальний вміст кислотних груп в структурі синтетичних ФК визначали баритовим методом [22]. Ці методики базуються на тому, що ФК утворюють з іонами $Ba^{2+}$ та $Ca^{2+}$ малорозчинні солі:

$$2\ HA + Ba(OH)_2 \rightarrow BaA_2\downarrow + 2\ H_2O$$

$$2\ HA + Ca(OAc)_2 \rightarrow CaA_2\downarrow + 2\ AcOH$$

де HA – синтетичні ФК.

Для оцінки числа груп, що прореагували в баритовому методі надлишок $Ba(OH)_2$ титрується HCl, а в кальцій ацетатному методі визначається кількість оцтової кислоти, яка вивільнилася в результаті реакції. Не дивлячись на утворення малорозчинних сполук, обидві реакції значною мірою необоротні. В зв'язку з цим в обох випадках реагент береться в надлишку. Знаходження різниці між загальною та карбоксильною кислотністю дозволяє встановити вміст фенольних груп у складі синтезованих препаратів ФК [22].

Відновну ємність синтетичних ФК визначали за загальноприйнятою методикою [23]. Суть даного методу полягає у відновленні $K_3Fe(CN)_6$ до $K_4Fe(CN)_6$ фульвокислотами або іншими типами гумінових речовин. Для цього готували три розчини, зокрема: 1) розчин А з концентрацією синтетичних ФК 50 мг/л і $K_3Fe(CN)_6$ концентрацією 0,25 ммоль/л; 2) холостий розчин Б з концентрацією $K_3Fe(CN)_6$ 0,25 ммоль/л; 3) холостий розчин В з концентрацією синтетичних ФК 50 мг/л. Всі розчини готували на буфері з pH = 11, який одержували шляхом розчинення 6,21 г борної кислоти з 4,00 г натрій гідроксиду та 3,70 г калій хлориду в 1000 мл дистильованої води. Приготовані таким чином розчини залишали в темному місці на 24 години при кімнатній температурі. Після цього вимірювали оптичну густину всіх розчинів при 420 нм, що відповідає максимуму поглинання $K_3Fe(CN)_6$, і розраховували зменшення оптичної густини $\Delta A$, обумовлене відновленням $K_3Fe(CN)_6$, за формулою:

$$\Delta A = A(Б) + A(В) - A(А),$$

де A(А), A(Б), A(В) – оптична густина розчинів А, Б, В.

Кількість калій гексаціаноферату(III), що відновився ($\Delta n(K_3Fe(CN)_6)$) розраховували за значенням ΔA із градуювального графіка і визначали відновну ємність (ВЄ) за формулою:

$$\text{ВЄ (ммоль/г)} = \frac{\Delta n(K_3Fe(CN)_6)}{m_{\text{ФК}}} \cdot 1000,$$

де $\Delta n(K_3Fe(CN)_6)$ – кількість відновленого; $K_3Fe(CN)_6$; $m_{\text{ФК}}$ – маса ФК в розчині, мг.

Шкірка гранату є багатим джерелом фенольних сполук (3-28% [24, 25]), головним чином елаготанінів, включаючи пунікалагін, а також меншу кількість пунікаліну, галової кислоти, елагової кислоти та глікозидів елагової кислоти (гексозид, пентозид, рамнозид) [26-28]. Елаготаніни — це дубильні речовини, в яких гексагідроксидифенова кислота сполучена з елаговою кислотою та цукровими залишками естерним зв'язком (рис. 1). Молекулярна маса елаготанінів може варіюватися від 300 до 20 000 Да [29]. Наявність елаготанінів в оплодні гранату надає можливість використати його в якості речовини-прекурсора за рахунок наявності в їх структурі великої кількості фенольних фрагментів, що є необхідною умовою для одержання синтетичних аналогів природних ФК, а також вуглеводневих залишків. Крім того, елаготаніни володіють широким спектром терапевтичних властивостей [30-33], тому очікується, що ФК, одержані на їх основі також володітимуть унікальними лікувальними властивостями.

Однак, крім елаготанінів, шкірка гранату містить 4-11 % лігніну [24. 25]. З хімічної точки зору лігнін – це складний трьохвимірний сітчастий полімер, який має ароматичну природу і утворюється в результаті поліконденсації декількох монолігнолів – коричних спиртів (паракумарового, коніферилового та синапового). Будучи високомолекулярною речовиною нативний лігнін не розчиняється у воді, але після лужного гідролізу утворюються продукти значно меншої молекулярної маси (в тому числі і фенольні), які теж можуть слугувати попередниками у синтезі аналогів ФК. Використання шкірки гранату в якості джерела фенольних сполук пов'язано з дешевизною вихідної сировини, яка є фактично відходами

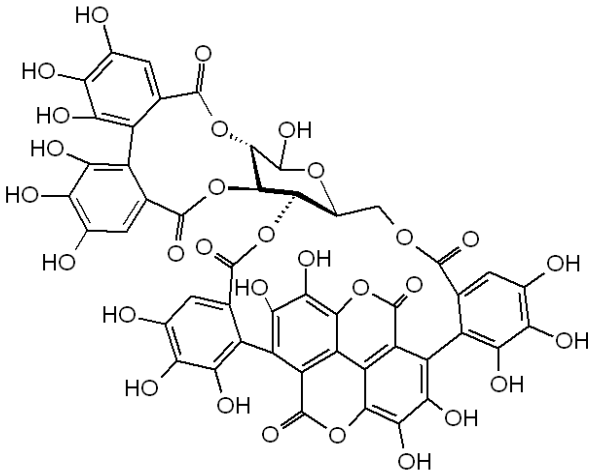


Рис. 1. Пунікалагін (елаготаніни)

Таблиця 1

**Елементний аналіз синтетичних фульвокислот з оплодня гранату в порівнянні з природними фульвокислотами**

| Речовина | C | O | H | N |
|---|---|---|---|---|
| Синтетичні ФК | 44,2± 0,2 | 47,7± 0,5 | 4,3± 0,1 | 2,8± 0,2 |
| Природні ФК [1] | 33– 48 | 44– 60 | 3– 5 | 2– 4 |

заводів виробництва гранатових соків.

Таким чином, в умовах синтезу в лужному середовищі за наявності чистого молекулярного кисню проходять складні реакції окиснення елаготанінів, а також лужний гідроліз лігніну, з наступною окислювальною поліконденсацією утворених низькомолекулярних фенольних фрагментів. Результатом цих процесів є утворення синтетичних фульватів натрію. Внаслідок пропускання одержаної суміші через катіонообмінну колонку, йони натрію обмінювалися на $H^+$ йони і на виході з колонки отримували синтетичні ФК. Одержаний розчин синтетичних ФК має pH = 2. Розчинність даного продукту при будь-якому значенні pH є одним із підтверджень того, що було отримано саме фульвокислоти, а не гумінові кислоти, які випадають в осад при pH < 2.

Масову концентрацію одержаних синтетичних ФК визначали гравіметрично. Вона становить 6,79 г/л.

Для підтвердженням подібності будови та властивостей одержаного продукту з природними ФК було проведено комплексне дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

Встановлений елементний склад одержаних синтетичних ФК цілком узгоджується з даними одержаними для ФК, вилучених з природних джерел (табл.1).

Однак, відсотковий склад синтетичних ФК, безпосередньо встановлений в аналізі, не дає наочного уявлення про роль окремих елементів в побудові молекул. Для з'ясування цієї ролі було обчислено атомні відношення H/C, O/C і N/C, які показують скільки атомів Гідрогену і Оксигену припадає на один атом Карбону (табл. 2).

Т а б л и ц я 2

**Відношення H/C, O/C та N/C для синтетичних та природних фульвокислот**

| Речовина | H/C | O/C | N/C |
|---|---|---|---|
| Синтетичні ФК | 1,17 | 0,81 | 0,05 |
| Природні ФК[1] | 0,75-1,80 | 0,69-1,36 | 0,04-0,10 |

Величини атомних відношень H/C дозволяють зробити висновок про співвідношення в молекулах синтетичних ФК аліфатичних та ароматичних структур.

Д.С. Орлов [2] запропонував сполуки з величиною H/C більше двох відносити до парафінів, від 1,5 до 2 – до циклопарафінів, а менше 1,5 – до ароматичних вуглеводнів.

Згідно цьому підходу, в одержаних синтетичних ФК переважає ароматична складова.

Величина атомного відношення O/C залежить від ступеня окисненості і збільшується зі збільшенням числа гідроксильних, фенольних та карбоксильних груп. Для відношень N/C характерні самі низькі значення порівняно з H/C і O/C. Зменшення значень H/C, O/C і N/C свідчить про збільшення ролі атомів Карбону в побудові молекулярної структури по відношенню до атомів Гідрогену, Оксигену та Нітрогену.

Для отримання електронного спектру поглинання синтетичних ФК 1 мл розчину препарату вносили у мірну колбу на 25 мл і доводили до мітки дистильованою водою. У якості розчину порівняння використовували дистильовану воду. Для

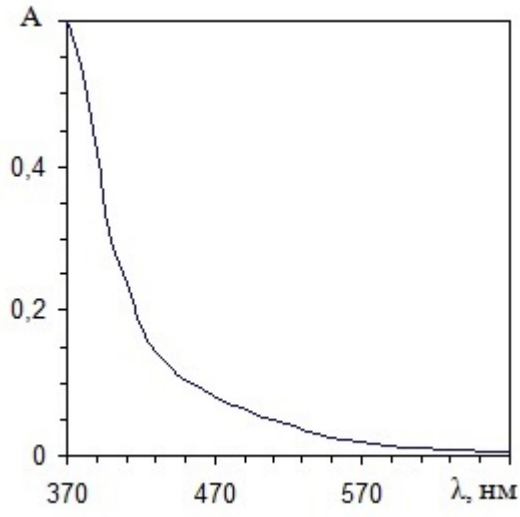



Рис. 2. Спектр поглинання синтетичних ФК

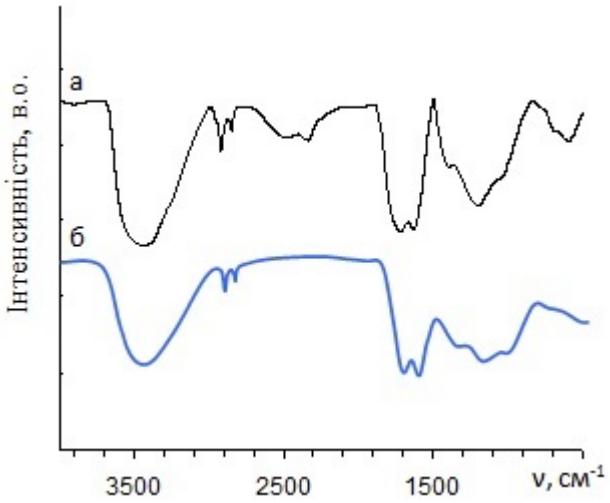



Рис. 3. ІЧ-спектри синтетичних (а) та природних (б) ФК

побудови графіку вимірювали оптичну густину розчину при різних довжинах хвиль (рис. 2).

Отриманий спектр має вигляд пологої кривої з поступовим зменшенням оптичної густини в міру збільшення довжини хвилі. Такий характер спектру пояснюють наявністю у структурі ФК розгалуженої системи спряжених зв'язків >C=C< [1,2]. Встановлене безструктурне поглинання є типовим і для природних фульвокислот, що підтверджує однотипність їх хімічної будови.

Більш повну інформацію про будову ФК можна отримати з ІЧ-спектрів (Рис. 3). Широка смуга поглинання при 3440 $см^{-1}$ свідчить про наявність ОН-груп, зв'язаних міжмолекулярними водневими зв'язками. Смуга поглинання при 2960-2840 $см^{-1}$ зумовлена валентними коливаннями -$CH_2$ і -$CH_3$ аліфатичного ланцюга, а поглинання при 1374 $см^{-1}$ свідчить про деформаційні коливання С-Н в насиченому аліфатичному радикалі. Смуга поглинання при 1710 $см^{-1}$ характерна для карбоксильних груп. Три смуги близько 1610, 1494 і 1450 $см^{-1}$ характерні для коливань ароматичного кільця. Піки при 1210 $см^{-1}$ відповідають коливанням С–О зв'язків карбоксильних і фенольних груп, а в діапазоні 1025-1066 $см^{-1}$ – коливанню С–О зв'язків спиртових груп.

Порівняння ІЧ-спектрів синтетичних і природних ФК можна зробити висновок про однотипність їх хімічної структури.

За даними рентгенодифракційного аналізу синтетичні ФК не мають кристалічної структури, що є типовим для природних гумінових речовин (рис. 4).

Рельєф поверхні синтетичних ФК, одержаних з оплодня гранату, досліджували методом растрової електронної мікроскопії. Одержані знімки свідчать про однотипність одержаних частинок порошку (рис. 5).

Важливою характеристикою структу-

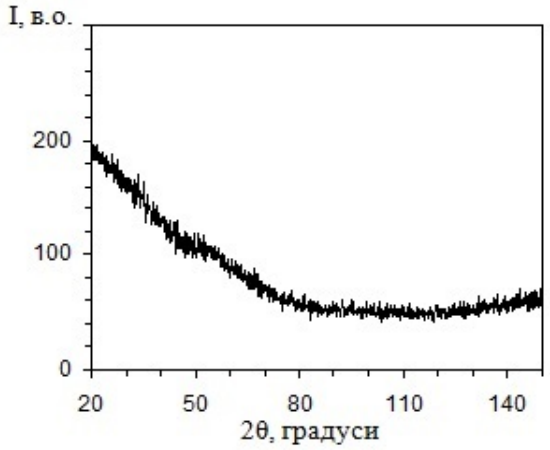



Рис. 4. Дифрактограма синтетичних ФК

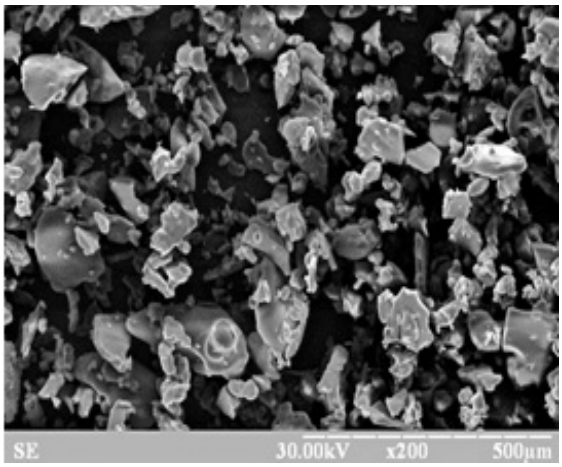



Рис. 5. РЕМ-знімки порошку синтетичних ФК

ри та реакційної здатності ФК є кисневмісні функціональні групи (карбоксильні та фенольні групи), які визначають їх хімічну поведінку. Отримані значення вмісту основних кислотних груп у структурі одержаних синтетичних ФК (табл. 3) знаходяться в діапазоні, характерному для природних ФК.

Крім кислотних груп, важливою властивістю ФК є їх окисно-відновні можливості, які зазвичай характеризують окисно-відновною ємністю. Окисно-відновна ємність – це кількість окисника/відновника, яка відновлюється/окислюється при взаємодії з ФК, нормована на їх масу. В окисно-відновних реакціях ФК можуть виступати як окисниками, так і відновниками [34, 35].

Поширеним методом визначення відновної ємності ФК є метод запропонований Матіесеном [23], який базується на відновленні $K_3Fe(CN)_6$ до $K_4Fe(CN)_6$ синтетичними ФК. Використання $K_3Fe(CN)_6$ обумовлено тим, що він має сталий окисно-відновний потенціал (0,543 В) в широкому діапазоні pH (від 4 до 11). Крім того, спектри поглинання розчинів $K_3Fe(CN)_6$ та $K_4Fe(CN)_6$ відрізняються один від одного, що дозволяє проводити їх

Таблиця 3

**Функціональний аналіз (–COOH і –OH груп) синтетичних фульвокислот з оплодня гранату**

| Речовина | Σ(ArOH+COOH), ммоль/г | –COOH, ммоль/г | ArOH, ммоль/г |
|---|---|---|---|
| Синтетичні ФК | 7,8±0,2 | 2,7±0,2 | 6,0±0,1 |
| Природні ФК [1] | 5,3–13,4 | 2,2–10,1 | 1,9–7,4 |

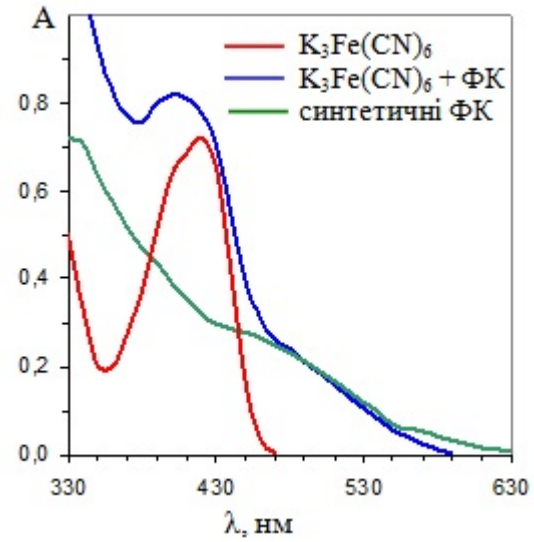



Рис. 6. Спектри поглинання $K_3Fe(CN)_6$, синтетичних ФК і сумарного розчину $K_3Fe(CN)_6$ і синтетичних ФК

фотометричне визначення при сумісній присутності. Характерним є те, що при 420 нм спектр поглинання $K_3Fe(CN)_6$ має максимум, тоді як при даній довжині хвилі поглинання $K_4Fe(CN)_6$ дуже мале. Не мало важливим є також факт високої стабільності $K_3Fe(CN)_6$ та $K_4Fe(CN)_6$, що в свою чергу попереджує перебіг побічних реакцій.

На рис. 6 зображено спектри поглинання 0,25 мМ розчину $K_3[Fe(CN)_6]$, розчину синтетичних ФК, одержаних окисненням фенольних сполук, що містяться в оплодні гранату, концентрацією 50 мг/л та розчину, що містив одночасно обидва попередні розчини в зазначених концентраціях.

В результаті було встановлено, що значення відновної ємності для синтетичних ФК становить 5,2 ± 0,3 ммоль/г. Значення коефіцієнту варіації не перевищує 1%, що свідчить про хорошу відтворюваність даних.

Встановлено, що відновна ємність синтетичних ФК з оплодня гранату знаходяться в діапазоні значень характерних для природних ФК вилучених з грунту (1,09 − 6,5 ммоль/г) [22].

*ВИСНОВКИ*. Встановлено, що фенольні сполуки, які містяться в оплодні гранату можуть бути використані в ролі попередника для одержання синтетичних фульвокислот.

Порівняльний аналіз елементного складу та спектральних характеристик одержаних за розробленою методикою синтетичних ФК з природними ФК дозволив констатувати однотипність їх хімічної будови. Рентгенодифракційний аналіз синтетичних фульвокислот свідчить про їх аморфну природу.

Розраховано вміст основних кислотних груп у структурі синтетичних ФК та їх відновну ємність. Зокрема вміст карбоксильних груп становить 2,7±0,2 ммоль/г, а фенольних груп − 6,0±0,1 ммоль/г; відновна ємність становить 5,2 ± 0,3 ммоль/г.

РЕМ-знімки висушених препаратів синтетичних фульвокислот свідчать про однотипність одержаних частинок порошку.

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФУЛЬВОКИСЛОТЫ С ОКОЛОПЛОДНИКА ГРАНАТА

В. А. Литвин

*Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, бульв. Шевченко, 81, Черкаси, 18000, Украина*
**email: litvin_valentina@ukr.net*

Разработана новая оригинальная методика получения синтетических фульвокислот

путем окисления фенольных соединений околоплодника граната (элаготанинов и лигнина) молекулярным кислородом в щелочной среде. Сравнение спектральных и физико-химических свойств полученного продукта и природных фульвокислот свидетельствует об однотипности их химического строения. Однако, в отличие от природных фульвокислот, синтетические аналоги, полученные по разработанной методике характеризуются контролируемыми и воспроизводимыми свойствами, что значительно расширяет возможности их использования в медицине.

К л ю ч е в ы е  с л о в а: гуминовые вещества, синтетические фульвокислоты, элаготанины, лигнин.

SYNTHETIC FULVIC ACIDS FROM POMEGRANATE PEEL

V.A. Litvin

*Bohdan Khmelnitsky National University, Shevchenko str. 81, Cherkasy, 18000, Ukraine*
**email: litvin_valentina@ukr.net*

It is known that fulvic acids (FA) have a whole complex of therapeutic properties, but their widespread introduction into medical practice is limited by the dependence of the properties of the final product on the source of their extraction. In this regard, research aimed at developing experimental approaches for the production of synthetic substances that are similar in structure, physical, chemical and therapeutic properties to natural FA, but characterized by standardized and controlled parameters, is of interest. The purpose of the work was to develop a method of obtaining synthetic FA using as a precursor ellagitannins and lignin extracted from pomegranate peels and comprehensive study of their properties. As a result of the experiment and the analysis of the results it was found that the elagotanins and lignin contained in the peel of pomegranate can be used as a precursor to obtain synthetic FA. Comparative analysis of the elemental composition and spectral characteristics of synthetic FA with the literature data for natural FA allowed to ascertain the uniformity of their chemical structure. X-ray diffraction analysis of synthetic FA indicates their amorphous nature, which is typical of natural FA as well. The content of basic acid groups in the structure of synthetic FAs and their recovery capacity are calculated. In particular, the content of carboxyl groups is 2.7 ± 0.2 mmol/g, and the phenolic groups - 6.0 ± 0.1 mmol/g; the recovery capacity is 5.2 ± 0.3 mmol/g. The SEM images of the dried synthetic FA preparations show the uniformity of the powder particles obtained. However, unlike natural FA, synthetic analogues obtained by the developed method are characterized by controlled and reproducible properties, which greatly expands their use in medicine.

K e y w o r d s:  humic substances, synthetic fulvic acids, elagotanins, lignin

ЛІТЕРАТУРА

1. *Попов А. И.* Гуминовые вещества: свойства, строение, образование : под ред. Е. И. Ермакова. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. – 248 с.
2. *Орлов Д. С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: МГУ, 1990. – 325 с.
3. *Van Rensburg C. E. J.* The Antiinflammatory Properties of Humic Substances: A Mini Review // Phytother. Res. – 2015. – P. 1-6.
4. *Motojima H. O., Villareal M., Han J., Isoda H.* Microarray analysis of immediate-type allergy in KU812 cells in response to fulvic acid // Cytotechnology. – 2011. – 63(2). P. 181–90.
5. *Tachibana Y., Hiribe S., Tawa R.* Studies of antioxidative activity of humic substances in peat // Trace Nutrients Res. – 2004. – Vol. 23. –

P. 104–108.
6. *Van Rensburg C. E. J., van Straten A, Dekker J.* An in vitro investigation of the antimicrobial activity of oxifulvic acid // J. Antimicrob. Chemother. – 2000. – Vol. 46. – P. 853–854.
7. *Van Rensburg C. E. J., Malfeld S. C. K., Dekker J.* Topical application of oxifulvic acid suppresses the cutaneous immune response in mice // Drug Dev. Res. – 2001. – Vol. 53. – P. 29–32.
8. Kodama H. Antitumor effect of humus extract on murine transplantable L1210 Leukemia // J. Vet. Med. Sci. – 2007. – Vol. 69(10). P. 1069–71.
9. *Sherry L., Jose A., Murray C., Williams C., Jones B., Millington O., Bagg J., Ramage G.* Carbohydrate Derived Fulvic Acid: An in vitro Investigation of a Novel Membrane Active Antiseptic Agent Against Candida albicans Biofilms // Front Microbiol. – 2012. – Vol. 3. – P. 116.
10. *Gandy J.J., Snyman J.R., van Rensburg C.E.* Randomized, parallel-group, double-blind, controlled study to evaluate the efficacy and safety of carbohydrate-derived fulvic acid in topical treatment of eczema // Clin. Cosmet. Investig Dermatol. – 2011. – Vol. 4. – P. 145-8.
11. *Ghosal S., Singh S.K., Kumar Y.* Antiulcerogenic of fulvic acids and 4-methoxy-6-zarbomethoxybiphenyl isolated from shilaji // Phytotherapy Research. – 1988. – Vol. 2(4) . – P. 187–191.
12. *Carrasco-Gallardo C., Guzmán L., Maccioni R.B.* Shilajit: a natural phytocomplex with potential procognitive activity // Int. J. Alzheimers Dis. – 2012. – P. 674142.
13. *Winkler J., Ghosh S.* Therapeutic Potential of Fulvic Acid in Chronic Inflammatory Diseases and Diabetes // J. Diabetes Res. – 2018. – P. 7.
14. *Morales O.Y., Navarrete J.M., Gracia I., Macías L., Rivera M., Sánchez F.* Fulvic Acids and Viral Infections // Open. Conf. Proc. J. – 2012. – Vol. 3. – P. 24-29.
15. *Gandy J.J., Meeding J.P., Snyman J.R., van Rensburg C.E.* Phase 1 clinical study of the acute and subacute safety and proof-of-concept efficacy of carbohydrate-derived fulvic acid // Clin. Pharmacol. – 2012. – Vol. 4. – P. 7-11.
16. *Cataldo F.* On the structure of macromolecules obtained by oxidative polymerization of polyhydroxyphenols and quinones // Polym. Int. – 1998. – Vol. 46. – P. 263–268.
17. *Jung A. V., Frochot C., Parant S., Lartiges B. S., Selve C., Viriot M. L., Bersillon J. L.* Synthesis of amino-phenolic humic-like substances and comparison with natural aquatic humic acids: a multi-analytical techniques approach // Org. Geochem. – 2005. – Vol. 36. – P. 1252–1271.
18. *Sławińska D., Polewski K., Rolewski P., Sławiński J.* Synthesis and properties of model humic substances derived from gallic acid // Int. Agrophys. – 2007. – Vol. 21. – P. 199–208.
19. Pat. 5945446 United States, Int.Cl[6] A 61 K 31/35; A 01 N 35/78. Process for Preparing Synthetic Soil-Extract Materials and Medicaments Based Thereon / R. J. Laub; Laube Biochemicals. – N 08/798,329; filing 10.02.1997; publ. 31.08.99.
20. *Litvin V.A., Minaev B.F., Baryshnikov G.V.* Synthesis and properties of synthetic fulvic acid derived from hematoxylin // J. Mol. Struct. – 2015. – V. 1086 – P. 25-33.
21. *Litvin V. A., Galagan R. L., Minaev B. F.* Synthesis and Properties of Synthetic Analogs of Natural Humic Acids // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85, No. 2. – P. 296−302.
22. *Данченко Н. Н.* Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью: дисс. … канд. хим. наук: 02.00.03, 11.00.11 / Данченко Наталья Николаевна. − М., 1997. − 135 с.
23. *Struyk Z., Sposito G.* Redox properties of standard humic acids // Geoderma. – 2001. – 102. – P. 329-346.

24. *Taha M. A. Razek* Impact of primary treated sewage water on the chemical composition of safflower oil as a potential candidate for biodiesel production // IOSR J Environ Sci Toxicol Food Technol. – 2013. – Vol. 7 (1). – P. 38-42.
25. *Rowayshed G., Salama A., Abul-Fadl M., Akila-Hamza, S., Emad A.* Mohamed Nutritional and Chemical Evaluation for Pomegranate (Punica granatum L.) Fruit Peel and Seeds Powders By Products // Middle East J. Appl. Sci. – 2013. – Vol. 3(4). – P. 169-179.
26. *Garcia-Villalba R., Espín J. C., Kroon P. A., Alasalvar C., Aaby K., Heinonen M., Voorspoels S., Tomas-Barberan F.* A validated method for the characterization and quantification of extractable and non-extractable ellagitannins after acid hydrolysis in pomegranate fruits, juices, and extracts // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2015. – 63(29). – P. 6555-6566.
27. *Wu S., Tian L.* Diverse Phytochemicals and Bioactivities in the Ancient Fruit and Modern Functional Food Pomegranate (Punica granatum) // Molecules. – 2017. – 22(10). – P. 473-478.
28. *Yasoubi, Barzegarl M., Sahari M.A., Azizi M.H.* Total phenolic contents and antioxidant activity of Pomegranate (Punica granatum L.) peel extracts // J. Agri. Sei. Technol. – 2007. – Vol. 9. – P. 35-42.
29. *Мавлянов С.М., Исмаилов А. И., Исламбеков Ш. Ю.* Растительные дубильные вещества // Химия природ. соединений. – 2001. – № 1. – С. 36-42.
30. *Mahboubi A., Asgarpanah J., Sadaghiyani P.N., Faizi M.* Total phenolic and flavonoid content and antibacterial activity of Punica granatum L. var. pleniflora flowers (Golnar) against bacterial strains causing foodborne diseases // BMC complementary and alternative medicine. – 2015. – Vol. 15. – P. 366.
31. *Landete J.M.* Ellagitannins, ellagic acid and their derived metabolites: A review about source, metabolism, functions and health // Food Research International. – 2011. – Vol. 44. – P. 1150-1160.
32. *Ahmed S.A., Abood N.H., Al-Janabi A.A.* Antimicrobial effect of Pomegranate peels extract on some pathogenic microorganisms // Engg. Tech. J. – 2013. – Vol. 31(3). – P. 1-5.
33. *Погосян Р.А., Несторова О.В., Доброхотов Д.А.* Исторический опыт и перспектива использования плодов гранатового дерева в медицине и фармации (Punica granatum). – Журнал научных статей «Здоровье и образование в XXI веке». – 2016. – Т.18, № 5 – С. 131-136.
34. *Litvin V.A., Minaev B.F.* Spectroscopy study of silver nanoparticles fabrication using synthetic humic substances and their antimicrobial activity // Spectrochim. Acta, Part A. – 2013. – № 108. P. 115-122.
35. *Akaighe N., MacCuspie R. I., Navarro D. A., Aga D. S., Banerjee S., Sohn M., Sharma V. K.* Humic acid-induced silver nanoparticle formation under environmentally relevant conditions // Environ. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 45, N 9. – P. 3895–3901.

REFERENCES

1. Popov A. I. Humic substances: properties, structure, formation: ed. E.I. Ermakov. - SPb.: Publishing house of St. Petersburg. University, 2004, 248 p. [in Russian].
2. Orlov D.S. Humic acids of soils and the general theory of humification. - M.: Moscow State University, 1990, 325 p. [in Russian].
3. Van Rensburg C. E. J. The Antiinflammatory Properties of Humic Substances: A Mini Review // *Phytother. Res.* 2015. 1-6.
4. Motojima H. O., Villareal M., Han J., Isoda H. Microarray analysis of immediate-type allergy in KU812 cells in response to fulvic acid. *Cytotechnology*. 2011. **63(2):** 181–90.
5. Tachibana Y., Hiribe S., Tawa R. Studies of antioxidative activity of humic substances in peat. *Trace Nutrients Res.* 2004. **23:** 104–108.

6. Van Rensburg C. E. J., van Straten A, Dekker J. An in vitro investigation of the antimicrobialactivity of oxifulvic acid. *J. Antimicrob. Chemother*. 2000. **46:** 853–854.

7. Van Rensburg C. E. J., Malfeld S. C. K., Dekker J. Topical application of oxifulvic acid suppresses the cutaneous immune response in mice. *Drug Dev. Res.* 2001. **53:** 29–32.

8. Kodama H. Antitumor effect of humus extract on murine transplantable L1210 Leukemia. *J. Vet. Med. Sci.* 2007. **69(10):** 1069–71.

9. Sherry L., Jose A., Murray C., Williams C., Jones B., Millington O., Bagg J., Ramage G. Carbohydrate Derived Fulvic Acid: An in vitro Investigation of a Novel Membrane Active Antiseptic Agent Against Candida albicans Biofilms. *Front Microbiol.* 2012. **3:** 116.

10. Gandy J.J., Snyman J.R., van Rensburg C.E. Randomized, parallel-group, double-blind, controlled study to evaluate the efficacy and safety of carbohydrate-derived fulvic acid in topical treatment of eczema. *Clin. Cosmet. Investig Dermatol.* 2011. **4:** 145-8.

11. Ghosal S., Singh S.K., Kumar Y. Antiulcerogenic of fulvic acids and 4-methoxy-6-zarbomethoxybiphenyl isolated from shilaji. *Phytotherapy Research.* 1988. **2(4):** 187–191.

12. Carrasco-Gallardo C., Guzmán L., Maccioni R.B. Shilajit: a natural phytocomplex with potential procognitive activity. *Int. J. Alzheimers Dis.* 2012. 674142.

13. Winkler J., Ghosh S. Therapeutic Potential of Fulvic Acid in Chronic Inflammatory Diseases and Diabetes. *J.* Diabetes *Res.* 2018. 7.

14. Morales O.Y., Navarrete J.M., Gracia I., Macías L., Rivera M., Sánchez F. Fulvic Acids and Viral Infections**.** *Open. Conf. Proc. J.* 2012. **3:** 24-29.

15. Gandy J.J., Meeding J.P., Snyman J.R., van Rensburg C.E. Phase 1 clinical study of the acute and subacute safety and proof-of-concept efficacy of carbohydrate-derived fulvic acid. *Clin. Pharmacol.* 2012. **4:** 7-11.

16. Cataldo F. On the structure of macromolecules obtained by oxidative polymerization of polyhydroxyphenols and quinones. *Polym. Int*. 1998. **46:** 263.

17. Jung A. V., Frochot C., Parant S., Lartiges B. S., Selve C., Viriot M. L., Bersillon J. L. Synthesis of amino-phenolic humic-like substances and comparison with natural aquatic humic acids: a multi-analytical techniques approach. *Org. Geochem*. 2005. **36:** 1252.

18. Sławińska D., Polewski K., Rolewski P., Sławiński J. Synthesis and properties of model humic substances derived from gallic acid. *Int. Agrophys.* 2007. **21:** 199.

19. Pat. 5945446 United States, Int.Cl[6] A 61 K 31/35; A 01 N 35/78. Process for Preparing Synthetic Soil-Extract Materials and Medicaments Based Thereon / R. J. Laub; Laube Biochemicals. – N 08/798,329; filing 10.02.1997; publ. 31.08.99.

20. Litvin V.A., Minaev B.F., Baryshnikov G.V. Synthesis and properties of synthetic fulvic acid derived from hematoxylin. *J. Mol. Struct*. 2015. **1086:** 25.

21. Litvin V. A., Galagan R. L., Minaev B. F. Synthesis and Properties of Synthetic Analogs of Natural Humic Acids *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012. **85 (2)**: 296.

22. Danchenko N. N. The functional composition of humic acids: determination and relationship with reactivity: diss. ... cand. chem. Sciences: 02.00.03, 11.00.11 / Danchenko Natalya Nikolaevna. M., 1997. 135. [in Russian].

23. Struyk Z., Sposito G. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma*. 2001. **102:** 329.

24. Taha M. A. Razek Impact of primary treated sewage water on the chemical composition of safflower oil as a potential candidate for bio-

diesel production. *IOSR J Environ Sci Toxicol Food Technol.* 2013. **7 (1):** 38-42.

25. Rowayshed G., Salama A., Abul-Fadl M., Akila-Hamza, S., Emad A. Mohamed Nutritional and Chemical Evaluation for Pomegranate (Punica granatum L.) Fruit Peel and Seeds Powders By Products. *Middle East J. Appl. Sci.* 2013. **3(4):** 169-179.

26. Garcia-Villalba R., Espín J. C., Kroon P. A., Alasalvar C., Aaby K., Heinonen M., Voorspoels S., Tomas-Barberan F. A validated method for the characterization and quantification of extractable and non-extractable ellagitannins after acid hydrolysis in pomegranate fruits, juices, and extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 2015. **63(29):** 6555.

27. Wu S., Tian L. Diverse Phytochemicals and Bioactivities in the Ancient Fruit and Modern Functional Food Pomegranate (Punica granatum). *Molecules.* 2017. **22(10):** 473.

28. Yasoubi, Barzegarl M., Sahari M.A., Azizi M.H. Total phenolic contents and antioxidant activity of Pomegranate (Punica granatum L.) peel extracts. *J. Agri. Sei. Technol.* 2007. **9:** 35.

29. Mavlyanov S.M., Ismailov A.I., Islambekov Sh. Yu. Plant tannins. *Chemistry of nature compounds.* 2001. **1:** 36. [in Russian].

30. Mahboubi A., Asgarpanah J., Sadaghiyani P.N., Faizi M. Total phenolic and flavonoid content and antibacterial activity of Punica granatum L. var. pleniflora flowers (Golnar) against bacterial strains causing foodborne diseases. *BMC complementary and alternative medicine.* 2015. **15:** 366.

31. Landete J.M. Ellagitannins, ellagic acid and their derived metabolites: A review about source, metabolism, functions and health *Food Research International.* 2011. **44:** 1150.

32. Ahmed S.A., Abood N.H., Al-Janabi A.A. Antimicrobial effect of Pomegranate peels extract on some pathogenic microorganisms. *Engg. Tech. J.* 2013. **31(3):** 1.

33. Pogosyan R.A., Nestorova O.V., Dobrokhotov D.A. Historical experience and the prospect of using pomegranate fruits in medicine and pharmacy (Punica granatum). *Journal of scientific articles "Health and Education in the 21st Century".* 2016. **18 (5):** 131.

34. Litvin V.A., Minaev B.F. Spectroscopy study of silver nanoparticles fabrication using synthetic humic substances and their antimicrobial activity. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2013. **108:** 115.

35. Akaighe N., MacCuspie R. I., Navarro D. A., Aga D. S., Banerjee S., Sohn M., Sharma V. K. Humic acid-induced silver nanoparticle formation under environmentally relevant conditions. Environ. Sci. Technol. 2011. **45, 9**: 3895–3901.

Надійшла 10.01.2020