

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 5

Том 86
травень
2020

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Неорганічна хімія

- БЕЛАН Б., МАНЯКО М., ДЗЕВЕНКО М., КОВАЛЬСКА Д., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р. Кристалічна структура нового силіциду $\text{Lu}_3\text{Ni}_{1,74(2)}\text{Si}_4$ 3
- СМОЛА С.С., ФАДЕЄВ Є.М., РУСАКОВА М.Ю., СШУРНИКОВА О.В., АЛЕКСЕЄВА О.А., РУСАКОВА Н.В. Калікс[4]арени, модифіковані по нижньому ободу фрагментами ЕДТА (ДТПА), та їх Ln(III) комплекси (Ln = Yb, Lu): синтез та люмінесцентні властивості у ближній ІЧ області..... 13

Фізична хімія

- ПОГОРЕНКО Ю.В., НАГОРНИЙ А.А., ОМЕЛЬЧУК А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів системи $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-SnF}_2$ 24
- ДЗЯЗЬКО Ю.С., ФЕДІНА І.В., ЗАХАРОВ В.В., КОЛОМІЄЦЬ Є.О., КУДЕЛКО К.О. Композиційні іоніти для переробки рідких відходів молочної промисловості..... 38

Органічна хімія

- ВЕЛІГІНА Є.С., КАЧАЄВА М.В., ПІЛЬО С.Г., МОСКВІНА В.С., ШАБЛИКІНА О.В., БРОВАРЕЦЬ В.С. Синтез 4-гетарил-2-(дихлорометил) -піразоло[1,5-а][1,3,5]триазинів..... 53

Содержание

Неорганическая химия

- БЕЛАН Б., МАНЯКО М., ДЗЕВЕНКО М., КОВАЛЬСКА Д., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р. Кристаллическая структура нового силицида $\text{Lu}_3\text{Ni}_{1,74(2)}\text{Si}_4$ 3
- СМОЛА С.С., ФАДЕЕВ Е.М., РУСАКОВА М.Ю., СШУРНИКОВА О.В., АЛЕКСЕЕВА Е.А., РУСАКОВА Н.В. Каликс[4]арены, модифицированные по нижнему ободу фрагментами ЭДТА (ДТПА), и их Ln(III) комплексы (Ln = Yb, Lu): синтез и люминесцентные свойства в ближней ИК области..... 13

Физическая химия

- ПОГОРЕНКО Ю.В., НАГОРНЫЙ А.А., ОМЕЛЬЧУК А.А. Синтез электропроводность твердых растворов системы $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-SnF}_2$ 24

ДЗЯЗЬКО Ю.С., ФЕДИНА И.В., ЗАХАРОВ В.В., КОЛОМИЕЦ Е.А., КУДЕЛКО К.О.
Композиционные иониты для переработки жидких отходов молочной промышленности 38

Органическая химия

ВЕЛИГИНА Е.С., КАЧАЕВА М.В., ПИЛЬО С.Г., МОСКВИНА В.С., ШАБЛЫКИНА О.В.,
БРОВАРЕЦ В.С. Синтез 4-гетарил-2-(дихлорметил)-пиразоло[1,5-а][1,3,5]триазинов..... 53

Contents

Inorganic chemistry

BELAN B., MANYAKO M., DZEVENKO M., KOWALSKA D., GLADYSHEVSKII R. Crystal structure
of the new silicide $\text{Lu}_3\text{Ni}_{1.74(2)}\text{Si}_4$ 3
SMOLA S.S., FADIEIEV YE.N., RUSAKOVA M.YU., SNURNIKOVA O.V., ALYEKSYEYEVA O.A.,
RUSAKOVA N.V. Lower rim-modified calix[4]arenes with fragments of EDTA (ДТРА) and their
 Ln(III) complexes ($\text{Ln} = \text{Yb, Lu}$): synthesis and NIR-luminescent properties..... 13

Physical chemistry

ПОХОРЕНКО YU.V., НАГОРНЫЙ А.А., ОМЕЛ'ЧУК А.О. Synthesis and electrical conductivity of
solid solutions of the system $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-SnF}_2$ 24
DZYAZKO YU. S., FEDINA I.V., ZAKHAROV V. V., KOLOMIETS YE.O., KUDELKO K.O.
Composite ion-exchanges for dairy liquid waste recycling..... 38

Organic chemistry

ВЕЛИГИНА Е.С., КАЧАЕВА М.В., ПИЛЬО С.Г., МОСКВИНА В.С., ШАБЛЫКИНА О.В.,
БРОВАРЕЦ В.С. Синтез 4-гетарил-2-(дихлорметил)пиразоло[1,5-а][1,3,5]триазинов 53

B. Belan^{1*}, M. Manyako¹, M. Dzevenko¹, D. Kowalska², R. Gladyshevskii¹

CRYSTAL STRUCTURE OF THE NEW SILICIDE $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$

¹ *Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya St. 6, Lviv, 79005, Ukraine*

² *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P. O. Box 1410, Wrocław 2, 50-950, Poland*

*e-mail: bohdanabelan@gmail.com

The new ternary silicide $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ was synthesized from the elements by arc-melting and its crystal structure was determined by the single-crystal X-ray diffraction. The compound crystallizes in the $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ -type: Pearson symbol $hP37.2$, space group $P6_3/mmc$ (No. 194), $a = 8.0985(16)$, $c = 8.550(2)$ Å, $Z = 2$; $R = 0.0244$, $wR = 0.0430$ for 244 reflections. The silicide $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ is new member of the $\text{EuMg}_{5.2}$ -type structure family.

K e y w o r d s: intermetallics, silicide, crystal structure, single-crystal X-ray diffraction.

INTRODUCTION. Recently, ternary systems consisting of silicon with rare earth and transition metals attracted much attention mainly due to the phases with various crystals structures and interesting physical properties. The majority of such systems were studied only to identify isostructural series of compounds, for example the ternary system Lu-Ni-Si. The isothermal section of this system have been yet constructed, but during the exploration of it, the existence of nine ternary compounds has been found (Table 1) [1-3]. All known compounds in the Lu-Ni-Si system form in the region up to 33.3 at. % Lu. However, the formation of the greater number of ternary compounds should be expected considering the results of investigations of the related ternary system. Thus,

recently the ternary compound $\text{Dy}_3\text{Ni}_{11.83}\text{Si}_{3.98}$ ($\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ -type, Pearson symbol $hP38$, space group $P6_3/mmc$ (No. 194), $a = 8.1990(7)$, $c = 8.6840(7)$ Å) [4] has been found. This fact prompted us to search for an isostructural compound in the Lu-Ni-Si system. Our expectations were met and new phase with a composition $\sim \text{Lu}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$ was found.

Therefore, in the present paper we describe the results of the crystal structure investigation of the new rare-earth silicide using X-ray single-crystal diffraction data.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. A sample of nominal composition $\text{Lu}_{16.7}\text{Ni}_{61.1}\text{Si}_{22.2}$ was synthesized from high-purity elements (Lu ≥ 99.9 wt.%, Ni ≥ 99.999 wt.%, and Si \geq

© B. Belan, M. Manyako, M. Dzevenko, D. Kowalska, R. Gladyshevskii, 2020

Table 1

Crystallographic data of the ternary compounds in the system Lu-Ni-Si

Compound	Structure type	Pearson symbol	Space group	Lattice parameters, Å			Ref.
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
LuNi ₁₀ Si ₂	Nd(Mn _{0.5} Fe _{0.5})Fe ₈	<i>tI26</i>	<i>I4/mmm</i>	8.164	-	4.650	1, 2
LuNi ₅ Si ₃	YNi ₅ Si ₃	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	18.49	3.739	6.710	1, 2
LuNi ₂ Si ₂	CeAl ₂ Ga ₂	<i>tI10</i>	<i>I4/mmm</i>	3.905	-	9.495	1, 2
LuNiSi ₃	SmNiGe ₃	<i>oS20</i>	<i>Cmmm</i>	3.8827	20.8179	3.89111	3
Lu ₃ Ni ₆ Si ₂	Ce ₃ Ni ₆ Si ₂	<i>cI44</i>	<i>Im-3m</i>	8.659	-	-	1, 2
Lu ₂ Ni ₃ Si ₅	Lu ₂ Co ₃ Si ₅	<i>mS40</i>	<i>C2/c</i>	11.032	11.942	5.919	1, 2
					$\beta=120.18^\circ$		1, 2
LuNiSi ₂	CeNiSi ₂	<i>oS16</i>	<i>Cmcm</i>	3.851	15.810	3.851	1, 2
LuNiSi	TiNiSi	<i>oP12</i>	<i>Pnma</i>	6.67857	4.09340	7.11618	3
LuNi _{0.61} Si _{1.39}	AlB ₂	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	3.94594	-	3.87276	3

99.999 wt.%) by arc-melting under a purified argon atmosphere, using Ti as a getter and a tungsten electrode. The alloy was remelted two times to ensure homogeneity. The ingot was annealed at 600°C in an evacuated quartz ampoule for 720 h and subsequently quenched in cold water. The weight loss during the preparation of the sample was less than 1 % of the total mass, which was 2 g.

The single crystals were selected by mechanical fragmentation from the sample. Laue and rotation diffraction patterns of selected single crystals showed hexagonal symmetry with lattice parameters $a \sim 8.2$ and $c \sim 8.7$ Å. Integrated intensities measured with graphite-monochromatized Mo $K\alpha$ radiation on KM-CCD diffractometer confirmed the hexagonal lattice and the systematic extinctions were in agreement with the space groups $P6_3mc$, $P-62c$, and $P6_3/mmc$. The structure type Sc₃Ni₁₁Ge₄ [5] was assigned and the structure was refined using the program SHELXL (full-matrix least-squares refinement on F^2) [6] with aniso-

tropic displacement parameters for all of the atoms.

The chemical composition of the selected crystal was checked with a field-emission scanning electron microscope (FEI Nova Nano SEM 230) equipped with an EDS analyzer (EDAX GenesisXM4). The experimentally determined composition of the grain (19±2 at% La: 69±2 at% Ni: 12±2 at% Si) is rather close to the composition calculated from the structure refinements.

The crystallographic data and details of the data collection from the single crystal of new silicide are listed in the Table 2. The reasonable values of the residual factors of the structure reliability confirmed that these compounds indeed adopt the Sc₃Ni₁₁Ge₄-type, which belongs to the EuMg_{5.2} family. A final electron-density difference map was flat and did not reveal any significant residual peaks. The coordinates and displacement parameters of the atoms are presented in Table 3 and 4.

It should be noted, that structures related to the EuMg_{5.2}-type are characterized

Table 2

Experimental details and crystallographic data for the $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ compound

Refined composition	$\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$
M_r , g/mole	2644.24
Structure type	$\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$
Space group	$P6_3/mmc$
Z; Pearson symbol	2; $hP37.2$
Unit-cell parameters, Å	$a = 8.0985(16)$, $c = 8.550(2)$
Cell volume, Å ³	485.65(18)
Calculated density, g cm ⁻³	9.041
Absorption coefficient μ , mm ⁻¹	52.609
$F(000)$	1191
θ range for data collection	2.90-29.76
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 10, -8 ≤ l ≤ 11
Reflections collected / unique / with $I > 2\sigma(I)$	5249 / 291 / 244
Refined parameters	28
Extinction coefficient	0.00028(6)
$R1$ / $wR2$ for $I > 2\sigma(I)$	0.0244 / 0.0430
$R1$ / $wR2$ (all data)	0.0380 / 0.0455
Goodness-of-fit on F^2	1.082

Table 3

Atomic coordinates, equivalent displacement parameters and site occupancies for the $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ compound

Atom	Wyckoff position	Occupancy	x	y	z	U_{eq} , Å ²
Lu	$6h$	1	0.18984(4)	0.37968(4)	1/4	0.00729(19)
Ni1	$12k$	1	0.16195(4)	0.32390(17)	0.58555(14)	0.0065(3)
Ni2	$6h$	1	0.56331(12)	0.1266(2)	1/4	0.0065(4)
Ni3	$4f$	1	1/3	2/3	0.0016(2)	0.0057(4)
Ni4	$2b$	0.735(15)	0	0	1/4	0.0156(17)
Si1	$6g$	1	1/2	0	0	0.0049(7)
Si2	$2a$	1	0	0	0	0.028(2)

by channels along the c direction, the occupation of which varies from one structure to another (sites $4e$, $2b$ and $2a$) and generally presents some kind of disorder. Different

models of occupations were tested for the investigated structure. The best result was obtained for fully occupied site $2a$ by Si atoms and $2b$ partially occupied by Ni atoms.

These positions are partially occupied by Ge atoms in the structure of the prototype $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$. Hence, the partial occupation of the 2*b* site and full occupations of all other sites in the structure of our silicide lead to the refined composition $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ for the investigated crystal.

Interatomic distances (δ), reduced values of interatomic distances ($\Delta = 100(\delta - \sum r)/\sum r$, where $\sum r$ is the sum of the respective atomic radii), and coordination numbers (CN) of the atoms for $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ are listed in Table 5 (values of the atomic radii are taken from [7]):

Table 4
Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for the $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.7}\text{Si}_4$ compound

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Lu	0.0064(2)	0.0117(3)	0.0056(3)	0	0	0.00585(17)
Ni1	0.0058(5)	0.0063(6)	0.0075(5)	0.0007(4)	0.0003(2)	0.0032(3)
Ni2	0.0067(6)	0.0058(9)	0.0068(8)	0	0	0.0029(4)
Ni3	0.0048(6)	0.0048(6)	0.0074(10)	0	0	0.0024(3)
Ni4	0.0088(18)	0.0088(18)	0.029(3)	0	0	0.0044(9)
Si1	0.0041(12)	0.0041(17)	0.0065(18)	0.0023(12)	0.0011(6)	0.0020(9)
Si2	0.006(2)	0.006(2)	0.071(6)	0	0	0.0030(11)

Table 5
Interatomic distances (d , \AA), Δ values ($\Delta = 100(d - \sum r)/\sum r$, where $\sum r$ is the sum of the respective atomic radii [11]) and atomic coordination numbers (CN) for the $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ compound

Atom		d (\AA)	Δ (%)	Atom		d (\AA)	Δ (%)	
Lu	1 Ni4	2.6629(8)	-10.5	Ni3	2 Si1	2.3376(5)	-3.0	
CN = 19	1 Ni2	2.8220(13)	-5.1	CN = 12	1 Si1	2.3383(3)	-3.0	
	1 Ni2	2.8221(16)	-5.1		1 Ni1	2.5164(14)	1.5	
	4 Ni1	2.8599(15)	-3.8		2 Ni1	2.5171(14)	1.5	
	2 Ni1	2.8955(14)	-2.6		2 Ni2	2.5941(17)	4.6	
	2 Ni3	2.9262(14)	-1.6		1 Ni2	2.5945(17)	4.6	
	4 Si1	3.0627(5)	5.5		1 Lu	2.9258(14)	-1.6	
	2 Si2	3.4147(7)	17.6		2 Lu	2.9262(13)	-1.6	
	2 Lu	3.4862(7)	0.5		Ni4	2 Si2	2.1375(5)	-11.3
Ni1	1 Si2	2.3865(13)	-1.0	CN = 11	3 Lu	2.6629(7)	-10.5	
	2 Si1	2.4818(14)	3.0		6 Ni1	2.6716(9)	-1.0	
	1 Ni3	2.5171(14)	1.5		Si1	2 Ni2	2.3146(7)	-4.0
	1 Ni2	2.5244(20)	1.8		CN = 12	2 Ni3	2.3376(5)	-3.0
	1 Ni2	2.5245(12)	1.8			4 Ni1	2.4818(14)	3.0
	1 Ni4	2.6716(13)	7.7			4 Lu	3.0627(6)	5.5
	2 Ni1	2.7020(12)	9.0			Si2	2 Ni4	2.1375(5)
	1 Ni1	2.8121(18)	13.4		CN = 14	6 Ni1	2.3865(8)	-1.0
	2 Lu	2.8599(14)	-3.8			6 Lu	3.4147(7)	17.6

End of the Table 5

Atom		d (Å)	Δ (%)	Atom		d (Å)	Δ (%)
	1 Lu	2.8955(14)	-2.6	CN = 12	2 Ni1	2.5245(16)	1.8
Ni2	2 Si1	2.3146(7)	-4.0		2 Ni3	2.5941(17)	4.6
CN = 12	2 Ni2	2.5113(24)	1.3		1 Lu	2.8220(19)	-5.1
	2 Ni1	2.5244(14)	1.8		1 Lu	2.8221(10)	-5.1

$r(\text{Lu}) = 1.734 \text{ \AA}$, $r(\text{Ni}) = 1.246 \text{ \AA}$, $r(\text{Si}) = 1.170 \text{ \AA}$. Most of the interatomic distances are in good agreement with the atomic sizes. The interatomic distances between Lu-Si2 and Ni1-Ni1 are somewhat larger in comparison with the sum of the respective atomic radii. The largest decrease of interatomic distances is observed between Ni4 and Lu or Si2 atoms. It does not exceed 12 % of the sum of the atomic radii of respective atoms. Moreover, within $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ structure the silicon atoms are not in contact with each other.

The projection of the unit cell of $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ compound and the coordination polyhedrons (CP) of atoms are shown in Fig. 1. CP are similar to corresponding polyhedrons of atoms in the $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ structure [5] and typical for the most of the ternary compounds in the RE-Ni-Si systems. The lutetium atoms have the largest coordination number (CN = 19) and its polyhedron [Lu(Lu₂Ni₁₁Si₆)] can be described as pentagonal prisms with seven capping atoms. A distorted icosahedron with one additional atom [Ni1(Lu₃Ni₇Si₃)] is the CP of the Ni1 atoms (CN = 13). The coordination polyhedrons of the Ni2 and Ni3 atoms (CN = 12 for both) are similar and can be described as distorted icosahedrons, [Ni2(Lu₂Ni₈Si₂)] and [Ni3(Lu₃Ni₆Si₃)], respectively. A trigonal prism [Ni4(Lu₃Ni₆Si₂)] with lateral sides and bases capped by additional atoms is the co-

ordination polyhedron of the Ni4 atom (CN = 11). Only lutetium and nickel atoms form the coordination polyhedrons of the Si1 and Si2 atoms. The Si1 atoms have 12 neighbors and the polyhedron [Si1(Lu₄Ni₈)] can be described as a distorted icosahedron. A distorted rhombicdo-decahedron is the CP of Si2 atoms [Si2(Lu₆Ni₈)] (CN = 14).

The $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ structure can be considered as a packing of the Si1 polyhedrons [Si1(Lu₄Ni₈)] (Fig. 2). Such polyhedrons are connected to each other by com-

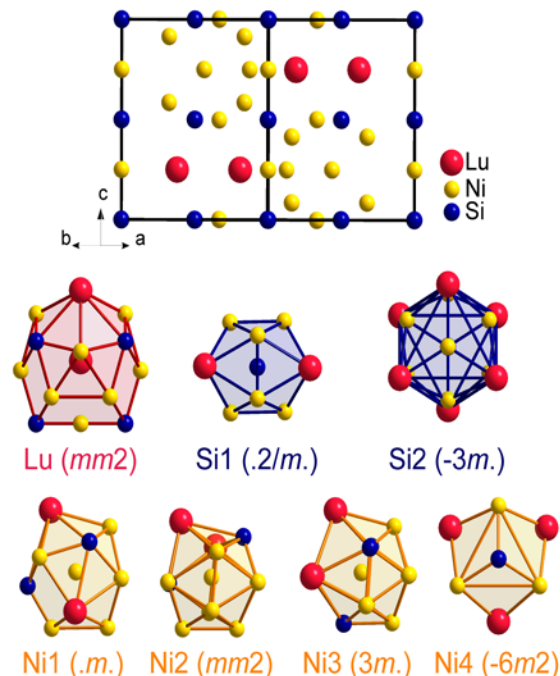


Fig. 1. The unit cell of the $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ structure and coordination polyhedrons of the atoms. The site symmetries are indicated.

mon triangular faces and form column along the c direction with small holes between adjacent columns of icosahedrons from one unit cell. The columns from the neighboring unit cells, in turn, are combined into a net-

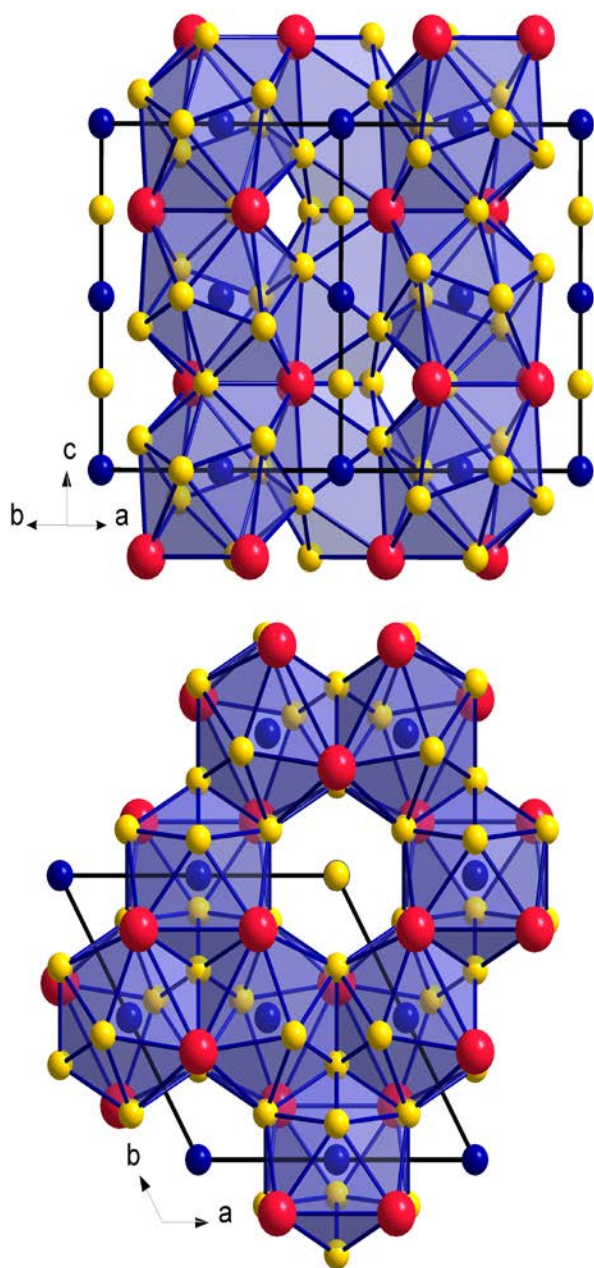


Fig. 2. The arrangement of the Si1 polyhedrons in the $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ structure.

work with twisted triangular cylinder, in the center of which the nickel and silicon atoms with coordination $(0\ 0\ z)$ are situated.

Alternatively, the structure of $\text{EuMg}_{5.2}$ type can be considered as a packing of clusters $[\text{Mg}_{17}]$, which are dimers of face-sharing hypno-icosahedra with 14 vertices (Fig. 3) [8]. These dimers connect by common Mg atoms into the zigzag chain along c direction. The triangle from Eu atoms are located between the “links” of this chain. The space between zigzag chains are occupied by the linear chains from the Mg atoms. The similar units can be seen in the structure of $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ -type as well as $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ compound. The clusters of the first one are built from 11 Ni atoms and 6 Ge atoms, and 11 Ni atoms and 6 Si atoms form the clusters in the structure of our compound. The triangle from the Sc atoms in case of $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ and the Lu atoms in case of $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ are instead of triangle from the Eu atoms. The only difference in these two compounds are in the linear chains. In the structure of $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ the Ni and Si atoms from such chain, while the atoms of only one type form the chain in the case of $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ and $\text{EuMg}_{5.2}$. The difference in the occupation of channels along the c direction is as well observed in other related structures, for example, in the $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$ -type, which is realized in the ternary systems R-Cu-Si ($R = \text{Y, Gd-Lu}$) or in the $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ -type. The latter one has four representatives among ternary silicides of nickel and rare-earth metals $R_3\text{Ni}_{12}\text{Si}_4$ ($R = \text{Gd, Ho, Er, Tm}$) [9, 10]. The Table 6 summarizes the data for the related structure types with space group $P6_3/mmc$ that belong to the family of the structure type $\text{EuMg}_{5.2}$.

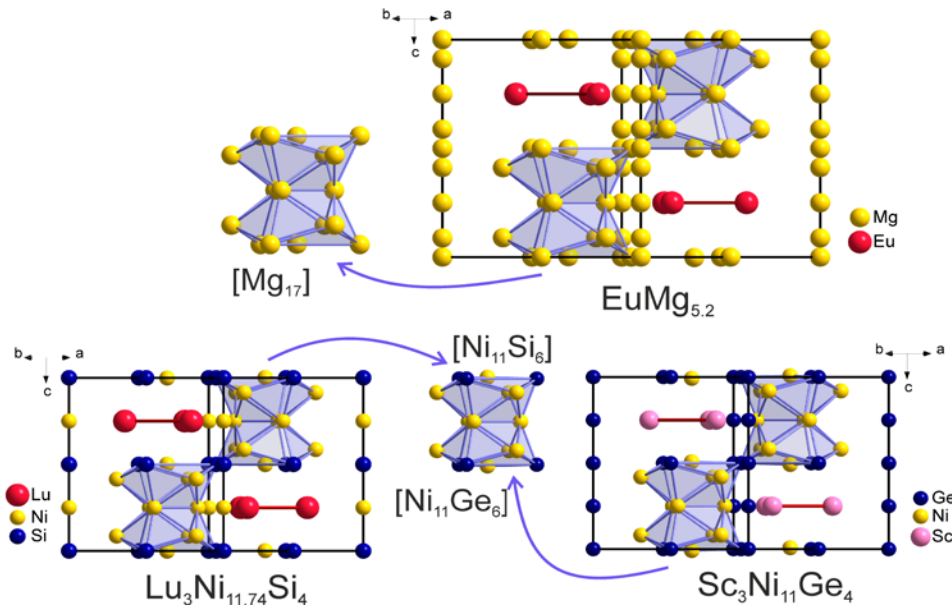


Fig. 3. The arrangement of the clusters in the $\text{EuMg}_{5.2}$, $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ and $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ structures.

Table 6

Atom distribution in related structure types with space group $P6_3/mmc$.

Structure type	Unit-cell parameters, Å	Wyckoff position								Refs
		6h (x2x 1/4)	12k (x 2x z)	6h (x 2x 1/4)	6g (1/2 00)	4f (1/3 2/3 z)	4e (00z)	2b (00 1/4)	2a (000)	
$\text{EuMg}_{5.2}$	$a = 10.395; c = 10.746$	Eu	Mg	Mg	Mg	Mg	$\text{Mg}_{0.26}$	$\text{Mg}_{0.77}$	$\text{Mg}_{0.40}$	11
ErZn_5	$a = 5.276; c = 4.233$	Er	Zn	Zn	Zn	Zn	-	-	Zn	12
$\text{Sc}_3\text{Cu}_{7.5}\text{Al}_{7.5}$	$a = 8.485; c = 8.859$	Sc	$\text{Al}_{0.55}\text{Cu}_{0.45}$	$\text{Al}_{0.56}\text{Cu}_{0.44}$	$\text{Cu}_{0.74}\text{Al}_{0.26}$	$\text{Al}_{0.86}\text{Cu}_{0.14}$	-	$\text{Cu}_{0.61}$	$\text{Cu}_{0.389}$	13
$\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$	$a = 8.814; c = 9.569$	Gd	Al	$\text{Al}_{0.96}\text{Ru}_{0.04}$	Ru	Al	-	Al	Ru	14
$\text{Ce}_3\text{Ag}_{4.7}\text{Mg}_{11.3}$	$a = 9.809; c = 10.448$	Ce	$\text{Mg}_{0.94}\text{Ag}_{1.06}$	$\text{Mg}_{0.89}\text{Ag}_{0.12}$	$\text{Ag}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}$	$\text{Mg}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}$	-	$\text{Mg}_{0.65}\text{Ag}_{0.05}$	Ag	15
$\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Si}_4$	$a = 8.024; c = 8.429$	Sc	Ni	Ni	Si	Ni	-	Si	-	16
$\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$	$a = 8.130; c = 8.505$	Sc	Ni	Ni	Ge	Ni	-	$\text{Ge}_{0.72}$	$\text{Ge}_{0.28}$	5
$\text{Dy}_3\text{Ni}_{11.83}\text{Si}_4$	$a = 8.199; c = 8.684$	Dy	Ni	Ni	Si	Ni	-	$\text{Ni}_{0.828}$	$\text{Si}_{0.985}$	4
$\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74}\text{Si}_4$	$a = 8.099; c = 8.550$	Lu	Ni	Ni	Si	Ni	-	$\text{Ni}_{0.74}$	Si	

* this work

CONCLUSIONS. The new silicide $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ has been synthesized and its structure has been investigated using single-crystal X-ray diffraction. The compound crystallizes in the $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ structure type which belongs to the large family of structures related to the $\text{EuMg}_{5.2}$ type. The structural feature of $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$ compound is the partially occupied nickel position which leads to deviation of the composition of the compound from the composition of the structural type.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО СИЛИЦИДА $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$

Б. Белан^{1*}, М. Маняко¹, М. Дзевенко¹, Д. Ковальська², Р. Гладышевский¹

¹ Львовский Национальный университет имени Ивана Франко, ул. Кирила и Мефодия 6, Львов, 79005, Украина

² Институт низкотемпературных и структурных исследований, Польская академия наук, П. О. Бокс 1410, Вроцлав 2, 50-950, Польша

*e-mail: bohdanabelan@gmail.com

Методом электро-дуговой плавки синтезировано новый тернарный силицид $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$. Кристаллическую структуру исследовано методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Соединение кристаллизуется в структурном типе $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$: символ Пирсона $hP37.2$, пространственная группа $P6_3/mmc$ (№ 194), $a = 8,0985(16)$, $c = 8,550(2)$ Å, $Z = 2$; $R = 0,0244$, $wR = 0,0430$ для 244 рефлексив. Атомы в исследованном соединении имеют следующие координационные числа: 19 для лютетия, 11-1 для никеля, и 12, 14 для кремния.

К л ю ч е в ы е с л о в а: интерметаллиды, силицид, кристаллическая структура, монокристаллические рентгеновские исследования.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО СИЛИЦИДУ $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$

Б. Белан^{1*}, М. Маняко¹, М. Дзевенко¹, Д. Ковальська², Р. Гладышевський¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

² Інститут низькотемпературних і структурних досліджень, Польська академія наук, П. О. Бокс 1410, Вроцлав 2, 50-950, Польща
*e-mail: bohdanabelan@gmail.com

Методом електродугового плавлення синтезовано новий тернарний силіцид $\text{Lu}_3\text{Ni}_{11.74(2)}\text{Si}_4$. Кристалічну структуру досліджено методом монокристалічної рентгеновської дифракції. Сполука кристалізується в структурному типі $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$: символ Пірсона $hP37.2$, просторова група $P6_3/mmc$ (№ 194), $a = 8,0985(16)$, $c = 8,550(2)$ Å, $Z = 2$; $R = 0,0244$, $wR = 0,0430$ для 244 рефлексів. Новий силіцид характеризується частковим заповненням кристалографічного положення $2b$, яке у структурі прототипу $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$ частково заповнено атомами германію. Міжатомні віддалі добре узгоджуються з сумою радіусів відповідних атомів. Атоми в дослідженій сполуці мають такі координаційні числа: 19 у лютетію, 11-1 у нікелю, та 12, 14 у кремнію. Координаційні многогранники є характерними для сполук такого типу. Атоми лютетію центрують пентагональну призму з сімома додатковими атомами. Атоми Ni1, Ni2 та Ni3 мають координаційні поліедри у вигляді спотворених ікосаедрів. Атом Ni4 центрує тригональну призму з п'ятьома додатковими атомами. До координаційної сфери атомів силіцію входять виключно атоми лютетію та нікелю, а координаційні поліедри мають фо-

рму спотвореного ікосаедра у випадку атомів Si1, та спотвореного ромбічного додекаедру – у Si2.

К л ю ч о в і с л о в а : інтерметаліди силіцид, кристалічна структура, монокристалні рентгенівські дослідження.

REFERENCES

1. Villars P., Cenzual K. (Eds.), *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*, Release 2017/18, ASM International, Materials Park (OH). 2017.
2. Villars P., Cenzual K., Gladyshevskii R., *Handbook of Inorganic Substances* 2017. Walter de Gruyter. Berlin. 2017.
3. Belan B., Tokaychuk Ya., Manyako M., Gladyshevskii R. New ternary phases in the Lu–Ni–Si system. *Chem. Met. Alloys*. 2013. **6** (3/4): 209.
4. Belan B., Manyako M., Pasinska K., Demchyna M., Gladyshevskii R. E. Crystal Structure of the $\text{Dy}_3\text{Ni}_{11.83}\text{Si}_{3.98}$ Compound. *Sol. State Phenomena*. 2019. **289**: 77. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.289.77>
5. Andrusyak R. I., Kotur B. Y., Sikiritsa M., Bodak O. I., Crystal structure of the germanide $\text{Sc}_3\text{Ni}_{11}\text{Ge}_4$. *Kristallografiya*. 1988. **33**: 599.
6. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr.* 2015. **C 71**: 3.
7. Emsley J. *The Elements*, 3-th edition. Oxford University Press. Oxford. 1998.
8. Lin Q., Miller G. J. Electron-Poor Polar Intermetallics: Complex Structures, Novel Clusters, and Intriguing Bonding with Pronounced Electron Delocalization. *Acc. Chem. Res.* 2018. **51**: 49. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00488>
9. Fang Yuan, Mozharivskiy Y., Morozkin A. V., Knotko A. V., Yapaskurt V. O., Pani M., Provino A., Manfrinetti P. The Dy–Ni–Si system as a representative of the rare earth–Ni–Si family: Its isothermal section and new rare-earth nickel silicides. *J. Solid State Chem.* 2014. **219**: 247. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.07.030>
10. Morozkin A. V., Knotko A. V., Yapaskurt V. O., Manfrinetti P., Pani M., Provino A., Nirmala R., Quezado S., Malik S. K. The isothermal section of Gd–Ni–Si system at 1070 K. *J. Solid State Chem.* 2016. **235**: 58. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.019>
11. Erassme J., Lueken H. Strontium and europium polynuclear units in intermetallic compounds with magnesium. Structural refinements and relationships, *Acta Crystallogr. B*. 1987. **43**: 244. <https://doi.org/10.1107/S0108768187097933>
12. Fornasini M. L. Crystal structure of (Ho-, Er-, Tm-, Lu-, Y-)Zn₅ and ThCd₅ intermetallic compounds, *J. Less Com. Metals*. 1971. **25**: 329. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(71\)90157-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(71)90157-3)
13. Klymentiyi N., Semuso N., Pukas S., Tokaychuk Ya., Akselrud L., Gladyshevskii R. Crystal structure of the ternary compound $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7.5}\text{Al}_{7.5}$. *Chem. Met. Alloys*. 2016. **9**: 78.
14. Gladyshevskii R. E., Strusievicz O. R., Cenzual K., Parthé E. Structure of $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$, a new member of the $\text{EuMg}_{5.2}$ structure family with minority-atom clusters. *Acta Crystallogr. B*. 1993. **49**: 474. <https://doi.org/10.1107/S0108768192011510>
15. Verbovyskyy Y., Gonçalves A. P. On the ternary $\text{RE}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2$ (RE = Gd – Tm), $\text{RE}_3\text{Ag}_{5\pm x}\text{Mg}_{1\pm x}$, $\text{REAg}_{4+x}\text{Mg}_{2-x}$, $\text{RE}_4\text{Ag}_{10.3}\text{Mg}_{12}$ and $\text{RE}_4\text{Ag}_{10+x}\text{Mg}_{3-x}$ (RE = Ce – Nd, Sm) phases. *Solid State Sci.* 2015.

- 40:** 84. <https://doi.org/10.1016/j.solidstate sciences.2015.01.006> Sc₃Ni₁₁Si₄ compound. *Kristallografiya*. 1983. **28:** 658.
16. Kotur B. Y., Sikiritsa M., Bodak O. I., Gladyshevskii E. I. Crystal-structure of the

Надійшла 10.05.2020

S.S. Smola¹, Ye.N. Fadiev¹, M.Yu. Rusakova², O.V. Snurnikova¹, O.A. Alyeksyeyeva¹, N.V. Rusakova^{1*}

Lower rim-modified calix[4]arenes with fragments of EDTA (DTPA) and their Ln(III) complexes (Ln = Yb, Lu): synthesis and NIR-luminescent properties

¹ A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine; 86 Lyustdorfskaya doroga, Odessa, 65080, Ukraine

² I.I. Mechnikov Odessa National University; 2 Dvoryanskaya str., Odessa, 65082, Ukraine
*e-mail: natavrusakova@gmail.com

Derivatives of *p-tert*-butylcalix[4]arene substituted on the lower rim with fragments of aminopolycarboxylic acids (EDTA, DTPA) were obtained. Mono and binuclear complexes with lanthanide (III) ions were synthesized using these compounds. The effect of the number and type of aminopolycarboxylic acid fragments on the luminescence of ligands and complexes was studied. The influence of the distance between the emitting ion and the calixarene macrocycle on the intensity of 4f-luminescence was analyzed.

Key words: calix[4]arenes, EDTA, DTPA, lanthanides, luminescence.

INTRODUCTION. Coordination compounds of lanthanides with calix[n]arenes are of great interest as the building blocks for supramolecular ensembles, such as calixporphyrin ionic associates, calix-crown ethers, complex compounds with neutral molecules, systems for the selective recognition of components of biologically active substances (amino acids, ribonucleic acids) [1]. The possibility of the functionalization of lower and upper rims with various substituents determines the prospects for the use of lanthanide-calix[n]arenes in many fields of material science (luminescent coatings, materials for lasers, fiber-optic transmission lines), medicine (contrast agents), analytical

and bioanalytical chemistry (various luminescent sensors and markers), in the formation of enzyme-like systems and membranes [2].

The introduction of nitrogen-containing groups at the lower rim of calixarene through the modification of amido and amino groups allows one to obtain a series of nitrogen-containing receptors with different binding ability to metal cations [3]. Among widely used chelating agents aminopolycarboxylic (APC) acids are the convenient compounds in terms of high stability of their metal complexes. Therefore, the study of the properties of such compounds is relevant and promising.

© S.S. Smola, Ye.N. Fadiev, M.Yu. Rusakova, O.V. Snurnikova, O.A. Alyeksyeyeva, N.V. Rusakova, 2020

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. All reagents and solvents in spectroscopic studies purchased from commercial suppliers had the analytical grade and used without further purification. The compounds L^1H_3 , L^2H_2 and L^7H_5 were synthesized according to methods described earlier [4, 5]. Synthesis of mononuclear complexes L^1H_3 and L^2H_2 with lanthanide ions was described previously (Fig. 1) [6]. Mononuclear (for L^3H_6 , L^4H_7 and L^7H_5) and homobinuclear (for L^5H_8 and L^6H_{10}) complexes with ytterbium (III) and lutetium (III) were obtained with the use of calix[4]arenes containing aminopolycarboxylic acid fragments, which chelate the lanthanide ion.

All ligands and complexes were obtained in solid state and characterized by means of elemental analysis, mass spectrometry (MALDI), thin-layer chromatography (TLC), and NMR spectroscopy. The lanthanide content in the complexes was determined with the use of the complexometric method with an arsenazo I indicator. Mass spectra of the compounds by the MALDI method were recorded on a Varian Autoflex II spectrometer. 1H NMR spectra were obtained on a Bruker Avance-300 spectrometer (300 MHz) in DMSO- d_6 solutions with an internal TMS standard at 25°C. IR spectra were recorded on a Shimadzu FT-IR 8400S spectrophotometer in KBr pellets.

Absorption spectra in the UV and visible regions were recorded using Specord M40 UV/VIS spectrophotometer. The luminescence excitation and emission spectra were recorded on a Fluorolog FL 3-22 spectrofluorimeter, Horiba JobinYvon (Xe lamp 450 W), equipped for measurements both at room temperature and at 77 K (PMT

R928P for the visible region and InGaAs photo-resistance cooled for 77 K for the IR region).

Modification of *p-tert-calix[4]arene*. The general approach for the modification of a calix[4]arene molecule with EDTA or DTPA fragments was in the acylation of the appropriate dianhydride with aminoethoxy groups located at the lower rim of *p-tert-butylcalix[4]arene*. The reaction was held in DMF at 80°C in presence of triethylamine (Fig. 1). Compounds L^3H_6 and L^4H_7 were obtained from monoaminoethoxy calix[4]arene L^1H_3 . The synthesis of the diaminoethoxy derivative (L^2H_2), with two amino and anhydride fragments in the macrocycle molecule at the opposite ends, suggests the possibility of the formation of several reaction products. Using one equivalent of DTPA dianhydride, according to [5], the compound L^7H_5 was obtained, in which the chelating fragment acts as a bridge connecting two opposite phenolic rings of the macrocycle. With the gradual addition of the nucleophilic agent (L^2H_2) dropwise to the solution of APC dianhydride taken in a 6-fold excess, it was possible to add two acid fragments to the calix[4]arene matrix (compounds L^5H_8 and L^6H_{10}).

L^3H_6 : Yield: 83%. Mp>320°C. Calc. for $rC_{56}H_{75}N_3O_{11}$, %: C 69.61, H 7.82; found, %: C 69.48, H 7.51. MS (MALDI): 965 (M^+). IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3346 (NH, OH), 2961 (C-H), 2868 (C-H), 1758 (C=O), 1483 (C-C). NMR 1H (DMSO- d_6), δ , ppm.: 1.11 s (9H, t-Bu), 1.14 s (18H, t-Bu), 1.16 s (9H, t-Bu), 2.72-2.90 m (4H, N-(CH $_2$) $_2$ -N), 3.05 s (6H, N-CH $_2$ -CO), 3.34 s (2H, N-CH $_2$ -CO), 3.39 d (4H, Ar-CH $_2$ -Ar), 4.06 d (2H, Ar-CH $_2$ -Ar), 4.27 d (2H, Ar-CH $_2$ -Ar), 6.88 d

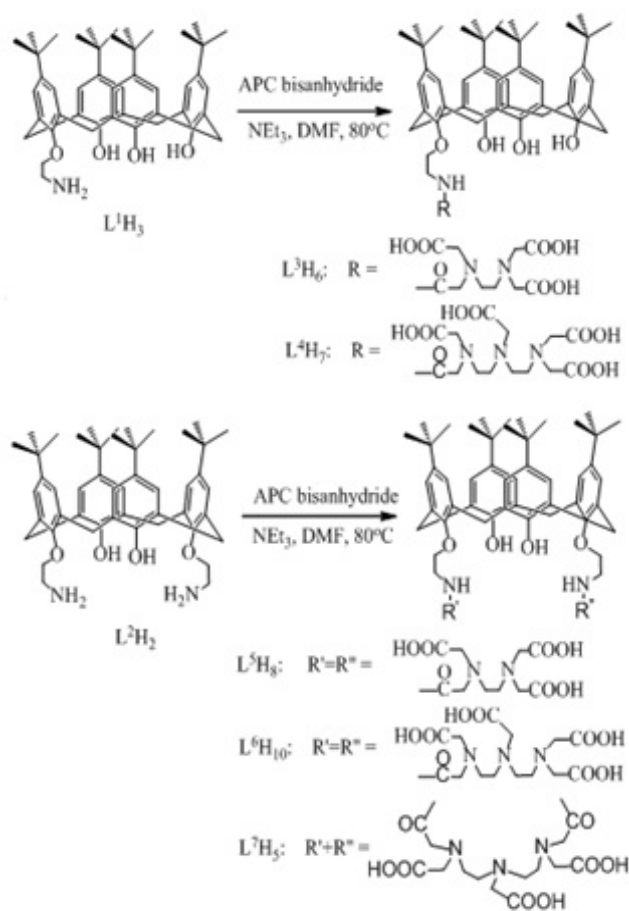


Fig. 1. Scheme of the lower rim modification of calix[4]arenes with APC fragments

(2H, Ar-H), 7.02 s (2H, Ar-H), 7.05 d (2H, Ar-H), 7.18 s (2H, Ar-H), 11.88 s (3H, COOH).

L^4H_7 : Yield: 81%. Mp>320°C. Calc. for $C_{60}H_{82}N_4O_{13}$, %: C 67.52, H 7.74, found, %: C 67.22, H 7.95. MS (MALDI): 1066 (M^+). IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3348 (NH+OH), 2964 (C-H), 2868 (C-H), 1760 (C=O), 1483 (C-C). NMR¹H (DMSO- d_6), δ , ppm: 1.12 s (9H, t-Bu), 1.14 s (18H, t-Bu), 1.16 s (9H, t-Bu), 2.72-2.90 m (8H, N-(CH₂)₂-N), 3.07 s (8H, N-CH₂-CO), 3.34 s (2H, N-CH₂-CO), 3.39 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 4.06 d (2H, Ar-

CH₂-Ar), 4.27 d (2H, Ar-CH₂-Ar), 6.87 d (2H, Ar-H), 7.00 s (2H, Ar-H), 7.04 d (2H, Ar-H), 7.14 s (2H, Ar-H), 11.88 s (4H, COOH).

L^5H_9 : Yield: 74%. Mp>320°C. Calc. for $C_{56}H_{75}N_3O_{11}$, %: C 69.61, H 7.82; found, %: C 69.48, H 7.51. MS (MALDI): 1282 (M^+). IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3364 (NH, OH), 2961 (C-H), 2866 (C-H), 1754 (C=O), 1476 (C-C). NMR¹H (DMSO- d_6), δ , ppm: 1.10 s (18H, t-Bu), 1.24 s (18H, t-Bu), 2.72-2.90 m (8H, N-(CH₂)₂-N), 3.06 s (12H, N-CH₂-CO), 3.35 s (4H, N-CH₂-CO), 3.43 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 4.40 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 6.92 s (4H, Ar-H), 7.05 s (4H, Ar-H), 11.68 s (6H, COOH).

L^6H_{10} : Yield: 75%. Mp>320°C. Calc. for $C_{56}H_{75}N_3O_{11}$, %: C 69.61, H 7.82; found, %: C 69.48, H 7.51. MS (MALDI): 1484 (M^+). IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3367 (NH, OH), 2962 (C-H), 2867 (C-H), 1756 (C=O), 1476 (C-C). NMR¹H (DMSO- d_6), δ , ppm: 1.10 s (18H, t-Bu), 1.24 s (18H, t-Bu), 2.72-2.90 m (16H, N-(CH₂)₂-N), 3.07 s (16H, N-CH₂-CO), 3.35 s (4H, N-CH₂-CO), 3.40 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 4.41 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 6.93 s (4H, Ar-H), 7.05 s (4H, Ar-H), 11.68 s (8H, COOH).

L^7H_5 : Yield: 72%. Mp>320°C. Calc. for $C_{62}H_{85}N_5O_{12}$, %: C 68.17, H 7.84, found, %: C 68.54, H 7.32. MS (MALDI): 1091 (M^+). IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3365 (NH, OH), 2961 (C-H), 2866 (C-H), 1755 (C=O), 1476 (C-C). NMR¹H (DMSO- d_6), δ , ppm: 0.99 s (18H, t-Bu), 1.03 s (18H, t-Bu), 2.33 t (4H, N-(CH₂)₂-N), 2.79 t (4H, N-(CH₂)₂-N), 3.05 s (6H, N-CH₂-CO), 3.32 s (4H, N-CH₂-CO), 3.43 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 4.40 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 6.92 s (4H, Ar-H), 7.04 s (4H, Ar-H), 11.88 s (3H, COOH).

To identify the obtained compounds by mass spectrometry, the MALDI method was used, since the FAB method did not give unambiguous results. This is probably due to the high affinity of APC fragments to the polar matrix (*m*-nitrobenzyl alcohol), which leads to increased fragmentation of molecules. Peaks of molecular ions were recorded in MALDI mass spectra recorded under conditions of determination of negative ions. In addition to them, peaks were observed in the spectrum, indicating fragmentation, in which the hydroxy groups of APC fragments were sequentially separated.

In PMR spectra of modified calix[4]arenes, insignificant changes in the position of the signals of protons of *tert*-butyl groups, protons of methylene bridges of the calixarene macrocycle and phenolic rings are observed in comparison with the spectra of aminoethoxy derivatives, which indicates the cone conformation of the macrocycle molecules [6]. In the 2.4–3.5 ppm region, a series of signals appear relative to the protons of methylene groups of aminopolycarboxylate. Signals of protons of carboxy groups appear at $\delta = 11.9$ ppm. Instead of two proton signals of amino and hydroxy groups, which are observed in the spectrum of the initial amino derivatives, a wide singlet appears at $\delta = 7.9$ ppm, which is associated with the participation of amide protons in the formation of a hydrogen bond with phenolic protons.

The assignment of bands in the IR spectra of free ligands was carried out in accordance with published data for substituted calix [4] arenes. The IR spectra of the obtained compounds contain vibrational absorption bands from groups of both the

macrocyclic platform and the APC fragment. In the 3200–3600 cm^{-1} region a broad band with maxima at 3346–3373 cm^{-1} is observed, which is likely due to the overlap of vibration bands of OH bonds of the lower rim of the calix[4]arene and unassociated NH bonds of the amide group. In the region of 2850–3000 cm^{-1} , a group of bands is observed, which was assigned to a superposition of stretching and deformation vibrations of CH-bonds from both calix[4]arene and acid fragments. The IR spectra of the L^3H_6 - L^7H_5 compounds are characterized by the presence of an intense band in the region of 1754–1760 cm^{-1} , which remains almost at the same position when the number and type of acid fragments change. This band was assigned to the stretching vibrations of carboxyl groups. As for the bands in the region of 1470–1490 cm^{-1} , they can be attributed to the deformation vibrations of the CH_2 -groups superimposed on the frequency of asymmetric vibrations of the carboxyl group. In addition, in the range of 1440–1460 cm^{-1} , there is a band of skeletal vibrations of the aromatic component of the macrocycle, which also complicates the interpretation of IR spectra.

Synthesis of Yb(III) and Lu(III) complexes. The synthesis of lanthanide-containing complexes based on modified calix[4]arenes was carried out by the interaction of the ligand with lanthanide chlorides hexahydrates at the rate of 0.9 mol of LnCl_3 for each APC fragment. Significantly greater stability constants of rare earth aminopolycarboxylates ($\log K = 15 - 19$) compared with complexes in which the ion is coordinated by phenolic oxygen atoms ($\log K = 3 - 8$) suggests that the calixarene

Table 1

Data of elemental analysis and mass spectrometric measurements of lanthanides complexes with calix[4]arenes

Complex	m/z (MALDI), (%)	(calculated / found), %		
		C	H	Ln
YbL ³ (DMF) ₂	1135[M ⁺]	58.1/58.3	6.8/6.5	13.5/13.7
YbL ⁴ (DMF)	1236[M ⁺]	57.7/57.8	6.6/6.3	13.2/12.9
Yb ₂ L ⁵ (DMF) ₄	1622[M ⁺]	50.2/50.4	6.1/6.2	18.1/18.4
Yb ₂ L ⁶ (DMF) ₂	1824[M ⁺]	49.9/49.5	5.9/5.6	17.6/17.4
YbL ⁷ (DMF)	1261[M ⁺]	58.5/58.2	6.7/6.5	13.0/13.2
LuL ³ (DMF) ₂	1137[M ⁺]	60.0/60.2	6.8/6.6	13.6/13.3
LuL ⁴ (DMF)	1238[M ⁺]	58.2/58.6	6.4/6.1	14.1/14.4
Lu ₂ L ⁵ (DMF) ₄	1626[M ⁺]	50.1/50.4	6.1/6.3	18.2/18.0
Lu ₂ L ⁶ (DMF) ₂	1828[M ⁺]	49.9/49.7	5.9/5.7	17.7/17.4
LuL ⁷ (DMF)	1263[M ⁺]	58.4/58.2	6.7/6.5	13.1/13.2

fragment is not involved in coordination. The data of elemental analysis and mass spectrometric measurements of complexes of lanthanides with calix[4]arenes are given in Table 1. In the MALDI mass spectra mono- and binuclear complexes of calix[4]arene derivatives, peaks of the corresponding molecular ions are observed.

LuL³H₃: IR (KBr), ν , cm⁻¹: 3328 (NH, OH), 2961 (C-H), 2868 (C-H), 1654 (C=O), 1479 (C-C). NMR¹H (DMSO-d₆), δ , ppm: 1.12 s (9H, t-Bu), 1.15 s (18H, t-Bu), 1.17 s (9H, t-Bu), 2.95-3.13 t (4H, N-(CH₂)₂-N), 3.26-3.54 m (8H, N-CH₂-CO), 3.36 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 4.02 d (2H, Ar-CH₂-Ar), 4.28 d (2H, Ar-CH₂-Ar), 6.90 d (2H, Ar-H), 7.04 s (2H, Ar-H), 7.09 d (2H, Ar-H), 7.15 s (2H, Ar-H).

LuL⁴H₄: IR (KBr), ν , cm⁻¹: 3346 (NH, OH), 2961 (C-H), 2868 (C-H), 1653 (C=O),

1482 (C-C). NMR¹H (DMSO-d₆), δ , ppm: 1.10 s (9H, t-Bu), 1.14 s (18H, t-Bu), 1.17 s (9H, t-Bu), 2.95-3.13 m (8H, N-(CH₂)₂-N), 3.22-3.45 m (10H, N-CH₂-CO), 3.42 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 4.09 d (2H, Ar-CH₂-Ar), 4.29 d (2H, Ar-CH₂-Ar), 6.88 d (2H, Ar-H), 7.01 s (2H, Ar-H), 7.05 d (2H, Ar-H), 7.16 s (2H, Ar-H), 11.88 s (1H, COOH).

Lu₂L⁵H₂: IR (KBr), ν , cm⁻¹: 3343 (NH, OH), 2963 (C-H), 2867 (C-H), 1649 (C=O), 1478 (C-C). NMR¹H (DMSO-d₆), δ , ppm: 1.08 s (18H, t-Bu), 1.21 s (18H, t-Bu), 2.93-3.09 m (8H, N-(CH₂)₂-N), 3.24-3.54 m (16H, N-CH₂-CO), 3.43 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 4.40 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 6.92 s (4H, Ar-H), 7.05 s (4H, Ar-H).

Lu₂L⁶H₄: IR (KBr), ν , cm⁻¹: 3336 (NH, OH), 2961 (C-H), 2866 (C-H), 1652 (C=O), 1476 (C-C). NMR¹H (DMSO-d₆), δ ,

ppm: 1.08 s (18H, t-Bu), 1.22 s (18H, t-Bu), 2.94-3.11 m (16H, N-(CH₂)₂-N), 3.24-3.54 m (20H, N-CH₂-CO), 3.48 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 4.35 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 6.93 s (4H, Ar-H), 7.03 s (4H, Ar-H), 11.68 s (2H, COOH).

LuL⁷H₂: IR (KBr), ν , cm⁻¹: 3340 (NH, OH), 2962 (C-H), 2868 (C-H), 1648 (C=O), 1479 (C-C). NMR¹H (DMSO-d₆), δ , ppm: 1.00 s (18H, t-Bu), 1.03 s (18H, t-Bu), 2.95-3.13 m (8H, N-(CH₂)₂-N), 3.22-3.45 m (10H, N-CH₂-CO), 3.46 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 4.44 d (4H, Ar-CH₂-Ar), 6.91 s (4H, Ar-H), 7.05 s (4H, Ar-H).

NMR spectra of Lu(III) complexes were compared with the data obtained for free ligands. A shift of the proton signals of methylene groups from APC fragments to the low field region by 0.20–0.25 ppm was found. At the same time, the signals of the phenyl, *tert*-butyl and methylene protons remains practically unchanged, which is probably due to the absence of the coordination of calix[4]arene phenolic fragments by Lu(III) ion. In the spectra of the complexes LuL³H₃, Lu₂L⁵H₂, and LuL⁷H₂, the signals of the protons of the carboxyl groups disappear, and for LuL⁴H₄ and Lu₂L⁶H₄ the signal intensity decreases by 4 times indicating the coordination of Lu(III) ions by the chelating APC fragment.

In all IR spectra of the complexes, the conservation of the broadened intense band is observed at 3200-3600 cm⁻¹. In this area, vibrational bands of both amide NH-bonds and phenolic hydroxy groups are superimposed, as well as the remaining hydroxy groups of APC fragments, which complicates their analysis. However, the absence of a significant shift in the maximum of this

band may indicate the preservation of the hydrogen bond system and the absence of ionization of phenolic hydroxy groups. It was not possible to define the bands corresponding to the symmetric vibrations of the carboxy groups, which is probably due to the overlap of a large number of calyx[4]arene macrocycle bands in this region (1350 – 1450 cm⁻¹). The coordination of the lanthanide ion is confirmed because of the appearance of $\nu(\text{Ln-O})$ bands at 455-460 cm⁻¹.

According to the results of physico-chemical methods, it can be assumed that the coordination polyhedron of lanthanide in synthesized complexes is formed due to tertiary nitrogen atoms and oxygen atoms of APC fragments. Solvent molecules (DMF) also are present in the coordination sphere, which is typical for lanthanide aminopolycarboxylates [7] (Fig. 2). The lanthanide ions is not coordinated by the donor atoms of the lower rime phenolic groups, probably, because of the steric factors and the length of linkers linking calix[4]arenes to an acid fragment. This was previously proved for the mononuclear complex L⁷H₅ with europium (III) [5]. Figure 2 shows the structure of the homonuclear complexes LnL³H₃, Ln₂L⁵H₂ and LnL⁷H₂, where Ln = Yb(III), Lu(III).

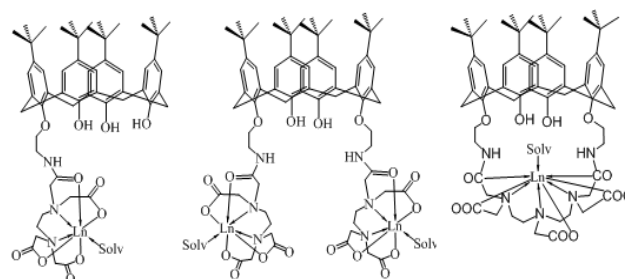


Fig. 2. Structure of lanthanide-containing complexes of calix[4]arenes

Table 2

Spectral and luminescent properties of ligands and their complexes with lutetium (III) ($C = 1 \times 10^{-4} M$; DMF)

Compound	Absorption λ , nm, (lg ϵ)	Molecular fluorescence			
		λ_{fl} , nm	λ_{ph} , nm	E_S, cm^{-1}	E_T, cm^{-1}
L^3H_6	278 (4.01) 286 (4.03)	418	444	23920	22520
L^4H_7	279 (4.04) 286 (4.06)	416	440	24040	22730
L^5H_8	282 (4.03) 290 (4.02)	423	449	23640	22270
L^6H_{10}	283 (4.04) 290 (4.03)	421	443	23750	22570
L^7H_5	280 (4.04) 288 (4.03)	420	455	23810	21980
LuL^3H_3	274 (3.94) 281 (3.95)	432	468	23150	21370
LuL^4H_4	276 (3.96) 284 (3.97)	430	465	23250	21500
$Lu_2L^5H_2$	275 (3.95) 283 (3.96)	434	470	23040	21270
$Lu_2L^6H_4$	276 (3.97) 283 (3.99)	433	467	23090	21410
LuL^7H_2	278 (3.96) 285 (3.93)	437	474	22880	21100

Spectral-luminescent properties. The absorption spectra of the compounds L^3H_6 - L^7H_5 contain two characteristic bands of calixarenes in the region of 270–290 nm ($\epsilon = 7000$ – 10000). An increase of intensity and a bathochromic shift of 3–12 nm are observed comparing to the spectra of the initial aminoethoxy derivatives L^1H_3 and L^2H_2 . It is known that ionization of phenolic hydroxy groups, upon their dissociation or complex formation, leads to the appearance of bands in the absorption spectra in the range 300–320 nm. The absence of these bands in the spectra of the complexes confirms that the

hydroxy groups of calix[4]arene do not participate in the coordination of lanthanide ions (Table 2).

Fluorescence is observed in the region of 410–420 nm for all solutions of calix[4]arenes at 295 K (Fig. 3a). Moreover, in comparison with the initial aminoethoxy derivatives, a bathochromic shift of these bands is observed (by 700–1000 cm^{-1}). The phosphorescence spectra determining the lower triplet state of the ligand were recorded when the samples were cooled to 77 K. The phosphorescence spectra of ligands also undergo significant changes: a bathochromic

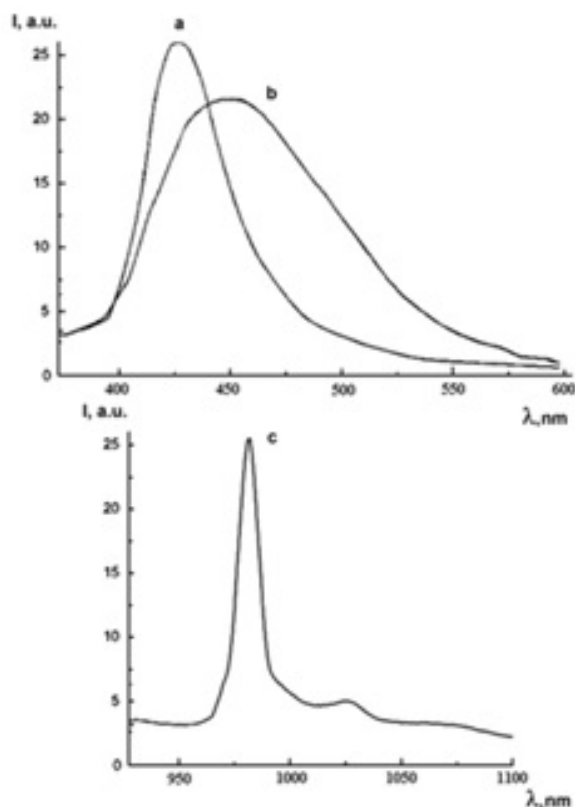


Fig. 3. Spectra of molecular fluorescence (a), phosphorescence (b) $\text{Lu}_2\text{L}^6\text{H}_4$ and 4f-luminescence $\text{Yb}_2\text{L}^6\text{H}_4$ (c) ($C=10^{-3}\text{M}$; DMF).

shift of $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ is observed. It is associated with a decrease in the energy of triplet levels ($E_{T1} = 21980\text{-}22730\text{ cm}^{-1}$) (Fig. 3b) (Table 2). Positions of singlet levels in complexes decrease by $500\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ and triplet levels by $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. The intensity of the bands remains virtually unchanged as compared to ligands.

The data in Table 2 indicate that since the triplet levels are higher than the resonance level of the Yb(III) ion ($10200\text{-}10300\text{ cm}^{-1}$), 4f-luminescence is possible for all compounds through the intramolecular energy transfer mechanism. When all the Yb(III) complexes are excited at the absorption maxima, a band in the region of $975\text{-}985\text{ nm}$

is observed in the luminescence spectra (Fig. 3), which corresponds to the transition from the excited ${}^2\text{F}_{5/2}$ level of the lanthanide ion to the ground level ${}^2\text{F}_{7/2}$. Due to the excitation energy transfer to ytterbium ion, the molecular fluorescence of the complexes is significantly quenched in comparison with ligands (more than 80%). It was found that the quantum yields of 4f-luminescence of ytterbium complexes with L^3H_6 and L^4H_7 are lower than for compounds with the initial aminoethoxy derivatives (Table 3).

Table 3
Spectral-luminescent characteristics of Yb(III)-calix[4]arenes complexes

Complex	$\lambda_{\text{max}}, \text{nm}$	$\phi \times 10^3$
YbL^1*	981	1.9
$\text{YbL}^2(\text{Cl})^*$	982	1.6
YbL^3H_3	981	1.1
YbL^4H_4	981	1.3
YbL^5H_3	981	2.3
$\text{Yb}_2\text{L}^6\text{H}_2$	981	2.4
$\text{Yb}_2\text{L}^7\text{H}_4$	982	2.1

Two main factors that influence the 4f-luminescence intensity of complexes of modified calix[4]arenes as compared to complexes of the initial aminoethoxy derivatives should be taken into account. First, the coordination of the ion with the APC fragment leaves a minimum space for solvent molecules (which have luminescence quenching effect) in the internal coordination sphere of the complex. Secondly, the emitting ion is removed from the calixarene photoantenna, which affects the decrease in luminescence intensity.

As a result of structural optimization

by means of the molecular mechanics method (HyperChem 8.0.6 program), it was shown that Yb(III) ion is 4 times (about 8.6 Å) more distant from phenolic oxygen atoms in comparison with the complexes of the initial L¹H₃ and L²H₂. The largest quantum yield among mononuclear complexes was found for the complex with L⁷H₅, in which this distance decreases to 5.9 Å.

In binuclear complexes Yb₂L⁵H₂ and Yb₂L⁶H₄, in spite of the removal of emitting ions from the calix[4]arene, the intensity of 4f-luminescence increases by 1.7-2 times in comparison with mononuclear complexes. Since molecular fluorescence is completely quenched in both mononuclear and binuclear complexes, an increase of intensity and quantum yield of Yb-centered emission is the evidence of the more efficient excitation energy transfer due to a decrease in non-radiative losses.

Less intense signal in the case of both mono- and binuclear EDTA-substituted complexes are likely due to the fact that the ytterbium ion coordinated by the EDTA fragment forms donor-acceptor bonds with only six donor atoms. Thus, the coordination sphere of the lanthanide ion is less saturated, and extra-coordination of larger number of solvent molecules is possible. Latter leads to an additional possibility of dissipating the excitation energy. The estimated number of donor atoms (for DTPA-derivatives) provided by one acid fragment is 8, which is typical for diethylenetriaminepentaacetates of lanthanides [7].

It was also found that Lu(III) complexes reveal biological activity. The antibacterial activity of the L⁴H₇ derivative and its lutetium complex were studied against various

species of Gram positive, such as *Staphylococcus aureus*, as well as *Escherichia coli* (Gram negative) bacteria. L⁴H₇ was characterized by a rather high level of antibacterial action on *S. aureus* cells, practically without affecting the Gram negative microorganism development, while its lutetium complex had an inhibitory effect on both species of test microorganisms.

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

CONCLUSIONS. Calix[4]arenes substituted at the lower rim with fragments of aminopolycarboxylic acids (EDTA, DTPA) were synthesized. Mono and binuclear complexes with lanthanide (III) ions were synthesized using these compounds. All compounds were characterized by means of various physico-chemical methods, and structures of complexes were proposed. 4f-Luminescence of the lanthanide ion is realized in the mononuclear complexes of calix[4]arenes, and when an additional ion is introduced into the macrocycle, its intensity is approximately doubled. The data obtained allow us to conclude that the structure of functionalized ligands significantly affects the differences in the luminescent properties of complexes based on them. In this case, the effect of the structure of additional ligands, their amount, and the method of combining with the macrocycle is manifested. This is confirmed by the fact that the complexes of lanthanides with calix[4]arenes, which are the basic compounds for the production of APC-modified ligands (*p*-tert-butylcalix[4]arenes, L¹H₃ and L²H₂), have approximately equal values of the quantum yields of 4f-luminescence.

КАЛИКС[4]АРЕНИ, МОДИФІКОВАНІ ПО НИЖНЬОМУ ОБОДУ ФРАГМЕНТАМИ ЕДТА (ДТПА), ТА ЇХ Ln(III) КОМПЛЕКСИ (Ln = Yb, Lu): СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ У БЛИЖНІЙ ІЧ ОБЛАСТІ

С.С. Смола¹, Є.М. Фадєєв¹, М.Ю. Русакова², О.В. Снурнікова¹, О.А. Алексєєва¹, Н.В. Русакова¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

²Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

*e-mail: natavrusakova@gmail.com

Отримані похідні *n*-трет-бутилкалікс [4]арену, заміщені по нижньому ободу фрагментами амінополікарбонових кислот (ЕДТА, ДТПА). Моно та біядерні комплекси з іонами лантанідів (III) були синтезовані за допомогою цих сполук. Вивчено вплив кількості та типу фрагментів амінополікарбонових кислот на люмінесценцію лігандів та комплексів. Проаналізовано вплив відстані між випромінюючим іоном і макроциклом каліксарену на інтенсивність 4f-люмінесценції.

Ключові слова: калікс[4]арени, ЕДТА, ДТПА, лантаніди, люмінесценція.

КАЛИКС[4]АРЕНЬ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ ФРАГМЕНТАМИ ЭДТА (ДТПА), И ИХ Ln(III) КОМПЛЕКСЫ (Ln = Yb, Lu): СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА В БЛИЖНЕЙ ИЧ ОБЛАСТИ

С.С. Смола¹, Е.Н. Фадеев¹, М.Ю. Русакова², О.В. Снурникова¹, Е.А. Алексеева¹, Н.В. Русакова¹

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

²Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

*e-mail: natavrusakova@gmail.com

Получены производные *n*-трет-бутилкаликс[4]арена, замещенные по нижнему ободу фрагментами аминополікарбоновых кислот (ЭДТА, ДТПА). С помощью этих соединений были синтезированы моно- и биядерные комплексы с ионами лантанидов (III). Изучено влияние количества и типа фрагментов аминополікарбоновых кислот на люмінесценцію лігандов и комплексов. Проанализировано влияние расстояния между излучающим ионом и макроциклом каліксарена на интенсивность 4f-люмінесценции.

Ключевые слова: калікс[4]арены, ЭДТА, ДТПА, лантаниды, люмінесценция

REFERENCES

1. Shinkai S. Calixarenes – the third generation of supramolecules. *Tetrahedron*. 1993. **49**: 8933.
2. Chemistry of guest-host complexes: synthesis, structures and applications. Eds. F. Vogtle, E. Weber (Moscow, Mir, 1988).
3. Girek T., Sliwa W. Calixarene complexes with metal ions. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2010. **66**: 15.
4. Alyeksyeyeva O.A., Lukyanenko A.P., Shneider N.V., Golovenko M.Ya. The synthesis of *p*-tert-butylcalix[4]arene with 14C-

- acetic acid residues. *Ukrainica Bioorganica Acta*. 2009. **1**: 28.
5. Lin Y., Leydier A., Méta y E., Favre-Réguillon A., Bouchu D., Pellet-Rostaing S., Lemaire M. Synthesis of original capping calixarenes with DTPA fragment. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2008. **61**: 187.
6. Fadeyev Ye.M., Snurnikova O.V., Lukyanenko O.P., Alyeksyeyeva O.O., Rusakova N.V. Synthesis and spectral-luminescent properties of calix[4]arenes modified with carboxylic, phthalimide and aminoethoxy-groups, and their lanthanide-containing complexes. *Visnyk ONU. Ser. Chemistry*. 2011. **16**: 18.
7. Coordination chemistry of rare earth elements. Eds. V.I. Spitsyn, L.I. Martynenko (Moscow, MSU, 1979).

Надійшла 12.05.2020

Ю.В. Погоренко, А.А. Нагорний, А.О. Омельчук

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-SnF}_2$

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

* e-mail: pogorenkoyulija@gmail.com

Встановлено, що заміщення у складі фторидпровідної фази $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ частини катіонів плюмбуму катіонами неодиму (до 17 мол. %) сприяє збільшенню її провідності в усьому інтервалі температур, причому в тим більшій мірі, чим більша концентрація гетеровалентного замісника. Найвищу провідність ($\sigma_{373}=3.68 \cdot 10^{-2}$ См/см) та найменшу енергію активації має зразок складу $\text{Pb}_{0,69}\text{Nd}_{0,17}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,17}$. Синтезовані фази ізоструктурні $\beta\text{-PbSnF}_4$ (тетрагональна сингонія, пр. гр. $P4/nmm$), аніони фтору в них знаходяться у трьох структурно-нееквівалентних позиціях. Перенос заряду забезпечують високорухливі міжвузлові аніони фтору, концентрація яких зі збільшенням температури та вмісту NdF_3 зростає. Числа переносу за аніонами фтору не менші за 0,99, практично не залежать від концентрації трифториду неодиму.

К л ю ч о в і с л о в а: фторидпровідні фази, фториди плюмбуму, стануму, гетеровалентне заміщення, фторид неодиму, електропровідність, числа переносу.

ВСТУП. Важливим завданням сучасної науки і техніки є розробка та створення нових матеріалів для альтернативних джерел акумулювання та перетворення енергії. Літій-іонні акумулятори на сьогодні є найбільш широко використовуваними системами зберігання електрохімічної енергії. Проте висока вартість літію і його малі поклади у природі, а також експлуатація кобальту або нікелю спонукає до пошуку джерел енергії нового покоління.

Одна з таких альтернативних постлітєвих систем, окрім натрієво-іонних акумуляторів [1, 2], спирається на аніони фтору як на електрохімічно активний вид носіїв заряду. Результати аналізу переносу заряду у фторид-іонних батареях (ФІБ) за допомогою іонів фтору показали, що, в залежності від комбінації електродних та електролітних матеріалів, їх питома енергія може бути більшою за питому енергію деяких літєвих джерел струму і сягати близько $5000 \text{ Вт} \cdot \text{г} / \text{дм}^3$ [3-6]. Великою пе-

© Ю.В. Погоренко, А.А. Нагорний, А.О. Омельчук, 2020

ревагою джерел струму такого типу у порівнянні з літій-іонними є їх висока пожежо- та вибухобезпечність.

Значну увагу привертають тверді розчини гетеровалентного заміщення на основі фторидів $PbSnF_4$ та $BaSnF_4$. Вже при кімнатній температурі вони характеризуються високими значеннями ($1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ См/см) уніполярної провідності, яку забезпечують аніони фтору [7-12]. Такі сполуки здатні утворювати нові фторидпровідні фази за рахунок введення в катіонну підгратку різних гетеровалентних замісників зі збереженням структури вихідної фази [13], що суттєво впливає на електропровідні властивості за рахунок збільшення кількості міжвузлових йонів фтору або вакансій для їх руху.

Станом на сьогоднішній день досить ретельно досліджено вплив на провідність $PbSnF_4$ заміщення частини катіонів свинцю катіонами тривалентних металів [8, 11, 14]. Так, зокрема, встановлено, що при заміщенні до 20 мол. % йонів Pb^{2+} йонами Ln^{3+} ($Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$) у структурі $PbSnF_4$ електропровідність твердих розчинів, які при цьому утворюються, значно вища у порівнянні з вихідним $PbSnF_4$. Максимальну провідність мають тверді розчини, що містять у своєму складі 10,0 – 15,0 мол.% трифторидів неодиму, самарію або ітрію [11, 14]. Заміщення частини йонів свинцю йонами калію сприяє підвищенню електропровідності у порівнянні з β - $PbSnF_4$. Найвищу провідність та найменшу енергію активації провідності у високотемпературній області має зразок складу $K_{0,10}Pb_{0,90}SnF_{3,90}$ ($\sigma_{573}=0,13$ См/см) [15].

Слід зазначити, що підвищити елек-

тропровідність β - $PbSnF_4$ можна не лише за рахунок введення замісників, а й шляхом відхилення від еквімолярного співвідношення компонентів ($PbF_2: SnF_2 = 1: 1$) Дослідженнями [16] було показано, що зразок складу $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ ізоструктурний β - $PbSnF_4$ (тетрагональна сингонія, пр.гр. $P42/n$), проте його електропровідність суттєво відрізняється від провідності β - $PbSnF_4$. Якщо при температурах, вищих за 550 К, провідність обох зразків за порядком величини приблизно однакова ($1,88-2,41$) $\cdot 10^{-2}$ См/см, то при температурах, нижчих за 373 К провідність зразку складу $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ на порядок величини більша у порівнянні з β - $PbSnF_4$, при цьому енергія активації провідності у всьому температурному діапазоні нижча майже вдвічі і складає 0,23 та 0,1 еВ при 373 та 573 К відповідно.

При заміщенні частини йонів свинцю йонами рубідію у сполуці $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,2$), максимальні значення електропровідності яких характерні для зразків при $x \geq 0,2$ ($\sigma_{573} = 0,34-0,41$ См/см, $E_a = 0,16$ еВ та $\sigma_{373} = (5,34-8,16) \cdot 10^{-2}$ См/см, $E_a = 0,48-0,51$ еВ відповідно) [16].

У зв'язку з цим дослідження впливу гетеровалентних замісників на провідні властивості нестехіометричних фторидпровідних фаз, наприклад, зразку складу $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$, з метою виявлення композицій з покращеними характеристиками є актуальним завданням. Метою даного дослідження було визначення впливу заміщення частини йонів Pb^{2+} йонами Nd^{3+} на електропровідність нестехіометричної

фторидпровідної фази складу $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ зі структурою β - $PbSnF_4$.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ

РЕЗУЛЬТАТИВ. Синтез полікристалічних зразків в системі $(1-x)PbF_2-xNdF_3-SnF_2$ проводили методом плавлення. Попередньо висушені вихідні фториди (NdF_3 , PbF_2 і SnF_2 , «х.ч.») зважували у необхідних кількостях, ретельно перетирали в агатовій ступці та переміщали у платиновий тигель. Синтез проводили в інтервалі температур 773-823 К в атмосфері аргону протягом 20 хв. Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманих зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_{α} -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град. Для ідентифікації та обробки дифрактограм використовували базу даних JCPD і комп'ютерні програми Match і UnitCell.

Електропровідні властивості синтезованих зразків фторидпровідних фаз досліджували методом спектроскопії електрохімічного імпедансу із застосуванням двохелектродної схеми за допомогою електрохімічного модуля Autolab (Ekochemie) та частотного аналізатору FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот $10^{-1} - 10^6$ Гц (при амплітуді вихідного сигналу 10 мВ) та мостовим методом на частоті 70 кГц з використанням двохелектродної схеми. Для досліджень брали пресовані полікристалічні зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і товщиною 2,0–3,0 мм. Струмopідводами до зразків слугували гладкі поліровані платинові пластини. Вимірювання проводили в атмосфері аргону в інтервалі 298 – 773 К після термостатування в режимі охолодження. Для нівелювання

вкладу пористості зразків таблетки виготовляли в одних і тих же прес-формах з дрібнодисперсних фракцій з розміром часток не більшим за 60 мкм під тиском 150 атм.

Питому провідність розраховували за рівнянням $\sigma = l/s \cdot R$, де l - товщина циліндричного зразка, s - площа контакту, R - активний опір.

Електронну складову провідності досліджували методом Хебба–Вагнера [17] в електрохімічній комірці $(-)\text{Ni}/\text{NiF}_2+\text{CaF}_2|\text{електроліт}|\text{Pt}(+)$. Термостатовану комірку поступово поляризували джерелом постійного струму Б5-43 в інтервалі потенціалів 0,1 – 2,5 В з кроком 0,1 В. Струм, що протікає через комірку, вимірювали цифровим вольтметром АВМ-4307.

Спектри ЯМР ^{19}F реєстрували на спектрометрі Bruker AVANCE 400 в інтервалі температур 293 – 623 К. Хімічний зсув (δ , м.ч.) визначали відносно еталону C_6F_6 з точністю 1 м.ч. Ширину лінії (на половині висоти ΔH) вимірювали в кГц з похибкою, що не перевищувала 1%. Отримані експериментальні дані оброблювали із застосуванням комп'ютерних програм MestReNova і MagicPlot.

Методом РФА встановлено, що при частковому заміщенні йонів Pb^{2+} йонами Nd^{3+} у зразку складу $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ однофазні тверді розчини зі структурою β - $PbSnF_4$ утворюються при вмісті NdF_3 до 17 мол. %. При заміщенні більше 18 мол.% Pb^{2+} у кристалічній гратці $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ на рентгеновських дифрактограмах реєструються рефлекси вихідного NdF_3 (рис. 1). Слід зазначити, що на рентгеновських дифрактограмах всіх синтезо-

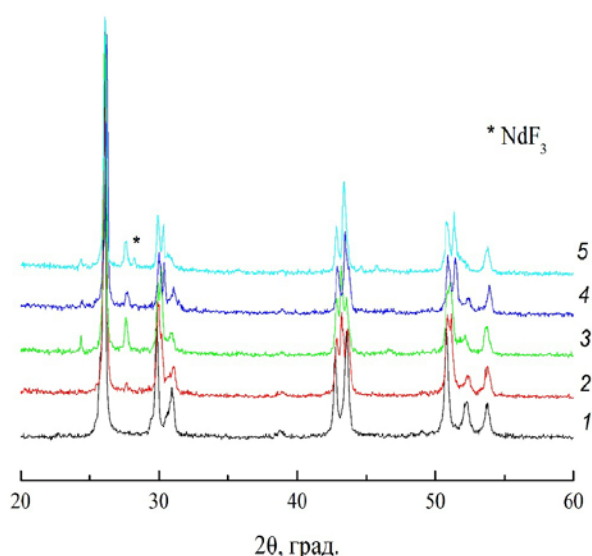


Рис. 1. Дифрактограми зразків $Pb_{0.86-x}Nd_xSn_{1.14}F_{4+x}$ при вмісті NdF_3 , мол. %: 1 – 0,0; 2 – 3,0; 3 – 7,0; 4 – 15,0; 5 – 18,0

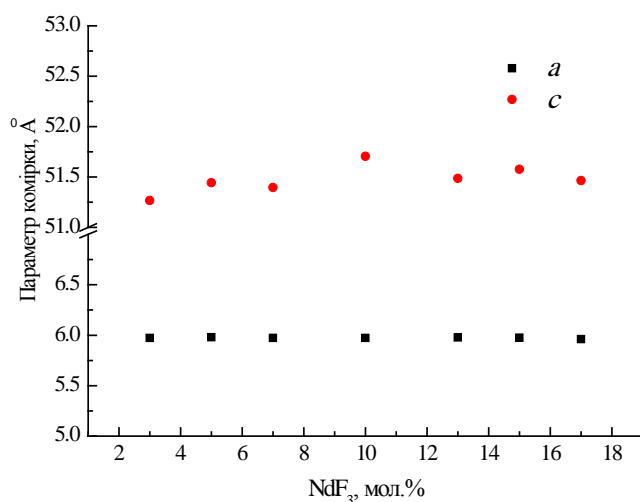


Рис. 2. Залежність параметрів комірки a і c зразків твердих розчинів $Pb_{0.86-x}Nd_xSn_{1.14}F_{4+x}$ від вмісту NdF_3

ваних зразків при кутах $\sim 24,5$ та $27,5$ град. реєструються піки, що не відповідають жодній із вихідних речовин (PbF_2 , NdF_3 , SnF_2) чи їх оксидам або оксифторидам. Проте розраховані параметри кри-

сталічної ґратки задовільно описуються правилами Вегарда і Ретгерса [18], а похибка розрахунку параметрів не перевищує 2%. Залежність параметрів кристалічної ґрати отриманих твердих розчинів $Pb_{0.86-x}Nd_xSn_{1.14}F_{4+x}$ представлено на рис. 2.

На рис. 3 на прикладі зразку складу $Pb_{0.76}Nd_{0.10}Sn_{1.14}F_{4.10}$ представлені типові годографи імпедансу в координатах Найквіста. При температурі 293 К на імпедансних діаграмах всіх досліджених зразків в області високих частот реєструється тільки одне деформоване півколо, яке при переході в низькочастотну область трансформується в прямолінійну залежність (рис. 3а). Комплексний опір комірки на цій ділянці імпедансної діаграми (в області низьких частот) характеризує перерозподіл концентрації міжвузлових аніонів фтору, що виникає в приелектродному шарі твердого електроліту під дією зовнішнього електричного поля.

Зі збільшенням температури та вмісту фториду неодиму в твердому розчині радіус деформованих півкіл зменшується (рис. 3б), а самі вони зміщуються в область більш високих частот. При досить високих температурах (рис. 3в) провідність зразка можна оцінити тільки при аналізі залежності дійсної складової комплексної провідності від частоти в координатах Боде, або мостовим методом при частотах, що виключають вплив блокуючих електродів і частотнозалежну складову імпедансу [19, 20]. Такий характер зміни імпедансних діаграм типовий для неупорядкованих іонпровідних сполук, в яких носії заряду займають структурно-нееквівалентні позиції [21]. При коли-

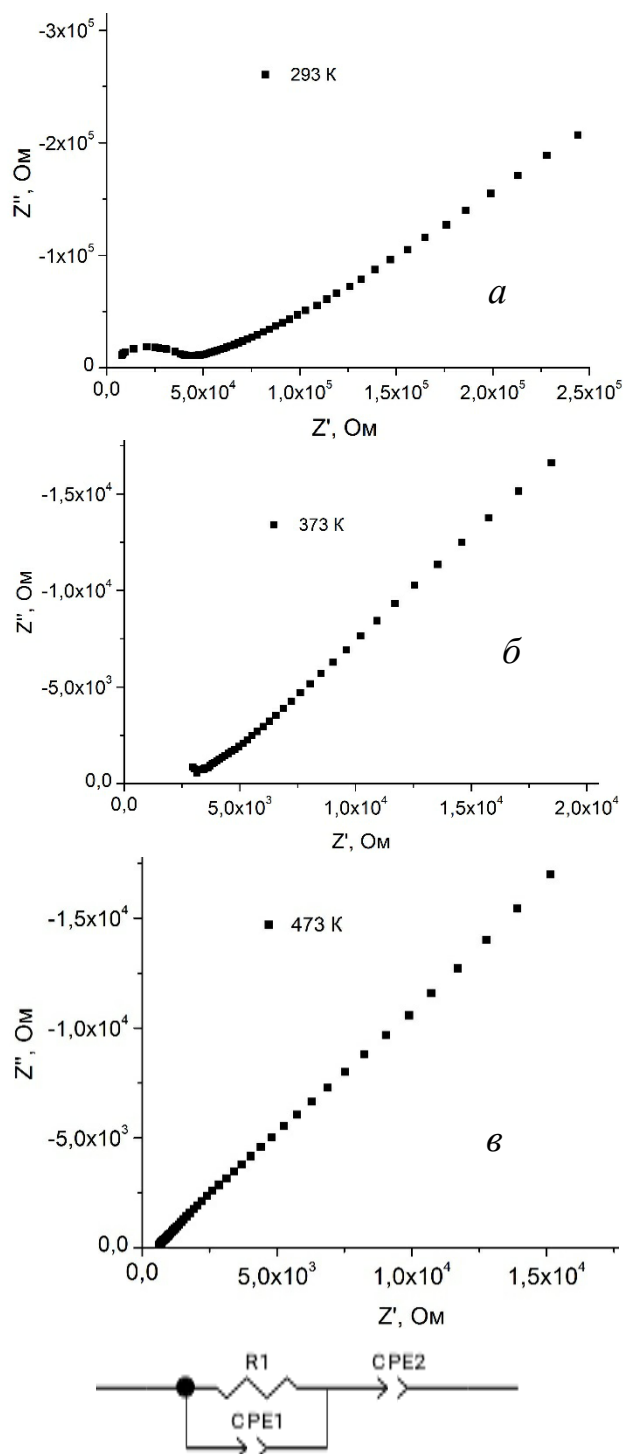


Рис. 3. Годографи імпедансу та еквівалентна електрична схема полікристалічного зразку твердого розчину $Pb_{0.76}Nd_{0.10}Sn_{1.14}F_{4.10}$ при різних температурах.

вальному русі аніонів фтору виникає випадкове електричне поле, яке впливає на величину енергетичних бар'єрів між місцями їх локалізації в кристалічній решітці синтезованих сполук.

Годографи імпедансу всіх досліджених полікристалічних зразків твердих розчинів $Pb_{0.86-x}Nd_xSn_{1.14}F_{4+x}$ в широкому інтервалі температур відповідають еквівалентній схемі, приведеній на рис. 3, в якій елемент постійної фази (CPE1) характеризує релаксаційні процеси переносу заряду, R1 відповідає об'ємному опору зразку, а елемент постійної фази CPE2 описує поляризаційні процеси в області низьких частот.

Аналіз результатів імпедансних вимірювань в координатах Бодє (рис. 4) показав, що залежності електропровідності від частоти мають вигляд, типовий для переважної більшості твердих електролітів і задовільно апроксимуються модельними уявленнями про стрибковий механізм провідності [22, 23].

В інтервалі частот $0,1 \div 100$ кГц реєструються значення, що не залежать від частоти. Вони співпадають із значеннями провідності, вирахованими за величиною опору R1 еквівалентної схеми та результатами вимірювання мостовим методом при частотах $10 \div 70$ кГц, тому їх використовували при аналізі залежностей електропровідності від температури $\sigma = l/s \cdot R_1$.

Залежності електропровідності всіх синтезованих та досліджених зразків твердих розчинів системи $PbF_2-NdF_3-SnF_2$ від температури (рис. 5, табл. 1) умовно можна розділити на дві області: низькотемпературну та високотемпературну. Перехід між ними реєструється в

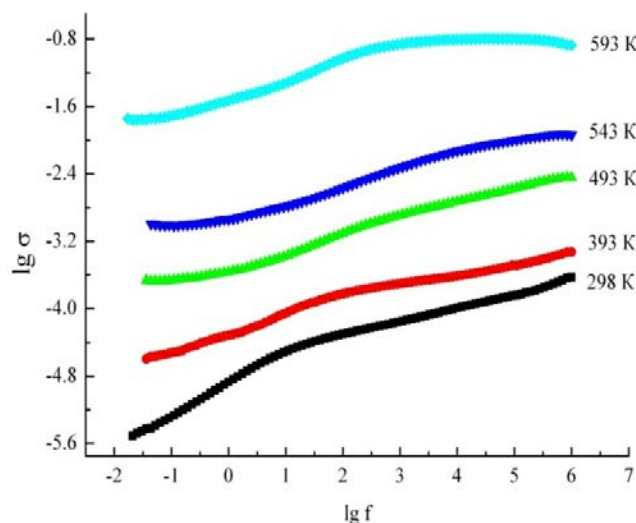


Рис. 4. Залежність електропровідності полікристалічного зразку $Pb_{0.76}Nd_{0.10}Sn_{1.14}F_{4.10}$ від частоти при різних температурах.

інтервалі температур 400–470 К. Як у високотемпературній області, так і в області низьких температур ці залежності задовільно апроксимуються рівнянням Арреніуса-Френкеля (пряма в координатах $\lg \sigma T - 1/T$).

Незначне заміщення (3,0 мол.%) іонів Pb^{2+} на Nd^{3+} в структурі $Pb_{0.86}Sn_{1.14}F_4$ обумовлює підвищення електропровідності при $T > 530$ К ($6.88 \cdot 10^{-2}$ См/см порівняно з $2.41 \cdot 10^{-2}$ См/см для вихідного зразку $Pb_{0.86}Sn_{1.14}F_4$). В області більш низьких температур електропровідність зразків даного складу зменшується, наближаючись до значень, характерних для β - $PbSnF_4$. Енергія активації провідності при цьому зростає у всьому інтервалі температур (табл. 1).

Подальше збільшення концентрації іонів Nd^{3+} у синтезованих зразках обумовлює зростання їх фторид-іонної провідності в усьому інтервалі температур (рис. 5). Слід зазначити, що зразки із вмістом

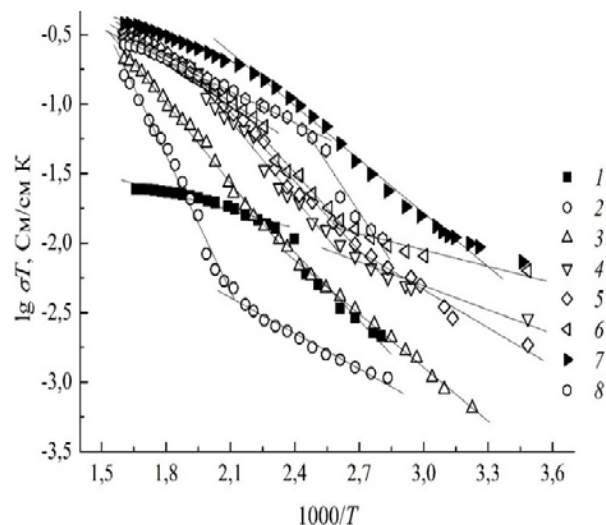


Рис. 5. Температурні залежності електропровідності полікристалічних зразків твердих розчинів $Pb_{0.86-x}Nd_xSn_{1.14}F_{4+x}$ при вмісті NdF_3 (мол.%): 1 – 0,0; 2 – 3,0; 3 – 7,0; 4 – 10,0; 5 – 13,0; 6 – 15,0; 7 – 17,0; 8 – 20,0.

10–15 мол.% NdF_3 при $T > 500$ К мають співставимі значення електропровідності. При більш низьких температурах провідність тим вища, чим більша концентрація замісника. Найвищу електропровідність та найменшу енергію активації має зразок складу $Pb_{0.69}Nd_{0.17}Sn_{1.14}F_{4.17}$. Подальше збільшення вмісту трифториду неодиму (понад 18 мол.%) у структурі зразку $Pb_{0.86}Sn_{1.14}F_4$ призводить до зниження електропровідності, що може бути обумовлено утворенням додаткової фази NdF_3 . На користь цього свідчать результати рентгенофазового аналізу продуктів синтезу зразків з високим вмістом трифториду неодиму (рис. 1).

Загалом заміщення частини іонів Pb^{2+} катіонами Nd^{3+} в зразку складу $Pb_{0.86}Sn_{1.14}F_4$ сприяє збільшенню його електропровідності в усьому інтервалі температур та концентрацій (рис. 6).

Т а б л и ц я 1

Параметри електропровідності зразків твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Nd_xSn_{1,14}F_{4+x}$ із різним вмістом трифториду неодиму

Зразок	ΔE_a , eВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см	T , К
$Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$	0.28	9.06	$2.9 \cdot 10^{-3}$	373
	0.18	6.67	$1.75 \cdot 10^{-2}$	473
	0.1	4.64	$2.41 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,83}Nd_{0,03}Sn_{1,14}F_{4,03}$	0.19	2.30	$1.28 \cdot 10^{-3}$	373
	0.67	7.49	$6.88 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,81}Nd_{0,05}Sn_{1,14}F_{4,05}$	0.16	1.76	$2.23 \cdot 10^{-3}$	373
	0.46	4.96	$9.35 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,79}Nd_{0,07}Sn_{1,14}F_{4,07}$	0.29	4.08	$3.35 \cdot 10^{-3}$	373
	0.38	5.21	0.13	573
$Pb_{0,76}Nd_{0,10}Sn_{1,14}F_{4,10}$	0.13	2.18	$8.03 \cdot 10^{-3}$	373
	0.39	5.71	$7.42 \cdot 10^{-2}$	473
	0.2	3.91	0.27	573
$Pb_{0,73}Nd_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$	0.14	2.23	$9.8 \cdot 10^{-3}$	373
	0.31	4.32	$8.5 \cdot 10^{-2}$	473
	0.25	4.01	0.26	573
$Pb_{0,71}Nd_{0,15}Sn_{1,14}F_{4,15}$	0.1	1.77	$1.25 \cdot 10^{-2}$	373
	0.31	4.84	$9.93 \cdot 10^{-2}$	473
	0.24	4.26	0.24	573
$Pb_{0,69}Nd_{0,17}Sn_{1,14}F_{4,17}$	0.1	2.29	$3.68 \cdot 10^{-2}$	373
	0.34	5.71	0.21	473
	0.18	3.92	0.33	573

При цьому енергія активації іонної провідності зразків $Pb_{0,86-x}Nd_xSn_{1,14}F_{4+x}$ при температурах нижчих за 400 К зменшується зі збільшенням вмісту NdF_3 .

Методом Хебба-Вагнера визначено, що електронна провідність зразків на 2 порядки величини менша за іонну, а числа переносу за іонами фтору близькі до теоретичних та не залежать від вмісту замісника (табл. 2).

Важливу інформацію про природу носіїв заряду в досліджуваній системі отримували методом високотемпературної ЯМР ^{19}F спектроскопії. Типові спек-

три ЯМР на ядрах ^{19}F на прикладі твердого розчину складу $Pb_{0,73}Nd_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$ представлені на рис. 7. Загальний вид отриманих спектрів свідчить про те, що у кристалічній ґратці аніони фтору займають структурно неоднакові позиції [24, 25].

Розрізняють позицію F(1) жорсткої ґратки з нерухожими аніонами, що знаходяться на осях третього порядку, позицію F(2) з локально рухливими аніонами на тих же осях та міжвузлові аніони фтору F(3). Зі збільшенням температури відбувається перерозподіл аніонів фтору між позиціями, які вони займають у криста-

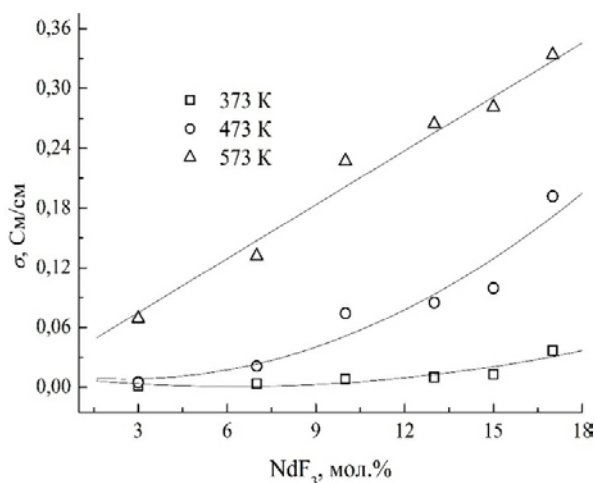


Рис. 6. Залежність електропровідності зразків твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Nd_xSn_{1,14}F_{4+x}$ від вмісту NdF_3 при різних температурах

Т а б л и ц я 2

Електронна провідність та числа переносу зразків твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Nd_xSn_{1,14}F_{4+x}$ різного складу при 373 К

Зразок	$\sigma_{ел},$ Cm/cm	$\sigma_{питт},$ Cm/cm	t_{F^-}
$Pb_{0,83}Nd_{0,03}Sn_{1,14}F_{4,03}$	$1.52 \cdot 10^{-5}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$	0,99
$Pb_{0,81}Nd_{0,05}Sn_{1,14}F_{4,05}$	$3.26 \cdot 10^{-5}$	$2.23 \cdot 10^{-3}$	0,99
$Pb_{0,79}Nd_{0,07}Sn_{1,14}F_{4,07}$	$4.95 \cdot 10^{-5}$	$3.35 \cdot 10^{-3}$	0,99
$Pb_{0,76}Nd_{0,10}Sn_{1,14}F_{4,10}$	$5.97 \cdot 10^{-5}$	$8.03 \cdot 10^{-3}$	0,99
$Pb_{0,73}Nd_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$	$6.28 \cdot 10^{-5}$	$9.8 \cdot 10^{-3}$	0,99
$Pb_{0,71}Nd_{0,15}Sn_{1,14}F_{4,15}$	$8.05 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	0,99
$Pb_{0,69}Nd_{0,17}Sn_{1,14}F_{4,17}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$	$3.68 \cdot 10^{-2}$	0,99

лічній ґратці [24, 25]. Домінуючою за інтегральною інтенсивністю стає вузька складова спектру, що характеризує високорухливі міжвузлові йони. Такий перерозподіл аніонів притаманний переважній більшості фторидпровідних фаз флюоритової та тісонітової структур [25].

Трансформація форми резонансної смуги в області температур 150–453 К спряжена зі значним зменшенням ΔH від 202 до 60 кДж (рис. 8).

Розклад спектрів ЯМР ^{19}F синтезованих зразків на складові, що характеризують положення аніонів фтору в певних позиціях кристалічної ґратки, виконано згідно з роботою [26, 27] (рис. 7).

Оскільки площа складових компонентів спектру пропорційна кількості аніонів фтору, що знаходяться в тій чи іншій позиції, можна в першому наближенні кількісно оцінити їх частку у загальній кількості при різних температурах. Так, наприклад, частка «високорухливих» аніонів фтору, що знаходяться у міжвузлових просторах кристалічної ґратки (позиція F(3), складова спектру P_3) при 150 К не перевищує 20% і зростає зі збільшенням температури до 50% при 300 К та 72% при 453 К за рахунок залучення фторид-іонів з локально рухливої F(2) та нерухливої F(1) позицій (рис. 9). Причому, до температури 270 К, як видно із приведених даних, в основному зменшується кількість аніонів, що знаходяться в позиції F(2) (площа складового компоненту P_2). Кількість аніонів фтору, що знаходяться у позиції F(1) (площа складового компоненту P_1), практично не змінюється. При вищих температурах вони також переходять у міжвузлові позиції F(3). Слід зазначити, що частка високорухливих фонів фтору у кристалічній ґратці за однакової температури зростає зі збільшенням вмісту NdF_3 . Так, наприклад, за температури 298 К для зразків із вмістом 3→5→7→10→13→15 мол.% частка високорухливих аніонів F^- змінюється таким чином 40→42→45→47→50→52%.

Отримані результати дають підстави вважати, що перенос заряду у зразках твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Nd_xSn_{1,14}F_{4+x}$ за-

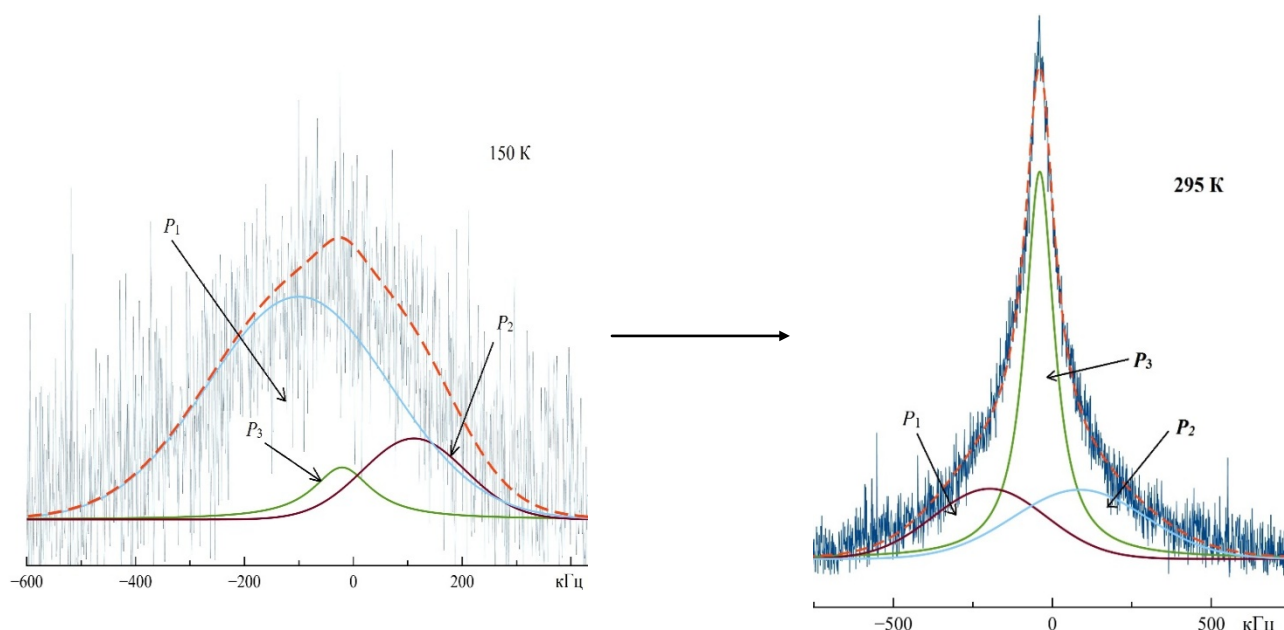


Рис. 7. Трансформація спектрів ЯМР та еволюція компонентного складу спектрів ЯМР для твердого розчину $\text{Pb}_{0.73}\text{Nd}_{0.13}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{4.13}$

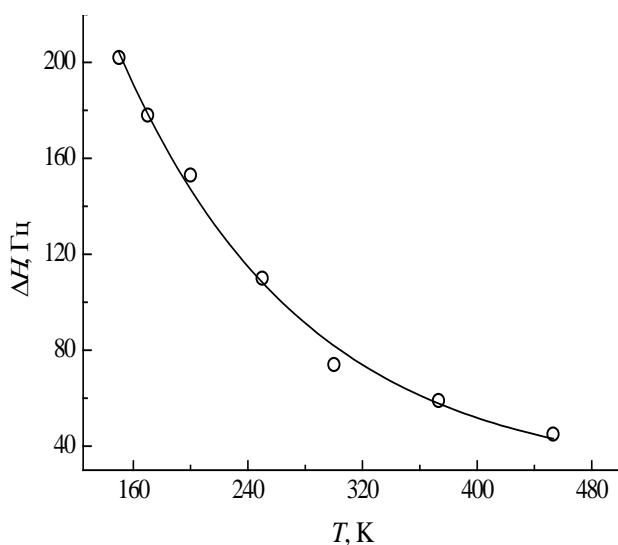


Рис. 8. Залежність ΔH спектрів ЯМР твердого розчину $\text{Pb}_{0.73}\text{Nd}_{0.13}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{4.13}$ від температури

безпечують високорухливі міжвузлові аніони фтору, кількість яких зростає зі збільшенням температури та збільшенням вмісту гетеровалентних йонів Nd^{3+} .

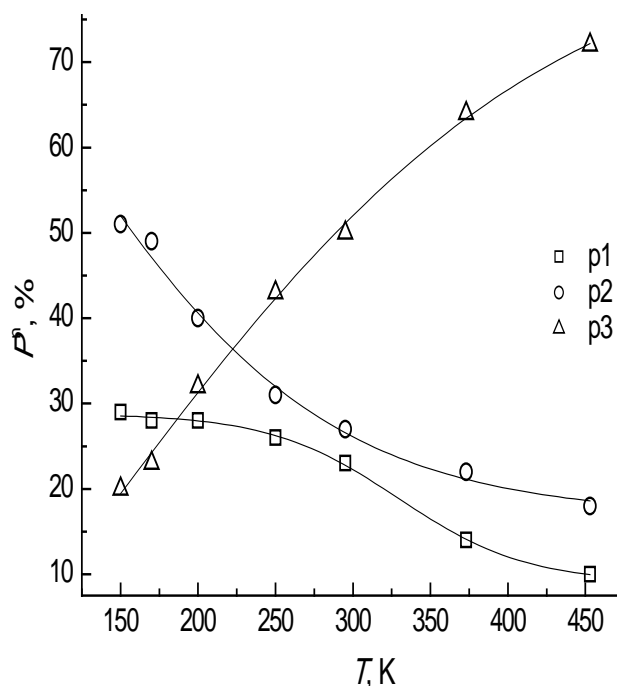


Рис. 9. Розподіл аніонів фтору за місцями локалізації в кристалічній ґратці зразку $\text{Pb}_{0.73}\text{Nd}_{0.13}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{4.13}$ при різних температурах

ВИСНОВКИ. При заміщенні у складі твердого розчину $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ до 17 мол.% катіонів Pb^{2+} йонами Nd^{3+} утворюються однофазні тверді розчини гетеровалентного заміщення зі структурою β - $PbSnF_4$. Збільшення концентрації катіонів Nd^{3+} у складі синтезованих зразків сприяє збільшенню їх електропровідності в усьому інтервалі температур, що дозволяє цілеспрямовано керувати її параметрами. Найбільшу електропровідність та найменшу енергію активації має зразок складу $Pb_{0,69}Nd_{0,17}Sn_{1,14}F_{4,17}$ ($\sigma_{373}=3.68 \cdot 10^{-2}$ См/см), електропровідність якого на порядок величини більша у порівнянні з вихідним зразком ($Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$) і на два порядки у порівнянні з β - $PbSnF_4$.

В аніонній підґратці синтезованих фторидпровідних фаз йони фтору займають три структурно-нееквівалентні позиції. Зі збільшенням температури концентрація міжвузлових аніонів зростає. Перенос заряду у синтезованих фторидпровідних фазах забезпечують міжвузлові аніони фтору, числа переносу не менші за 0,99 і практично не залежать від концентрації трифториду неодима.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $PbF_2-NdF_3-SnF_2$

Погоренко Ю.В. *, Нагорный А.А.,
Омельчук А.А.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины
Киев, пр. Палладина, 32/34

* e-mail: pogorenkovulija@gmail.com

Определено, что замещение в составе фторидпроводящей фазы $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ части

катионов свинца катионами неодима (до 17 мол. %) способствует увеличению ее электропроводности во всем температурном интервале, причем тем больше, чем выше концентрация гетеровалентного заместителя. Наивысшую проводимость ($\sigma_{373}=3.68 \cdot 10^{-2}$ См/см) и наименьшую энергию активации имеет образец $Pb_{0,69}Nd_{0,17}Sn_{1,14}F_{4,17}$. Синтезированные фазы изоструктурные β - $PbSnF_4$ (тетрагональная сингония, пр. гр. $P4/nmm$), анионы фтора в них находятся в трех структурно-неэквивалентных позициях. Перенос заряда обеспечивают высокоподвижные междузельные анионы фтора, концентрация которых с увеличением температуры и содержание NdF_3 возрастает. Числа переноса за анионами фтора становятся не меньше 0,99 и практически не зависят от концентрации трифторида неодима.

К л ю ч е в ы е с л о в а: фторидпроводящие фазы, фториды свинца, олова, гетеровалентное замещение, фторид неодима, электропроводность, числа переноса.

SYNTHESIS AND ELECTRICAL
CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS
OF THE SYSTEM $PbF_2-NdF_3-SnF_2$

Pohorenko Yu.V. *, Nagornyi A.A.,
Omel'chuk A.O.

V.I. Vernadsky Institute of General and
Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine
Kyiv, Palladin Ave., 32/34

* e-mail: pogorenkovulija@gmail.com

In the system $PbF_2-NdF_3-SnF_2$ are formed solid solutions of the heterovalent substitution $Pb_{0,86-x}Nd_xSn_{1,14}F_{4+x}$ ($0 < x \leq 0,17$) with structure of β - $PbSnF_4$. At $x > 0,17$ on the X-ray diffractograms, in addition to the basic structure, additional peaks are recorded to the reflexes of

the individual NdF_3 . For single-phase solid solutions, the calculated parameters of the crystal lattice are satisfactorily described by the Vegard rule. The introduction of ions of Nd^{3+} into the initial structure leads to an increase in the parameter c of the elementary cell from 51.267 Å for $x = 0,03$ to 51.577 Å for $x = 0.17$. The replacement of a part of leads ions to neodymium ions an increase in electrical conductivity compared with $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$. The slight replacement (3.0 mol. %) of Pb^{2+} ions by Nd^{3+} in the structure of $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ causes an increase in the electrical conductivity at $T > 530$ K ($6.88 \cdot 10^{-2}$ S/cm compared to $2.41 \cdot 10^{-2}$ S/cm for the initial sample compound $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$). In the region of lower temperatures, the electrical conductivity of the samples of this composition decreases, and below that temperature, on the contrary, slightly reduces the electrical conductivity, approaching the values characteristic of $\beta\text{-PbSnF}_4$. The activation energy of the conductivity thus increases over the entire temperature range. A further increase in the concentration of Nd^{3+} ions in the synthesized samples causes an increase in their fluoride-ion conductivity throughout the temperature range. It should be noted that samples with a content of 10-15 mol% NdF_3 at $T > 500$ K have comparable conductivity values. At lower temperatures, the higher the conductivity, the higher the concentration of the substituent. The highest conductivity and the lowest activation energy have the sample $\text{Pb}_{0.69}\text{Nd}_{0.17}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{4.17}$ ($\sigma_{373} = 3.68 \cdot 10^{-2}$ S/cm, $E_a = 0,1$ eV). The fluorine anions in synthesized phases are in three structurally-equivalent positions. The charge transfer is provided by the highly mobile interstitial fluorine anions, whose concentration increases with increasing temperature and concentration of NdF_3 . The transfer numbers for fluorine anions are not less than 0.99, practically independent of the concentration of neodymium trifluoride.

К e y w o r d s: fluoride conductive phase, lead and tin fluorides, heterovalent substitution, fluoride neodymium, electrical conductivity, transport numbers.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gschwinda F., Rodriguez-Garciaa G., Sandbecka D.J.S., Grossa A., Weila M., Fichtner M., Hörmanna N. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2016. – V. 182. – P. 76–90.
2. Nakajima T., Groult H. *Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion*. – Elsevier, 2015. – 439 p. (ISBN: 978-0-12-800679-5).
3. Zhang L., Anji M. Reddy, Fichtner M. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolytes for fluoride ion batteries // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 272. – P. 39–44.
4. Rongeat C., Anji M. Reddy, Witter R., Fichter M. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2013. – V. 117. – P. 4943–4950.
5. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Нестехиометрические фториды – твердые электролиты для электрохимических устройств: Обзор // *Кристаллография*. – 2007. – **52**, № 5. – С. 870–892.
6. Потанин А.А. Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана // *Российский химический журнал*, 2001. – Т. 45, № 5–6. – С. 58–63.
7. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Никольская О.К. и др. Электрофизические свойства

- тва $PbSnF_4$, полученного различными методами // Неорган. материалы. – 2001. – **37**, (11). – С. 1378–1382.
8. Сорокин Н.И. Суперионные материалы на основе дифторида свинца // Там же. – 1997. – 33, №1. – С.5–16.
 9. Вакуленко А.М., Укше Е.А. Электропроводность твердого электролита $PbSnF_4$ // Электрохимия, 1992. – 28, №9. – С. 1257–1264.
 10. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. // Solid State Ionics. 1992. – 51. – P. 53.
 11. Pohorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskii V. V. Conductivity of solid solutions of heterovalent substitution $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ ($Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$) with β - $PbSnF_4$ structure // Solid State Ionics, 2019. V.338, P. 80–86. (DOI: 10.1016/j.ssi.2019.05.001)
 12. Mohammad, J. Chable, R. Witter, M. Fichtner, M. Anji Reddy // ACS Applied Energy Materials, 2018. (DOI: 10.1021/acsaem.8b00864)
 13. Трновцова В., Федоров П.П., Фурач И. Фторидные твердые электролиты // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 668–678.
 14. Погоренко Ю.В. Электропроводность твердых растворов гетеровалентного замещения системы $(1-x)PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$ / Ю.В. Погоренко, Р.Н. Пшеничный, А.А. Омельчук, В.В. Трачевский // Электрохимия. – 2016. – **52**, № 4. – С. 427–437.
 15. Погоренко Ю.В., Пшеничный Р.М., Павленко Т.В., Омельчук А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ та $K_xPbSn_{1-x}F_{4+x}$ // Укр. хім. журн. – 2018. – **84**, №11. – С. 20-25.
 16. Погоренко Ю.В., Нагорний А.А., Пшеничный Р.М., Омельчук А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів системи $RbF-PbF_2-SnF_2$ // УХЖ, 2019. – Т. 85, №5.
 17. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung // Z. Elektrochem. – 1956. – **60**. – P. 4–7.
 18. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия: Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
 19. Irvine J.T.S, Sinclair D.C., West A.R. // Adv. Mater. 1990. No 3. P.132-138.
 20. Jonscher A.K. // Nature. 1977. V.267. P.673-679.
 21. Funke K. // Prog. Solid State Chem. 1993. V. 22. P. 111-195.
 22. Ghosh A. A new scaling property of fluoride glasses: Concentration and temperature independence of the conductivity spectra / A. Ghosh, M. Sural // Europhysics Letters. – 1999. – V. 47, N. 6. – P. 688-693.
 23. Ghosh A. Scaling of the Conductivity Spectra in Ionic Glasses: Dependence on the Structure / A. Ghosh, A. Pan // Physical Review Letters. – 2000. – V. 84, N. 10. – P. 2188-2190.
 24. Изосимова М.Г., Лившиц А.И., Бузник В.М. и др. // Физика тв. тела. – 1986. – 28, №9. – С. 2644–2647.
 25. Кавун В.Я., Рябов А.И., Телин И.А. и др. Ионная подвижность и проводимость в кристаллических фазах в системах $PbSnF_4-MF$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Журн. структур. химии. – 2012. – 53, № 2. – С.305–309.

26. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. – М.: Атомиздат, 1978.
27. Almond D.P. Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity / D.P. Almond, A.R. West // *Solid State Ionics*. – 1983. – V. 9–10, Part 1. – P. 277–282.

REFERENCES

- Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Grossa A., Weila M., Fichtner M., Hörmann N. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016. **182**: 76.
- Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion. (Elsevier, 2015). ISBN: 978-0-12-800679-5.
- Zhang L., Anji M. Reddy, Fichtner M. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolytes for fluoride ion batteries. *Solid State Ionics*. 2015. **272**: 39.
- Rongeat C., Anji M. Reddy, Witter R., Fichter M. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry*. 2013. **117**: 4943.
- Sorokin N.I., Sobolev B.P. Nonstoichiometric fluorides-Solid electrolytes for electrochemical devices: A review. *Crystallography Reports*. 2007. **52** (5): 842.
- Potanin A.A. Solid state chemical source based in ionic conductor type lanthan trifluoride. *Russian Chemistry Journal*. 2001. **45** (5–6): 58.
- Sorokin N.I., Fedorov P.P., Nikol'skaya O.K., Nikeeva O.A., Rakov E.G., Ardashnikova E.I. Electrical properties of PbSnF₄ materials prepared by different methods. *Inorganic Materials*. 2001. **37** (11): 1178.
- Sorokin N.I., Fedorov P.P. Superionic materials based on lead fluoride. *Inorganic Materials*. 1997. **33** (1): 1.
- Vakulenko AM, Uksha E.A. Electrical conductivity of solid electrolyte PbSnF₄. *Soviet Electrochemistry*. 1992. **28** (9): 1257.
- Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. Ionic conductivity of tetragonal PbSnF₄ substituted by aliovalent cations Zr⁴⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺ and Na⁺. *Solid State Ionics*. 1992. **52** (1–2): 53.
- Pohorenko Yu.V., Pshenichnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskii V.V. Conductivity of solid solutions of heterovalent substitution Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} (Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd) with β-PbSnF₄ structure. *Solid State Ionics*. 2019. **338**: 80. (DOI: 10.1016/j.ssi.2019.05.001)
- Mohammad, J. Chable, R. Witter, M. Fichtner, M. Anji Reddy // *ACS Applied Energy Materials*, 2018. (DOI: 10.1021/acsaem.8b00864)
- Trnovcova T., Fedorov P.P., Furar I. Fluoride solid electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2009. **45** (6): 630.
- Pogorenko Yu. V., Pshenichnyi R. N., Omel'chuk A. A., Trachevskii V. V. Electric conductivity of heterovalent substitution solid solutions of the (1-x)PbF_{2-x}YF₃-SnF₂ system. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2016. **52** (4): 374.
- Погоренко Ю.В., Пшеничний Р.М., Павленко Т.В., Омельчук А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів K_xPb_{1-x}SnF_{4-x} та K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2018. **84** (11): 20.

16. Погоренко Ю.В., Нагорний А.А., Пшеничний Р.М., Омельчук А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів системи $RbF-PbF_2-SnF_2$. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. **85** (5): 60.
17. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung. *Z. Elektrochem.* 1956. **60**: 4.
18. Urusov V.S. Theoretical Crystal Chemistry. Manual (Moscow: Mosk. Gos. Univ., 1987). [in Russian].
19. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.* 1990. **3**: 132.
20. Jonscher A.K. The “universal” dielectric response. *Nature*. 1977. **267**: 673.
21. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes. *Progress in Solid State Chemistry*. 1993. **22** (2): 111.
22. Ghosh A., Sural M. A new scaling property of fluoride glasses: Concentration and temperature independence of the conductivity spectra. *Europhys. Lett.* 1999. **47** (6): 688.
23. Ghosh A., Pan A. Scaling of the Conductivity Spectra in Ionic Glasses: Dependence on the Structure. *Physical Review Letters*. 2000. **84** (10): 2188.
24. Izosimova M.G., Livshits A.I., Buznik V.M., Fedorov P.P., Krivandina E.A., Sobolev B.P. Diffusion mechanism of fluoride ions in solid electrolytes having the tysonite structure. *Soviet Physics Solid State*. 1986. **28** (9): 1482.
25. Kavun V. Ya., Ryabov A. I., Telin I. A. et al. NMR and impedance spectroscopy data on the ionic mobility and conductivity in $PbSnF_4$ doped with alkali metal fluoride. *Journal of Structural Chemistry*. 2012. **53** (2): 290.
26. Gabuda S.P., Gagarin Y., Polishchuk S.A. NMR of inorganic fluorides. (Moscow: Atomizdat, 1978). [in Russian].
27. Almond D.P., West A.R. Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity. *Solid State Ionics*. 1983. **9–10** (Part 1): 277.

Надійшла 11.05.2020

Ю.С. Дзязько^{1*}, І.В. Федіна², В.В. Захаров³, Є.О. Коломієць¹, К.О. Куделко¹

КОМПОЗИЦІЙНІ ІОНІТИ ДЛЯ ПЕРЕРОБКИ РІДКИХ ВІДХОДІВ МОЛОЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

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

² Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченко 2, 01011, м. Київ, Україна

³ Національний університет харчових технологій МОН України, вул. Володимирська 48, Київ, 01601, Україна

*e-mail: dzuzazko@gmail.com

Розроблено спосіб спрямованого формування частинок гідратованих оксидів цирконію та титану в аніонообмінні смоли. Застосовано підхід, який базується на термодинамічному рівнянні Оствальда-Фрейндліха. Такий підхід пов'язує розмір частинок із розчинністю сполуки, що осаджується, та концентрацією реагентів. Менш розчинний діоксид цирконію осаджується у вигляді неагрегованих наночастинок розмір яких не перевищує 10 нм, склад таких композитів є найбільш відтворюваним. У випадку більш розчинного діоксиду титану утворюються агрегати наночастинок (до 70 нм). При підвищенні концентрації розчину солі металу у полімері, осаджуються частинки мікронних розмірів: склад матеріалів такого типу відтворюється найменше. Неагреговані наночастинок збільшують обмінну ємність полімерного іоніту, що спричинює зростання його електропровідності у 1.4-1.8 разів. Це обумовлено зростанням концентрації рухливих носіїв заряду у полімерній основі за рахунок зменшення її набухання, а також збільшенням внеску протиіонів функціональних груп неорганічної складової у перенос іонів. Навпаки, агрегати наночастинок посилюють набухання полімеру, результатом чого є зменшення ємності та електропровідності. Іоніти застосовано для іонообмінної переробки нанофільтраційного пермеату молочної сироватки та для електромембранного знесолення білкового концентрату.

К л ю ч о в і с л о в а: органо-неорганічний іоніт, оксид цирконію, оксид титану, електродеіонізація, молочна сироватка.

ВСТУП. Іонообмінні композити, ляють собою новий клас матеріалів з характеристиками, які у багатьох випадках компонентів різної хімічної природи, являють перевершують аналогічні показники

© Ю.С. Дзязько, І.В. Федіна, В.В. Захаров, Є.О. Коломієць, К.О. Куделко, 2020

окремих складових [1, 2]. Наприклад, перевагою композиційних іонообмінних смол перед активованим вугіллям та неорганічними сорбентами є їх механічна міцність завдяки полімерній основі. На відміну від іонообмінних полімерів, органо-неорганічним композитам (як іонітам, так і мембранам) притаманна стійкість до забруднень органічними речовинами, що надає змогу використовувати їх для переробки рідин біогенного походження [3, 4]. Проблемою, яка гальмує широкомасштабне практичне використання іонообмінних органо-неорганічних композитів, є неоднозначний вплив неорганічної складової на їх функціональні властивості: інкорпорування неорганічних частинок до іонообмінного полімеру може як покращувати, так і погіршувати обмінну ємність, швидкість переносу іонів, осмотичну проникність (для мембран) тощо. Така проблема є актуальною не тільки для матеріалів, що застосовуються у процесах іонного обміну та електромембранного розділення, але й для низькотемпературних паливних елементів. В останньому випадку заміна полімерних протонпровідних мембран на органо-неорганічні дозволяє значно розширити діапазон робочих температур [2, 5]. Проте в окремих випадках інкорпоровані неорганічні частинки можуть посилювати кроссовер метанолу через протонпровідну мембрану. Проблематичним є також відтворення функціональних властивостей композитів.

На наш погляд, проблеми обумовлено складною пористою структурою іонообмінних полімерів. Такі полімери у набряклому стані містять як нанорозмірні

гідрофільні пори, де відбувається концентрування та перенос іонів, так і інертні в цьому відношенні гідрофобні пори, розмір яких становить від декількох десятків нанометрів до декількох мікрон [6, 7]. Відповідно, при модифікуванні у полімерній основі можуть осаджуватися частинки різних розмірів і морфології [2]. В залежності від цього, частинки осаджуються в тих або інших порах полімеру. Вони можуть екранувати гідрофільні пори, здавлювати або розтягувати їх. Здавлювання або розтягування обумовлено тим, що неорганічні частинки являють собою додаткові осмотичні центри [2, 7]. Відповідно, змінюються сорбційна активність та електропровідність полімерів. Мета роботи – встановлення впливу морфологічних особливостей частинок неорганічного іоніту, інкорпорованих до іонообмінного полімеру, на функціональні властивості композитів.

Більшість робіт, присвячених іонообмінним композитам, стосуються катіонообмінних матеріалів, оскільки саме такі мембрани застосовуються для паливних елементів [2, 5]. Водночас, у літературі містяться вкрай обмежені відомості стосовно композиційних аніонообмінних матеріалів [4, 8-10]. Області їх застосування включають видалення токсичних іонних забруднень з води [8-10] та знесолення рідин біогенного походження [4] методами іонного обміну [8, 10], дифузійного діалізу [9] та електромембранного розділення [4, 8], зокрема із використанням органо-неорганічного іоніту в якості міжмембранного наповнювача [8]. При очищенні та переробці біологічних рідин застосування іонообмінних смол є обме-

женим внаслідок їх забруднення органічними речовинами, незважаючи на високу ефективність іонного обміну. Наприклад, цей метод дозволяє досягти ступеня знесолення молочної сироватки 99% [11]. Значно менший ступень знесолення реалізується у випадку електродіалізу [11] або діафільтрації [12]. Для досягнення необхідної глибини знесолення сироватки можна запропонувати комбінований метод іонного обміну та електродіалізу (EDI, електродеіонізацію) [13]. Перевагою комбінованого методу перед електродіалізом є безреагентність (функцію регенеруючого агента виконує електричний струм), а перед іонним обміном – безперервність.

Задачі роботи включали: (i) розробку способу одержання аніонообмінних композитів, який передбачає формування неорганічної складової із певними морфологічними особливостями (в агрегованому або неагрегованому стані), (ii) дослідження функціональних властивостей композитів, (iii) тестування отриманих матеріалів у процесах електродеіонізаційного знесолення модельного розчину молочної сироватки та переробки її нанофільтраційного (НФ) пермеату з використанням традиційного іонного обміну. У цій роботі основну увагу зосереджено головним чином на аніонообмінних матеріалах, проте застосували також і катіонообмінний композит.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для модифікування використовували гелеві іонообмінні смоли на основі стирол-дивінілбензолової матриці (ДП "Смоли", Україна). Сильнокислотна смола КУ-2-8 містила групи $-\text{SO}_3\text{H}$, її по-

вна обмінна ємність становила $1,8 \text{ ммоль см}^{-3}$. Сильноосновна смола АН-17 містила четвертинні аміногрупи ($1,15 \text{ ммоль см}^{-3}$). Встановлено, що вміст води в набряклих смолах становить близько 50%.

Для модифікування смол використовували реагенти: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 , NH_4OH , NaOH , H_3PO_4 та HCl (Черкаський Хімпром ЛТД, Україна), сироватковий білковий концентрат (Promilk, Франція). Для приготування розчину, що моделює концентрат молочної сироватки після нанофільтрації, були використані NaCl та KCl . NH_4NO_3 застосовували для приготування розчину, який заповнює електродні камери електродіалізної комірки. НФ пермеат, отриманий при переробці молочної сироватки, було надано Пирятинським сирним заводом (група підприємств «Молочний альянс», Україна). Для електродеіонізації використовували мембрани: катіонообмінну МК-40 та аніонообмінну МА-40.

Процедура модифікування аніонообмінної смоли включала такі стадії: (i) набрякання наважки смоли у воді, (ii) імпрегнування смоли $0,1 \text{ М}$ водним розчином TiCl_4 або ZrOCl_2 ; (iii) промивання $0,01 \text{ М}$ розчином HCl для видалення необмінно сорбованого електроліту з макропор, (iv) осадження гідратованого оксиду 1 М розчином NH_4OH ; (v) промивання іоніту деіонізованою водою, (vi) сушіння при 70°C , (vii) очищення ультразвуком при 30 кГц за допомогою ультразвукової ванни Bamdelin (Bandelin, Угорщина). Вказану процедуру повторювали декілька разів. Таким чином були отримані композити, що містять неагреговані наночастинки (гідратований діоксид цирконію,

ГДЦ) або агрегати наночастинок (гідратований діоксид титану, ГДТ). Було здійснено кілька циклів модифікування. Для синтезу композиту, що містить великі агломерати мікронних розмірів, стадію (iii) було виключено з процедури синтезу. Для кожного типу композитів було вироблено три серії зразків. Для виготовлення кожної серії використовували свіжу іонообмінну смолу. Катіонообмінну смолу модифікували гідрофосфатом цирконію (ГФЦ) 7 разів за методикою [13]. В усіх випадках модифікатори осаджували при 293 ± 2 К.

Для визначення кількості інкорпорованої неорганічної складової іоніти спалювали на повітрі при 1000° С, для цього використовували піч SNOL 7.2 (SNOL, Литва). Вміст безводного оксиду оцінювали за масою залишку.

ТЕМ зображення отримано за допомогою мікроскопу JEOL JEM 1230 (Jeol, Японія). Попередньо гранули іоніту подрібнювали та очищали ультразвуком. Електропровідність насипного шару іонітів вимірювали за допомогою імпедансної системи Autolab (Metrohm Autolab, Нідерланди) аналогічно [8]. Вимірювання проводили в інтервалі частот $1-10^6$ Гц. Попередньо зразки, регенерували електро membranним методом.

Мінеральний склад нанофільтраційного пермеату становив (ммоль дм^{-3}): К - 34; Na - 17; Cl - 51. Показник хімічного споживання кисню (ХСК) досягав $510 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Попередньо рідину озонували аналогічно [14], значення ХСК знизилося до $230 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Пермеат пропускали через іонообмінну колонку діаметром 0,8 см зі швидкістю $0,3 \text{ дм}^3 \cdot \text{год}^{-1}$. Колонка

була заповнена аніонітом. Вміст іонів Cl на виході з колонки визначали за допомогою рН-метру I-160 МИ, укомплектованим селективним електродом ELIS-131Cl (Аналітприбор, Беларусь). Через лужний розчин, який утворювався після проходження через колонку, барботували CO_2 . Іоніт у колонці регенерували 1 М розчином NH_4OH , елюат нейтралізували HNO_3 , розчин залишали в чашці Петрі. Після випаровування води утворювалася суха суміш NH_4NO_3 та NH_4Cl . Після цього осад розчиняли і аналізували.

Розчин, який моделює білковий концентрат після електродіалізу або діалізації, містив $1 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ білків, $0,15 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ KCl і $0,04 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ NaCl. Цей розчин демінералізували електродеіонізаційним методом. Використовували трикамерну комірку аналогічно [8]. Між мембранами розташовували суміш органо-неорганічних катіоніту та аніоніту у співвідношенні 1:1. Катіоніт був попередньо модифікований ГФЦ, а аніоніт – неаггрованими наночастинами ГДЦ. Через шар іонітів циркулював модельний розчин (10 дм^3) зі швидкістю $20 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$, а через електродні відділення – 0,1 М розчин NH_4NO_3 . Електродеіонізацію проводили при постійній напрузі. Електропровідність модельного розчину контролювали за допомогою кондуктометра HI 9932 (Hanna Instruments), реєстрували також значення рН.

Всі експерименти з біологічними рідинами виконували при 284 К.

Розмір інкорпорованих частинок гідратованого оксиду може бути визначений виходячи з термодинамічного підходу Оствальда-Фрейндліха [15]:

$$\ln \frac{\bar{C}}{C_{\infty}} = -\frac{\beta V_m \sigma \cos \varphi}{RT r} \quad (1)$$

де \bar{C} і C_{∞} – концентрація розчиненої сполуки в полімері і у перенасиченому розчині відповідно, β – коефіцієнт форми частинок (2,8 для сферичних), V_m – молярний об'єм нерозчинної сполуки, σ – поверхневий натяг розчинника, φ – кут змочування ($\cos \varphi = 1$ для гідрофільних речовин), r – радіус частинок, R – універсальна газова стала, T – температура. Частинки, радіус яких менший за значення, отримані з рівняння (1), розчиняються і осідають на більших частинках.

З рівняння (1) видно, що важливим фактором, що визначає розміри інкорпорованих частинок, є природа сполуки, що осаджується. Однак зробити точний розрахунок розміру частинок відповідно до рівняння (1) досить важко, що обумовлено невизначеністю молярного об'єму аморфного гідратованого оксиду, наприклад, ГДЦ. Проте можна використати дані для кристалічного ZrO_2 ($2,16 \times 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$). Розглянемо осадження ГДЦ з водного розчину при 293 К (поверхневий натяг води становить $0,073 \text{ Н м}^{-1}$ за цих умов). Зазвичай концентрацію цирконію у ненасиченому розчині постійної іонної сили, який знаходиться у контакті з важкорозчинною сполукою (наприклад, $ZrSiO_4$ або кристалічним ZrO_2), визначають аналітично [16]. Такі дані відповідають числівнику підлогарифмічного дробу рівняння (1). Концентрація перенасиченого розчину (знаменник підлогарифмічного дробу) – вміст Zr у розчині над свіжоосадженим або й навіть зістареним

$Zr(OH)_4$. Для лужних середовищ значення концентрацій у ненасиченому та перенасиченому розчинах розрізняються на порядок (10^{-8} та 10^{-7} моль*дм⁻³ відповідно), таким чином $\ln \bar{C}/C_{\infty} \approx 2,3$. Мінімальний діаметр частинок ГДЦ, осадження яких можливо з термодинамічної точки зору, становить 1,5 нм. У полімері домінують саме такі частинки, які осаджені при мінімальному вмісті необмінно сорбованих гідроксокомплексів цирконію (рис. 1а). За найбільшого вмісту у полімері таких іонів, ГДЦ осаджується у вигляді великих частинок розміром декілька мікрон (рис. 1б). Розподіл неагрегованих наночастинок за діаметром, який побудовано за даними аналізу ТЕМ-зображень, являє собою типову гаусіану, максимум якої відповідає 2 нм (рис. 1в). Наночастинки розташовані близько одна до одної, але не агреговані, оскільки вони стабілізовані стінками пор полімеру. Враховуючи розмір наночастинок, вони локалізовані у гідрофільних порах, а великі агрегати – у гідрофобних.

Молярний об'єм TiO_2 трохи менший порівняно з ZrO_2 ($\approx 2 \times 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$). Таким чином, слід очікувати менших розмірів частинок ГДТ згідно рівняння (1). Однак, на відміну від ГДЦ, ГДТ осаджується у вигляді більших первинних частинок, які утворюють агрегати (рис. 2).

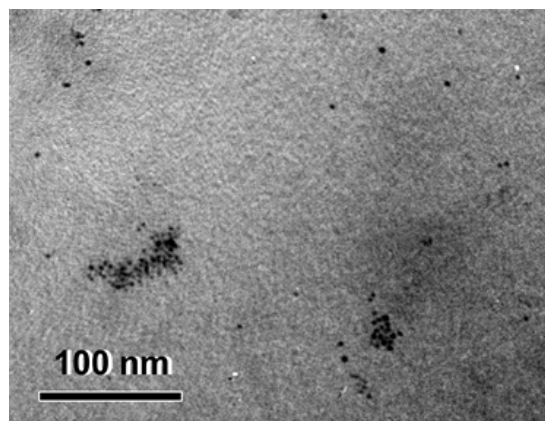
Отримані результати можна пояснити, приймаючи до уваги рівняння (2). Це рівняння було одержано нами раніше, виходячи з формули (1) [10]:

$$r = -\frac{\beta V_m \sigma \cos \varphi}{RT \left[\ln DP - \ln C_{Cat, \infty}^{z+} - z \ln \left(K_{NH_4OH}^{0.5} C_{NH_4OH}^{0.5} - \frac{V_A(z \bar{C}_{Cat} + \bar{A})}{V_{NH_4OH}} \right) \right]} \quad (2)$$

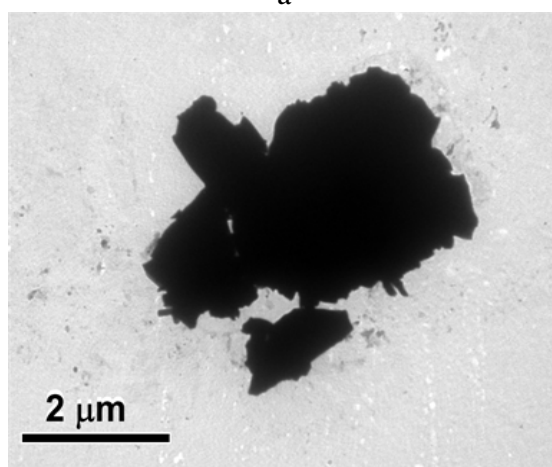
Рівняння (2) пов'язує розмір частинок, що осаджуються, із добутком розчинності сполуки $Cat(OH)_z$, константою дисоціації осаджувача (K_{NH_4OH}), його концентрацією (C_{NH_4OH}) та об'ємом, концентрацією катіонів металу $C_{Cat,\infty}^{z+}$ у розчині (тут z –заряд), концентрацією сорбованих катіонів в одиниці об'єму аніонообмінного полімеру \bar{C}_{Cat} , повною обмінною ємністю останнього \bar{A} та об'ємом полімеру V_i . Аналогічне рівняння отримано для осадження неорганічного катіоніту гідрофосфату цирконію в катіонообмінній смолі [17]. Експериментальне підтвердження запропонованих теоретичних підходів наведено у [10, 17, 18].

У випадку осадження гідратованих оксидів металів IV групи, розрахунок розміру частинок за рівнянням (2) утруднено. Труднощі пов'язані передусім із розрахунком добутку розчинності внаслідок великого різноманіття іонних форм, які існують у розчині над осадом. Наприклад, при розчиненні ГДЦ утворюються мономерні катіони $Zr(OH)_3^+$, $Zr(OH)_2^{2+}$, $Zr(OH)^{3+}$, недисоційований $Zr(OH)_4$, а також полімерні катіони $Zr_4(OH)_8^{8+}$ та $Zr_2(OH)_6^{2+}$ [19]. Тим не менш, рівняння (2) дозволяє визначати напрямок спрямованого регулювання розміру частинок шляхом вибору того чи іншого модифікатора, полімерної основи, розчинника або осаджувача, варіювання концентрацій реагентів тощо.

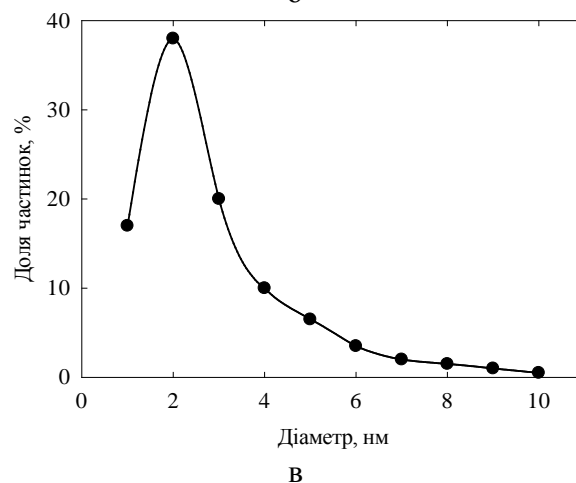
Як видно з рівняння (2), розчинність сполуки, що осаджується, є ключовим фактором, який визначає розмір частинок: чим менш розчинною є сполука, тим менші частинки утворюються.



а



б



в

Рис. 1. ТЕМ-зображення неагрегованих наночастинок ГДЦ в аніонообмінному полімері (а), їх агрегатів (б), розподіл неагрегованих наночастинок за розмірами (в)

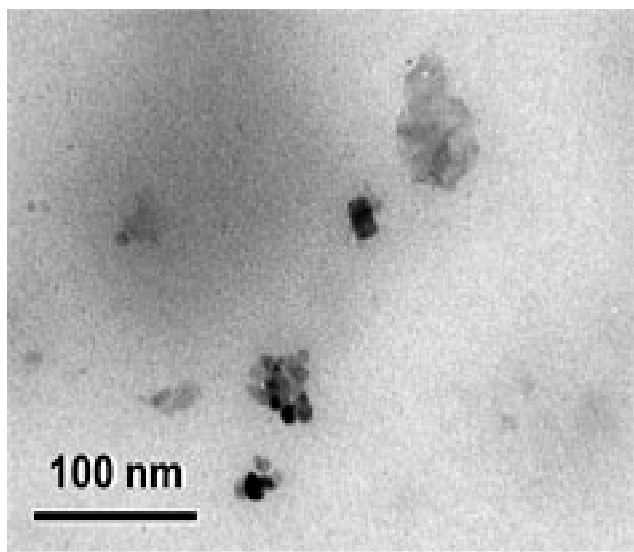
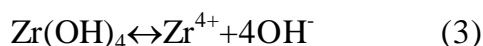
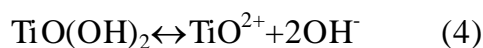


Рис. 2. ТЕМ зображення агрегованих наночастинок ГДТ у полімерній основі

Так, теоретично розрахована константа рівноваги реакції [20]:



становить 10^{-52} моль * дм⁻³, а реакції:



досягає набагато більшої величини ($10^{-27.3}$ моль дм⁻³). Таким чином, ГДТ утворює більші частинки, ніж ГДЦ (порівняння рис. 2 та рис. 1а).

При великому вмісті гідроксокомплексів цирконію в полімерній основі (збільшення величини \bar{C}_{Cat}) збільшується модуль логарифмічного від'ємника

$z \left| \ln \left(K_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.5} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.5} - \frac{V_i(z\bar{C}_{Cat} + \bar{A})}{V_{\text{NH}_4\text{OH}}} \right) \right|$, враховуючи, що $K_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.5} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0.5} - \frac{V_i(z\bar{C}_{Cat} + \bar{A})}{V_{\text{NH}_4\text{OH}}} < 1$. Відповідно,

зменшується модуль знаменника дробу (2), адже для слабкорозчинного ГДЦ різниця $\ln DP - \ln C_{Cat, \infty}^{z+}$ є також від'є-

мною величиною, проте збільшується значення r . Таким чином, збільшення концентрації солі металу в аніонообмінному полімері призводить до укрупнення частинок, які осаджуються. Дійсно, у випадку, коли більша частина необмінно сорбованих гідроксокомплексів цирконію не видалялася з аніонообмінного полімеру, осаджувалися великі агломерати мікронних розмірів (див. рис. 1б). Такі утворення розташовані у гідрофобних порах, а саме в дефектах структури полімеру.

Найбільший вміст модифікатору досягається при осадженні агломератів ГДЦ. Після першого циклу модифікування вміст неорганічного іоніту становив 24-33% для різних серій сорбентів. Це означає погану відтворюваність складу органо-неорганічних матеріалів такого типу. У цьому випадку подальше модифікування не проводили.

Як показано на прикладі ГДТ, краща відтворюваність досягається, при утворенні більш дрібних частинок. Рис. 3а ілюструє вміст неорганічної складової в іонообмінній смолі під час постадійного модифікування. Найменшу кількість наповнювача виявлено для композитів, що містять неагреговані наночастинки ГДЦ. Ці органо-неорганічні іоніти демонструють найкращу відтворюваність складу, про що свідчить найнижче стандартне відхилення (рис. 3б).

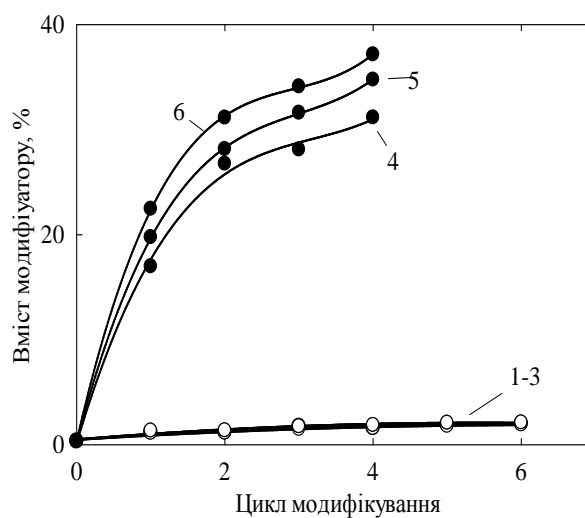
Кількість і морфологія модифікатору впливають на набування композитів, їх обмінну ємність, та електропровідність, яка відображає швидкість переносу протіонів OH^- . Для визначення обмінної ємності зразки витримували в 0.1 М розчині NaCl, рН корегували розчином HCl.

Об'ємне співвідношення іоніту та розчину становило 1:500. Утворений лужний розчин відтитрували розчином HCl і розраховували ємність. Перед вимірюваннями електропровідності зразки витримували у деіонізованій воді або урівноважували з дуже розбавленим розчином HCl (рН 4).

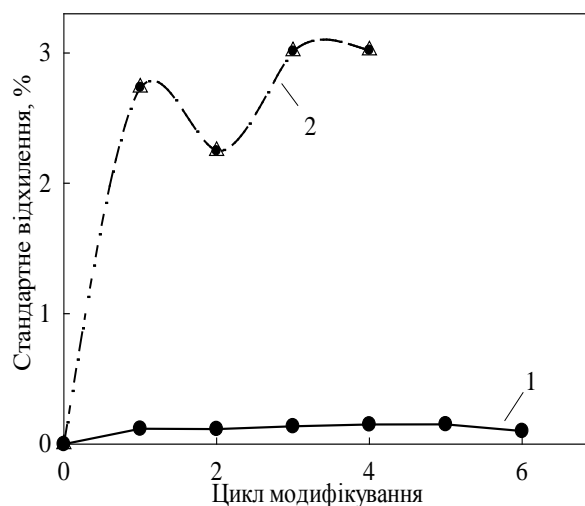
Результати наведено у таблиці 1. Зразки, які містять неагреговані наночастинки, демонструють менше набухання у порівнянні з немодифікованим іонітом внаслідок екранування наночастинками гідрофільних пор, які й зумовлюють набухання [7]. Відповідно, збільшується обмінна ємність на одиницю об'єму та електропровідність насипного шару, ймовірно, за рахунок концентрації рухливих носіїв заряду.

При рН 4 електропровідність збільшується, оскільки внесок у перенос іонів забезпечують не тільки протиіони функціональних груп, але й проти- та коіони необмінно сорбованого електроліту.

На відміну від зразків, модифікованих неагрегованими наночастинками, іоніти, що містять агрегати, демонструють більше набухання порівняно з немодифікованою смолою. Оскільки такі агрегати розташовані у гідрофобних порах, вони являють собою додаткові осмотичні центри, які й зумовлюють підвищене набухання. Внаслідок цього, при рН 7 об'ємна обмінна ємність є меншою, ніж для вихідного іоніту. Для іоніту, який містить 19% ГДТ, при рН 4 ємність дещо перевищує аналогічну величину для немодифікованої смоли. Це обумовлено внеском протиіонів Cl⁻ функціональних груп неорганічної складової, адже у кислому сере-



а



б

Рис. 3. Вміст зневодненого оксиду у композиціях (а) та стандартне відхилення (б) для кожного циклу модифікування трьох серій зразків, що містять ГДЦ (а, 1-3, б, 1) та ГДТ (а, 4-6, б, 2).

довищі посилюється протонування груп -ОН. Зменшення рН також призводить до збільшення електропровідності, що обумовлено зростанням концентрації рухливих носіїв заряду.

Т а б л и ц я 1

Характеристики зразків композиційних іонітів

Модифікатор		Набування, %	Обмінна ємність, СГ, ммоль *см ⁻³		Електро- провідність Ом ⁻¹ *м ⁻¹		Видалення іонів СГ з нанofільтраційного пер- меату	
тип	вміст, мас. %		рН 7	рН 4	рН 7	рН 4	Ємність до про- скоку, ммоль*см ⁻³	Ступень знесолення, %
–		45	1,15	1,15	0,042	0,082	0,75	95
ГДЦ, неагре- говані нано- частинки	1,3	39	1,25	1,35	0,059	0,095		
	2,2	35	1,40	1,57	0,075	0,108	1,00	99
ГДТ, агрега- ти наночас- тинок	19	60	1,05	1,25	0,010	0,042	1,30	99
	35	83	0,82	1,10	0,008	0,024	–	–
ГДЦ, частинки мі- кронних роз- мірів	33	78	0,79	1,12	0,012	0,020	–	–

Обмінна ємність та швидкість переносу іонів є важливими показниками, які визначають ефективність застосування того або іншого сорбенту в іонообмінних колонах. Для видалення аніонів СГ з нанofільтраційного пермеату (рН 4) у динамічних умовах застосовували іоніти, для яких було знайдено підвищену обмінну ємність та електропровідність. Для модифікованих іонітів знайдено більшу ємність до проскоку, а також більший ступень видалення СГ (див. таблицю 1). У колонці утворювався лужний розчин. Після пропускання через цю рідину СО₂ утворювався содовий розчин, який можна використовувати для першого промиван-

ня обладнання переробки молокопродуктів. Іоніти регенерували розчином аміаку, елюат нейтралізували азотною кислотою. Після випарювання сухий залишок аналізували. Як було знайдено, мольне співвідношення NH₄NO₃ та NH₄Cl становило 1:1,3 (вихідна смола) та 1:3,7 (композит, який містить ГДТ). Це означає більш високий вміст хлорид-іонів у композиті порівняно з немодифікованим іонітом. Елюат після регенерації іоніту та нейтралізації, або сухі суміші солей можна використовувати як добавки до добрив. Вода після промивання колонки може бути застосована для приготування свіжого розчину NH₄OH. Перевагою іонообмінної обробки

нанофільтраційного пермеату є відсутність у нього неприємного запаху, спричиненого деградацією амінокислот. При пропусканні пермеату через колонку амінокислоти сорбуються іонітом разом з аніонами Cl^- .

Для електродеіонізаційної переробки білкового концентрату застосовували іоніт, який характеризується найбільшою електропровідністю, тобто зразок, що містить 2,2% ГДЦ у вигляді неагрегованих наночастинок. Іоніт змішували із органічно-неорганічним катіонітом у співвідношенні 1:1. Знесолення здійснювали при напрузі 5 В. Через 7 год електропровідність модельного розчину зменшилася на 20% (рис. 4), при цьому зареєстровано незначний зсув рН з 7 до 8.2. Це свідчить про невеликий надлишок катіонів Na^+ у розчині. Іншими словами, катіони та аніони Cl^- переносяться до електродних відділень приблизно в еквівалентній кількості. Оскільки рН реального розчину білкового концентрату становить 4-5, незначне підвищення може виявитися корисним. Підвищення швидкості знесолення може бути досягнуто шляхом варіювання геометричних параметрів електродіалізної комірки та гідродинамічних умов.

Ще одним шляхом інтенсифікації масопереносу є підвищення напруги. Проте перебіг електродеіонізації при 10-40 В ускладнено підкисленням розчину у відділенні знесолення. Значення рН зменшувалося до 3 (10 В), або й навіть до 2.3 (40 В). В результаті електропровідність розчину значно підвищувалася. Таке підкислення є небажаним, адже воно спричинює денатурацію білків. Навпаки, розчин в електродних відділеннях підлужу-

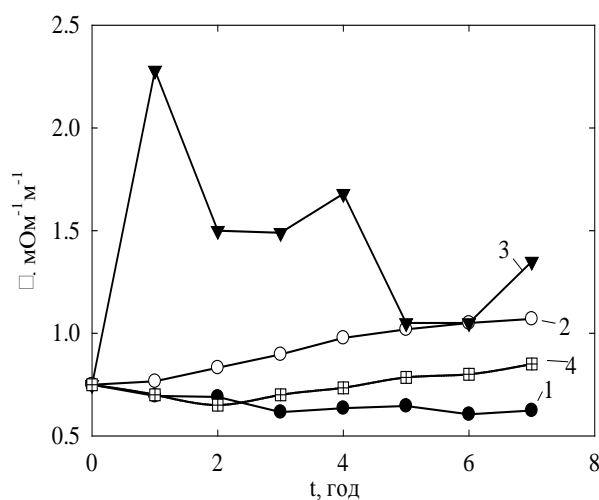


Рис. 4. Застосування композиційних іонітів (1-3) та суміші композиційний катіоніт-немодифікований аніоніт (4) для електродеіонізаційного знесолення білкового концентрату молочної сироватки при 5 (1, 4), 10 (2) та 40 (3)

вався. Даний факт обумовлено надлишком аніонів у білковому концентраті, електронейтральність якого забезпечується іонами H^+ , що генеруються на границі розділу фаз аніоніт-розчин та аніонообмінна мембрана-розчин внаслідок розкладання води. З оглядом на кислотність концентрату, генерація іонів H^+ відбувається більш інтенсивно, ніж генерація іонів OH^- на границі розділу катіоніт-розчин та катіонообмінна мембрана розчин.

Підкислення спричинює протонування аміногруп білків, що сприяє їх адсорбції на зовнішній поверхні гранул катіоніту та катіонообмінної мембрани. Таким чином, зовнішня поверхня катіонообмінних матеріалів блокується, що уповільнює генерацію іонів OH^- . Отже, підвищення напруги є небажаним способом

інтенсифікації масопереносу.

Навпаки, підлучення сприяє дисоціації карбоксильних груп амінокислот білків: при цьому слід очікувати їх адсорбцію на поверхні аніоніту, і, як наслідок, зниження швидкості переносу аніонів. Проте при напрузі 5 В перенос катіонів та аніонів відбувається приблизно з однаковою швидкістю. Навпаки, при заміні композиційного аніоніту на немодифікований спостерігається тенденція до збільшення електропровідності розчину внаслідок підлучення (рН перевищує 9). Це свідчить про блокування білками поверхні гранул аніонообмінної смоли, яка, на відміну від композиту, не виявляє стійкість до органічних забруднень.

ВИСНОВКИ. ГДЦ, якому притаманна менша розчинність у порівнянні з ГДТ, утворює неагреговані наночастинки у полімерній аніонообмінній матриці. Такі іоніти характеризуються відтворюваністю складу на відміну від сорбентів, що містять агрегати наночастинок. На відміну від вихідної смоли, іоніт, модифікований наночастинами, демонструє підвищену обмінну ємність та електропровідність. Матеріал такого типу може бути застосований як міжмембранний наповнювач для глибокого електромембранного знесолення молочної сироватки. Іоніт, що містить агрегати, може бути використаний для знесолення біологічних рідин методом традиційного іонного обміну. Так, при знесоленні нанофільтраційного сироваткового пермеату отримано лужний розчин для миття обладнання харчової промисловості. При регенерації іоніту утворюється розчин азотвмісних солей, які можна використовувати в якості добрива.

Окрім харчової промисловості, до потенційних сфер застосування органо-неорганічних іонітів відносяться водопідготовка, іонообмінна хроматографія, фармацевтична промисловість тощо.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ИОНИТЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Дзязько Ю.С.^{1*}, І.В. Федіна², В.В. Захаров³, Е.А. Коломієць¹, К.О. Куделко¹

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

2 Киевський національний університет технологій и дизайну, ул. Немировича-Данченко 2, 01011, г. Киев, Украина

3 Национальний університет пищевых технологий МОН Украины, ул. Владимирская 48, Киев, 01601, Украина

**e-mail: dzyazko@gmail.com*

Разработан способ направленного формирования частиц гидратированных оксидов циркония и титана в анионообменных смолах. Применен подход, основанный на термодинамическом уравнении Оствальда-Фрейндлиха. Такой подход, в частности, связывает размер частиц с растворимостью соединения, объемом и концентрацией реагентов. Менее растворимый диоксид циркония осаждается в виде неагрегированных наночастиц, размер которых не превышает 10 нм, состав таких композитов является наиболее воспроизводимым. В случае более растворимого диоксида титана, образуются агрегаты наночастиц (до 70 нм). При повышении концентрации раствора соли металла в полимере, осаждаются частицы микронных размеров. Состав материалов такого типа воспроиз-

изводится еще хуже. Неагрегированные наночастицы увеличивают обменную емкость полимерного ионита, что приводит к увеличению его электропроводности в 1.4-1.8 раз. Это обусловлено возрастанием концентрации подвижных носителей заряда в полимерной основе за счет уменьшения ее набухания и вклада противоионов функциональных групп неорганической составляющей в перенос ионов. Напротив, агрегаты наночастиц усиливают набухание полимера, результатом чего является уменьшение емкости и электропроводности. Иониты применены для ионообменной переработки нанофильтрационного пермеата молочной сыворотки и для электромембранного обессоливания белкового концентрата.

К л ю ч е в ы е с л о в а: органо-неорганический ионит, оксид циркония, оксид титана, электродеионизация, молочная сыворотка.

COMPOSITE ION-EXCHANGES FOR THE RECYCLING OF LIQUID WASTE OF DAIRY INDUSTRY

Yu. S. Dzyazko^{1*}, I.V. Fedina², V. V. Zakharov³, Ye.O. Kolomiets¹, K.O. Kudelko¹

¹*V.I. Vernadskii Institute of General & Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Palladin Ave. 32/34, Kyiv, 03142, Ukraine*

²*Kyiv National University of Technology and Design, Nemirovich-Danchenko str. 2, 01011, Kyiv, Ukraine*

³*National University of Food Technologies of the MES of Ukraine, Vladimirska str. 48, Kyiv, 01601, Ukraine*

*e-mail: dzyazko@gmail.com

The method of directed formation of particles of hydrated zirconium and titanium oxides into anion exchange resins has been developed. The approach based on the Ostwald-Freundlich

thermodynamic equation is applied. Such approach, in particular, connects the size of particles with the solubility of the compound, volume and concentration of reagents. Less soluble zirconium dioxide is deposited as non-aggregated nanoparticles, the size of which does not exceed 10 nm. The composition of such composites is the most reproducible. In the case of more soluble titanium dioxide, aggregates of nanoparticles (up to 70 nm) are formed. When the concentration of the solution of metal salts in the polymer increases, the particles of micron size are deposited, the composition of this type of material is less reproduced. Non-aggregated nanoparticles increase the exchange capacity of the polymer. This leads to an increase in its electrical conductivity in 1.4-1.8 times. This is due to an increase in the concentration of mobile charge carriers in the polymer matrix that is caused by reducing its swelling. Other reason is a contribution of the counter-ions of the functional groups of inorganic component to ion transport. On the contrary, the aggregates of nanoparticles amplify the polymer swelling, resulting in a reduction of exchange capacity and electrical conductivity. Ion-exchangers were used for the ion exchange processing of nanofiltration permeate of milky whey, and for electromembrane desalination of protein concentrate.

К e y w o r d s: Organic-inorganic ion-exchanger, zirconium dioxide, titanium dioxide, electrodeionization, milky whey.

ЛІТЕРАТУРА

1. Samiey B., Cheng Ch.-H., Wu J. Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A review // *Materials* – 2014, – 7. N 2. – P. 673-726.
2. Dzyazko Yu., Volkovich Yu., Perlova

- O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E.* Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (review) // Springer Proceedings in Physics. – 2019. – **222**. – P.235-253.
3. *Mikhaylin S., Bazinet L.*, Fouling on ion-exchange membranes: classification, characterization and strategies of prevention and control // Adv. Colloid Interface Sci. – 2016. – **229**. – P. 34-56.
4. *Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Kudelko K.O., Belyakov V.N.* Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electrodialytic desalination of glycerol // Nanoscale Research Letters – 2017. – **12**, – P.1-9. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2208-4>
5. *Muthumeenal A., Rethinam A.J., Nagendran A.* Sulfonated polyethersulfone based composite membranes containing heteropolyacids laminated with polypyrrole for electrochemical energy conversion devices // Solid State Ionics, – 2016. – **296**, – P. 106-113.
6. *Hsu W.Y., Gierke T.D.* Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes // J. Membr. Sci. – 1983. – **13**. – P. 307-326.
7. *Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volfkovich Yu.* Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques// Adv. Colloid. Interface Sci. – 2017. – **246**. – P. 196-216.
8. *Dzyazko Y., Kolomyets E., Borysenko Y., Chmilenko V., Fedina I.* Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions // Mater. Today: Proc. – 2019, – **6**. – P. 260-269.
9. *Chavan V., Agarwal Ch., Adya V.C., Pandey A.K.* Hybrid organic inorganic anion exchange pore filled membranes for recovery of nitric acid from highly acidic aqueous solutions// Water Res. – 2018, – **133**. – P. 87-98.
10. *Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S.* Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals // Appl. Nanosci. – 2019, – **9**, – P. 997-1004.
11. *Greiter M., Novalin S., Wendland M., Kulbe K.-D., Fischer J.* Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: Analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand// J. Membr. Sci. – 2002, – **210**. – P. 91-102.
12. *Marx M., Sixt A., Hofsommer J., Wörthmann M., Kulozik U.* Manufacturing of demineralized whey concentrates with extended shelf life: Impact of the degree of demineralization on functional and microbial quality criteria // Food Bioprod. Proc. – 2019, – **114**. – P. 1-11.
13. *Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N.* Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd²⁺ Ions from Diluted Solutions // Separ. Sci. Technol. – 2013. – **48**, N 14. – P. 2140-2149.
14. *Zmievska Y.G., Zakharov V.V., Rudenko O.S., Biletskaya I.M., Myronchuk V.G.* //

- Acta Periodica Technologica – 2018, – **48**. – P. 315-323.
15. Myerson A.S. (ed.) Handbook of Industrial Crystallization. Butterworth-Heinemann, Woburn, 2002.
16. Kobayashi T., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H. Solubility of zirconium(IV) hydrous oxides. // J. Nuclear Sci. Tech. – 2007, – **44**. – P. 90-94.
17. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations // Nanoscale research letters. – 2017. – **12**. – 209. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1987-y>
18. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds // Springer Proc. Phys. – 2018. – **210**. – P. 3-15.
19. Ekberg C., Kallvenius G., Albinsson Y., Brown P.L. Studies on the Hydrolytic Behavior of Zirconium(IV) // J. Solut. Chem. – 2004. – **33**. – P. 47-49.
20. Choy J.-H., Yang-Su Han Y.-S., Kim J.-T. Hydroxide Coprecipitation Route to the Piezoelectric Oxide Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) // J. Mater. Chem. – 1995. – **5**, N 1. – P. 65-69.
- Containing Inorganic Nanoparticles (Review). *Springer Proceedings in Physics*. 2019. **222**:235.
3. Mikhaylin S., Bazinet L., Fouling on ion-exchange membranes: classification, characterization and strategies of prevention and control. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2016. **229**: 34.
4. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Kudelko K.O., Belyakov V.N. Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electro dialytic desalination of glycerol. *Nanoscale Research Letters*. 2017. **12**: 1.
5. Muthumeenal A., Rethinam A.J., Nagendran A. Sulfonated polyethersulfone based composite membranes containing heteropolyacids laminated with polypyrrole for electrochemical energy conversion devices. *Solid State Ionics*. 2016. **296**: 106.
6. Hsu W.Y., Gierke T.D., Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *J. Membr. Sci*. 1983. **13**: 307.
7. Kononenko N.A., Berezina N.P., Vol'fkovich Yu.M., Shkol'nikov E.I., Blinov I.A., Investigation of ion-exchange materials structure by standart porosimetry method. *J. Applied Chemistry of the USSR*. 1985. **58**: 2029
8. Dzyazko Y., Kolomyets E., Borysenko Y., Chmilenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Mater. Today: Proc*. 2019. **6**: 260.
9. Chavan V., Agarwal Ch., Adya V.C., Pandey A.K. Hybrid organic inorganic anion exchange pore filled membranes for recovery of nitric acid from highly acidic aqueous solutions. *Water Res*. 2018. **133**: 87.

REFERENCES

1. Samiey B., Cheng Ch.-H., Wu J. Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A review. *Materials*. 2014. **7**: 673.
2. Dzyazko Yu., Volfkovich Yu., Perlova O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E., Effect of porosity on Ion Transport Through Polymers and Polymer-Based Composites

10. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals. *Appl. Nanosci.* 2019. **9**: 997.
11. Greiter M., Novalin S., Wendland M., Kulbe K.-D., Fischer J. Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: Analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand. *J. Membr. Sci.* 2002. **210**: 91.
12. Marx M., Sixt A., Hofsommer J., Wörthmann M., Kulozik U. Manufacturing of demineralized whey concentrates with extended shelf life: Impact of the degree of demineralization on functional and microbial quality criteria. *Food Bioprod. Proc.* 2019. **114**: 1.
13. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd²⁺ Ions from Diluted Solutions. *Separ. Sci. Technol.* 2013. **48**: 2140.
14. Zmievsii Y.G., Zakharov V.V., Rudenko O.S., Biletskaya I.M., Myronchuk V.G. *Acta Periodica Technologica.* 2018. **48** : 315.
15. Myerson A.S. (ed) Handbook of Industrial Crystallization. Butterworth-Heinemann, Woburn, 2002. ISBN 978-0-7506-7012-8.
16. Kobayashi T., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H., Solubility of zirconium(IV) hydrous oxides. *J. Nuclear Sci. Tech.* 2007. **44**: 90.
17. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations. *Nanoscale research letters.* 2017. **12**: 209. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1987-y>
18. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds. *Springer Proc. Phys.* 2018. **210**: 3.
19. Ekberg C., Kallvenius G., Albinsson Y., Brown P.L. Studies on the Hydrolytic Behavior of Zirconium(IV). *J. Solut. Chem.* 2004. **33**: 47.
20. Choy J.-H., Yang-Su Han Y.-S., Kim J.-T. Hydroxide Coprecipitation Route to the Piezoelectric Oxide Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT). *J. Mater. Chem.* 1995. **5**: 65.

Надійшла 22.05.2020

УДК 547.874.8.

doi: 10.33609/2708-129X.86.5.2020.53-62

Ye.S. Velihina¹, M.V. Kachaeva¹, S.G. Pil'o¹, V.S. Moskvina^{1,2*}, O.V. Shablykina^{1,2},
V.S. Brovarets¹

SYNTHESIS OF 4-HETARYL-2-(DICHLOROMETHYL)PYRAZOLO[1,5-*a*][1,3,5]-TRIAZINES

¹ V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, Murmanska str., 1, Kyiv, 02094, Ukraine

² Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska str., 64, Kyiv, 01601, Ukraine

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

New pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines with a heteroaromatic substituent in position 4 and dichloromethyl moiety in position 2 were obtained *via* a heterocyclization reaction of readily available reagents - *N*-(2,2-dichloro-1-cyanoethenyl)carboxamides and 3(5)-aminopyrazoles. The high efficiency of the proposed method for the synthesis of 2-(dichloromethyl)-pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines with furan-2-yl, thien-2-yl, and pyridine-3-yl substituents was demonstrated.

Key words: *N*-(2,2-Dichloro-1-cyanoethenyl)carboxamide, 1*H*-pyrazol-5-amine, pyrazolo-[1,5-*a*][1,3,5]triazine.

INTRODUCTION. The heterocyclic system of pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine can be considered isosteric to the purine system, and for this reason pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines are also sometimes called 5-aza-9-deazapurines [1]. Molecules with this ring in their structure demonstrate a wide spectrum of biological activity that is heavily dependent on the nature of substituents in the heterocycle.

A family of pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines with an aminogroup in position 4 and an aryl moiety in position 8 has demonstrated CRF (Cotricotropin-releasing factor) inhibitory activity and was considered as potential medicine for

curing depression and anxiety. DMP696 (1, Fig. 1) is the best studied derivative in this regard [2].

Introducing an arylmercapto group into the structure of 4-amino-8-arylpyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine (2, Fig. 1) imbues these molecules with antibacterial properties [3].

Furthermore, the research of new xanthin-oxidase inhibitors (to treat gout) has established that the activity of 8-methyl-5-aza-9-deazahypo-xanthine (3a, Fig. 1) is roughly three orders of magnitude higher than that of the unsubstituted 5-aza-9-deazahypoxanthine (3b) [4]. Plenty of examples like the above exist, and when reviewing the literature it's easy to notice that

© Ye.S. Velihina, M.V.Kachaeva, S.G. Pil'o, V.S.Moskvina, O.V. Shablykina, V.S. Brovarets, 2020

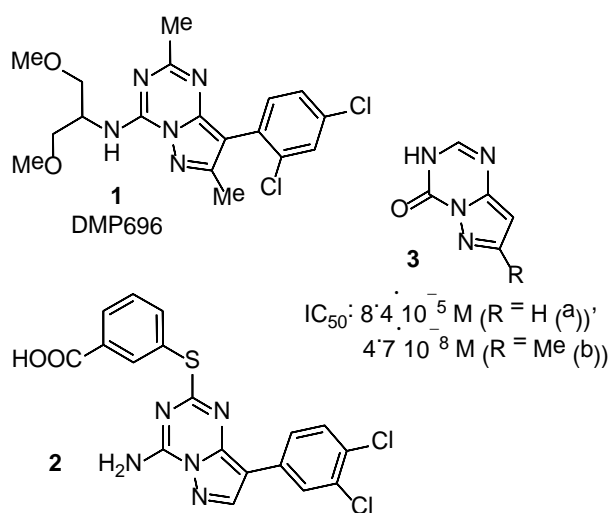


Fig. 1. Bioactive pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines (literature data)

an important place among pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines that have been synthesized and researched as bioactive compounds is occupied by 4-aminoderivatives [1]. Partly this is due to the peculiarities of the synthesis of these compound: the usual starting compounds for most pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines are 3(5)-aminopyrazoles [5] that, reacting as binucleophiles with *N*-cyanoamidines and their analogues, easily form various 4-aminopyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines. On the other side, in reactions with *N*-acylimidates 3(5)-aminopyrazoles give 4-alkyl- and 4-arylpyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines.

Therefore, varying electrophilic agents in 3(5)-aminopyrazole heterocyclization allows to obtain new functionalized pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines, and researching their biological activity is going to be the next task of interest.

The bielectrophile of our choosing became a derivative of ADAN – *N*-(2,2-

dichloro-1-cyanoethenyl)carboxamide [6]. As the results of an interesting heterocyclization that was accompanied by the elimination of the CN group and formation of pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines with a dichloromethyl group in position 2 [7]. Alternatively, previously we have synthesized 2,7-diaryl-4-(dichloro-methyl) pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines with yields up to 46% *via* interaction of 3-(5)-aminopyrazoles with 1-aryl-1,3,4,4-tetrachloro-2-azabuta-1,3-dienes [8].

Also we have found that pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines exhibit moderate antiviral activity [7]; in contrast, anticancer activity of some compounds from the group was quite potent [9]. Of particular interest is the fact that 4-aryl-2-(dichloromethyl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]-triazines have demonstrated high activity, while that of corresponding 4-alkyl derivatives was very weak, which prompted us to synthesize derivatives with heteroaromatic substituents in position 4 for further biological studies.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Synthesis of new 4-aminopyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines with a CHCl_2 group in position 2 was performed in four stages, starting from amides 4-6 with chloral (7). To obtain such compounds with CHCl_2 group and heterocyclic moiety, we used the previously developed heterocyclization [10, 11].

Condensation of amides of corresponding heteroaromatic acids 4-6 with chloral (7) led to *N*-(2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl)-amides 8-10, which reacted with thionyl chloride to give *N*-(1,2,2,2-tetrachloroethyl)-amides 11-13, which can be used in the next step without purification. The subsequent

substitution of the chlorine atom in amides 11-13 with a cyano group gave access to *N*-(2,2-dichloro-1-cyanovinyl)-amides 14-16. The final step was heterocyclization, which was based on the condensation of 1*H*-pyrazol-5-amines 17a-d with *N*-(2,2-dichloro-1-cyanovinyl) furan-2-carboxamide 14, its thiophene analogue 15, and pyridine derivative 16 (Fig. 2). Key new compounds – 4-hetaryl-2-(dichloromethyl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines 18-20a-d were obtained in good yields (66-78%). This cyclocondensation occurs in several stages and involves the addition of an NH₂-group to the activated C-C double bond *via* form intermediate A with the subsequent triethylamine-promoted elimination of HCN, resulting in B that after the final intermolecular condensation gives products 18-20a-d. The developed procedure for the heterocyclization of the pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine system provides high yields of target products 18-20a-d and is applicable to all three starting heterocyclic derivatives 14-16. The methods for the synthesis of the latter differed: for furan and thiophene derivatives – 14 and 15, it was possible to use the methodology developed and tested for *N*-(2,2-dichloro-1-cyanovinyl)carboxamides of aliphatic and aromatic acids [10, 11]; yet in the case of the basic pyridine cycle, it was necessary to adjust the method for processing the reaction mixture and isolating the product 16. We expect that this versatile protocol may be broadly applied to the synthesis of 2-(dichloromethyl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]-triazines.

The structures of synthesized compounds 18-20a-d were fully confirmed by spectral data and elemental analysis. The

comparison of the reported ¹H NMR spectral data and spectra of compounds 18-20a-d revealed some abnormal chemical shifts for protons of heterocyclic moieties (furyl, thienyl and pyridyl) associated with electron-withdrawing triazine ring.

The furyl and thienyl proton signals of pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines 18a-d and 19a-d in the NMR spectrum are deshielded (7.5–9.0 and 7.0–6 ppm respectively) compared to unsubstituted furane and thiophene (about 6.0-7.5 and 6.5–7.5 ppm respectively). Proton chemical shifts of pyridine moiety for heterocycles 20a-d are also deshielded covered a range from 7.7 to 9.9 ppm. It should be noted that unsubstituted pyridine has corresponding shifts at about 7.0–8.5 ppm, therefore the chemical shifts in ¹H NMR of the heterocyclic moieties in compounds 18-20a-d differ by 1 ppm from those in the unsubstituted furane, thiophene and pyridine.

All reagents and solvents used in synthetic procedures were purchased from Aldrich and used as received. The reaction progress was monitored by the TLC method on Silica gel 60 F₂₅₄ Merck. ¹H (400 MHz) and ¹³C (100 MHz) NMR spectra of obtained products were recorded at Varian Unityplus 400 spectrometer in DMSO-*d*₆ solution with TMS as the internal standard. IR spectra were recorded on a Vertex 70 spectrometer from KBr pellets. Melting points were measured on a Fisher-Johns instrument.

Chromatomass spectra were recorded on an Agilent 1100 Series high performance liquid chromatograph equipped with a diode matrix with an Agilent LC/MS mass selective detector allowing a fast switching of the

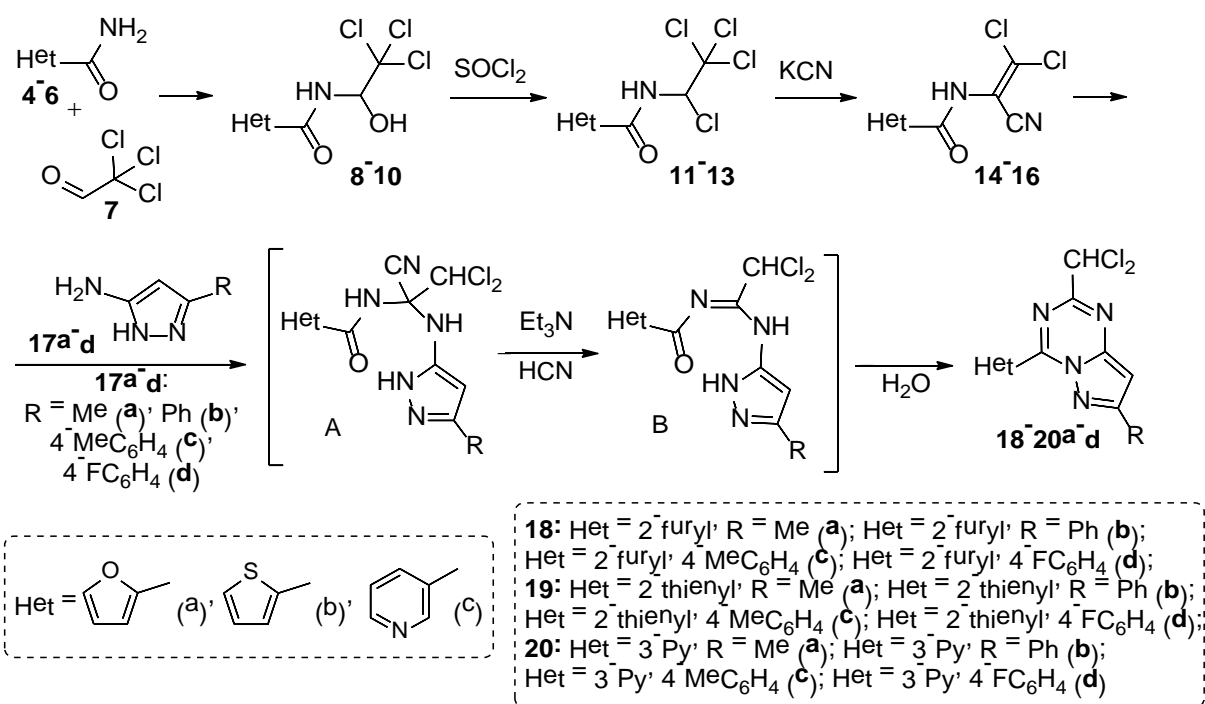


Fig. 2. Scheme of 4-(furan-2-yl/thien-2-yl/pyridin-3-yl)-2-(dichloromethyl)pyrazolo[1,5-a][1,3,5]-triazines 18-20a-d synthesis

positive/ negative ionization modes (chemical ionization).

Elemental analyses were performed at the Analytical Laboratory of the V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, their results were found to be in good agreement ($\pm 0.4\%$) with the calculated values.

General procedures of N-(2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl)amides 8-10 synthesis. The mixture of appropriate amide (1 mol), chloral hydrate (1.1 mol) and concentrated sulfuric acid (5 ml) was refluxed for 0.5 h. After cooling the water (300 ml) was added and the mixture was intensively stirred at room temperature. The precipitated crude product was filtered off and dried.

N-(2,2,2-Trichloro-1-hydroxyethyl)-2-furamide 8 was described in [12].

N-(2,2,2-Trichloro-1-hydroxyethyl)thiophene-2-carboxamide 9. Yield 250 g (91%), white solid, mp 170–172 °C (benzene). IR, ν , cm⁻¹: 3311, 3179, 1632, 1537, 1416, 1103, 834, 719, 662. ¹H NMR, δ , ppm: 5.95–5.98 (1H, m, CH), 7.13–7.18 (1H, m, thienyl), 7.79–7.93 (2H, m, thienyl), 8.09 (1H, s, OH), 9.14 (1H, s, NH). ¹³C NMR, δ , ppm: 81.8, 102.9, 128.6, 130.4, 132.7, 139.0, 161.7. MS, m/z 272 [M-H]⁻. Found, %: C, 30.60; H, 2.19; Cl, 38.87; N, 5.27. C₇H₆Cl₃NO₂S. Calculated, %: C, 30.62; H, 2.20; Cl, 38.74; N, 5.10.

N-(2,2,2-Trichloro-1-hydroxyethyl)-nicotinamide 10 was described in [13].

General procedures of N-(2,2-dichloro-

1-cyanovinyl)amides 14 and 15 synthesis. The mixture of *N*-(2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl)amide 8, 9 (0.1 mol) in dry benzene (100 ml) and thionyl chloride (0.11 mol) was refluxed for 4 h. After cooling the mixture was evaporated to dryness. The crude product was washed by dry hexane to obtain the compound 11, 12.

Solution of appropriate *N*-(1,2,2,2-tetrachloroethyl)benzamide 11, 12 (0.1 mol) in dry dioxane (70 ml) was added dropwise to a stirred solution of KCN (0.2 mol) in water (30 ml) at -5–(-10) °C. The solution was stirred for 4 h. The precipitated crude product was filtered off, washed with cold water, dried and recrystallized from toluene.

N-(2,2-Dichloro-1-cyanovinyl)-2-furamide 14. Yield 19 g (82 %), brown solid, mp 104–106 °C (benzene). IR, ν , cm^{-1} : 3287, 3138, 2240, 1694, 1593, 1491, 1464, 1305, 1179, 1108, 971, 948, 764, 594. ^1H NMR, δ , ppm: 6.67 (1H, s, furyl), 7.35 (1H, s, furyl), 7.94 (1H, s, furyl), 10.55 (1H, s, NH). ^{13}C NMR, δ , ppm: 110.6, 112.9, 113.2, 117.3, 135.7, 145.8, 147.4, 156.3. MS, m/z 233 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Found, %: C, 41.57; H, 1.72; Cl, 30.83; N, 12.23. $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Calculated, %: C, 41.59; H, 1.75; Cl, 30.69; N, 12.12.

N-(2,2-Dichloro-1-cyanovinyl)thiophene-2-carboxamide 15. Yield 20 g (81 %), white solid, mp 131–133 °C (benzene). IR, ν , cm^{-1} : 3217, 2963, 2233, 1639, 1602, 1529, 1488, 1299, 1102, 964, 900, 854, 636. ^1H NMR, δ , ppm (J , Hz): 7.24 (1H, t, J = 4.4 Hz, thienyl), 7.96–7.98 (2H, m, thienyl), 10.69 (1H, s, NH). ^{13}C NMR, δ , ppm: 111.1, 113.4, 129.0, 131.6, 134.2, 135.4, 136.8, 160.3. MS, m/z 249 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Found, %: C, 38.87; H, 1.60; Cl, 28.81; N, 11.44; S, 12.88.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OS}$. Calculated, %: C, 38.89; H, 1.63; Cl, 28.69; N, 11.34; S, 12.98.

Procedures of *N*-(2,2-dichloro-1-cyanovinyl)nicotinamide 16 synthesis.

The mixture of *N*-(2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl)nicotinamide 10 (0.1 mol) in dry benzene (100 ml) and thionyl chloride (0.11 mol) was refluxed for 4 h. After cooling the mixture was evaporated to dryness. The crude product was washed by dry hexane to obtain compound 13.

Solution of *N*-(1,2,2,2-tetrachloroethyl)nicotinamide 13 (0.1 mol) in dry dioxane (70 ml) was added dropwise to a stirred solution of KCN (0.2 mol) in water (30 ml) at -5–(-10) °C. The mixture was stirred for 4 h and evaporated until a precipitate appeared. The precipitated crude product was filtered off, washed with cold water, dried and recrystallized.

N-(2,2-Dichloro-1-cyanovinyl)nicotinamide 16. Yield 19 g (78 %), brown solid, mp 129–131 °C (benzene). IR, ν , cm^{-1} : 3229, 2963, 2233, 1662, 1593, 1491, 1422, 1302, 1199, 1122, 963, 890, 703, 636. ^1H NMR, δ , ppm: 7.54 (1H, s, pyridyl), 8.28 (1H, s, pyridyl), 8.76 (1H, s, pyridyl), 9.06 (1H, s, pyridyl), 11.02 (1H, s, NH). ^{13}C NMR, δ , ppm: 111.1, 113.2, 124.1, 128.0, 135.4, 136.3, 149.4, 153.6, 164.6. MS, m/z 243 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Found, %: C, 44.64; H, 2.05; Cl, 29.38; N, 17.45. $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$. Calculated, %: C, 44.66; H, 2.08; Cl, 29.29; N, 17.36.

General procedures of 2-(dichloromethyl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines 18-20a-d synthesis. To a solution of 2-acylamino-3,3-dichloroacrylonitrile 14-16 (0.01 mol) in 10 ml of THF, 5-aminopyrazole 17a-d (0.01 mol) and Et_3N

(1.39 ml, 0.01 mol) were added. The mixture was stirred at room temperature for 24 h, and then heated at 55–60 °C for 2 h. After solvent evaporation the residue was triturated with water to give a crude product which was dried and recrystallized to obtain yellow or brownish crystals.

2-Dichloromethyl-4-(furan-2-yl)-7-methylpyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine 18a. Yield 1.86 g (66 %), yellow solid, mp 187–189 °C (MeCN). IR, ν , cm^{-1} : 3118, 2996, 1606, 1577, 1502, 1459, 1361, 1262, 1143, 1031, 785, 712, 661, 533. ^1H NMR, δ , ppm (*J*, Hz): 2.55 (3H, s, CH_3), 6.79 (1H, s, CHCl_2 or C-H pyrazole), 6.98–6.99 (1H, m, furan), 7.38 (1H, s, CHCl_2 or C-H pyrazole), 8.33 (1H, s, C-H furan), 8.44 (1H, d, *J* = 2.9 Hz, C-H furan). ^{13}C NMR, δ , ppm: 15.2, 71.5, 98.1, 114.4, 125.9, 142.9, 144.8, 149.7, 150.4, 157.9, 159.2. MS, *m/z* 285 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Found, %: C, 46.65; H, 2.82; Cl, 25.12; N, 19.70. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$. Calculated (%): C, 46.67; H, 2.85; Cl, 25.04; N, 19.79.

2-Dichloromethyl-4-(furan-2-yl)-7-phenylpyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine 18b. Yield 2.58 g (75 %), brown solid, mp 203–205 °C (MeCN : DMF, 4 : 1). IR, ν , cm^{-1} : 3117, 3009, 2924, 1605, 1568, 1494, 1461, 1360, 1265, 1024, 766, 689, 654, 556. ^1H NMR, δ , ppm (*J*, Hz): 7.03 (1H, m, CHCl_2 or C-H pyrazole), 7.41 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, C-H furan), 7.50–7.57 (4H, m, CHCl_2 or C-H pyrazole, H-3,4,5 Ph), 8.20 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-2,6 Ph), 8.36 (1H, s, C-H furan), 8.63 (1H, d, *J* = 3.9 Hz, C-H furan). ^{13}C NMR, δ , ppm: 71.5, 95.3, 114.6, 126.4, 127.4, 129.5, 130.7, 131.7, 142.9, 145.2, 150.5, 150.6, 158.1, 159.0. MS, *m/z* 345 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Found, %: C, 55.65; H, 2.88; Cl, 20.60; N, 16.30. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$. Calculated

(%): C, 55.67; H, 2.92; Cl, 20.54; N, 16.23.

2-Dichloromethyl-4-(furan-2-yl)-7-p-tolyl-pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine 18c. Yield 2.61 g (73 %), brown solid, mp 209–211 °C (MeCN : DMF, 4 : 1). IR, ν , cm^{-1} : 3129, 2923, 1605, 1564, 1496, 1448, 1358, 1261, 1228, 1150, 1024, 790, 773, 741, 659. ^1H NMR, δ , ppm (*J*, Hz): 2.39 (3H, s, CH_3 , Ar), 7.02–7.04 (1H, m, C-H furan), 7.35 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-3,5 Ar), 7.41 (1H, s, CHCl_2 or C-H, pyrazole), 7.45 (1H, s, CHCl_2 or C-H pyrazole), 8.09 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-2,6 Ar), 8.36 (1H, s, C-H furan), 8.63 (1H, d, *J* = 3.4 Hz, C-H furan). ^{13}C NMR, δ , ppm: 21.5, 71.5, 95.0, 114.6, 126.3, 127.3, 128.9, 130.1, 140.5, 142.9, 145.1, 150.5, 150.5, 158.1, 159.1. MS, *m/z* 359 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Found, %: C, 56.80; H, 3.35; Cl, 19.80; N, 15.55. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$. Calculated (%): C, 56.84; H, 3.37; Cl, 19.74; N, 15.60.

2-Dichloromethyl-7-(4-fluorophenyl)-4-(furan-2-yl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine 18d. Yield 2.40 g (66 %), brown solid, mp 191–193 °C (MeCN : DMF, 4 : 1). IR, ν , cm^{-1} : 3121, 3000, 1609, 1570, 1494, 1449, 1358, 1267, 1234, 1155, 1026, 844, 783, 657, 523. ^1H NMR, δ , ppm (*J*, Hz): 7.02–7.03 (1H, m, furan), 7.36–7.42 (3H, m, CHCl_2 or C-H pyrazole, H-3,5 Ar), 7.50 (1H, s, CHCl_2 or C-H pyrazole), 8.24–8.28 (2H, m, H-2,6 Ar), 8.36 (1H, s, C-H, furan), 8.62 (1H, d, *J* = 3.4 Hz, furan). ^{13}C NMR, δ , ppm (*J*, Hz): 71.5, 95.3, 114.6, 116.6 (d, *J* = 21.4 Hz), 126.5, 128.3 (d, *J* = 3.0 Hz) 129.7 (*J* = 8.5 Hz), 142.8, 145.2, 150.5, 150.6, 158.0, 158.2, 163.8 (d, *J* = 247.3 Hz). MS, *m/z* 363 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Found, %: C, 52.96; H, 2.53; Cl, 19.58; N, 15.50. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{FN}_4\text{O}$. Calculated (%): C, 52.92; H, 2.50; Cl, 19.52;

N, 15.43.

2-Dichloromethyl-7-methyl-4-(thien-2-yl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine 19a. Yield 2.03 g (68 %), light yellow solid, mp 168–170 °C (EtOH : MeCN, 4 : 1). IR, ν , cm^{-1} : 3107, 3029, 3107, 1595, 1527, 1475, 1247, 851, 771, 716, 652, 521. ^1H NMR, δ , ppm: 2.57 (3H, s, CH_3), 6.80 (1H, s, CHCl_2 or C-H pyrazole), 7.38 (1H, s, CHCl_2 or C-H pyrazole), 7.45–7.47 (1H, m, C-H thiophen), 8.28–8.30 (1H, m, C-H, thiophen), 8.92–8.93 (1H, m, C-H thiophen). ^{13}C NMR, δ , ppm: 15.2, 71.4, 97.9, 129.6, 131.9, 138.0, 138.5, 149.0, 150.0, 157.8, 159.3. MS, m/z 299 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Found, %: C, 44.20; H, 2.68; Cl, 23.80; N, 18.77; S, 10.68. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$. Calculated (%): C, 44.16; H, 2.70; Cl, 23.70; N, 18.73; S, 10.72.

2-Dichloromethyl-7-phenyl-4-(thien-2-yl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine 19b. Yield 2.53 g (70 %), yellow solid, mp 189–191 °C (MeCN). IR, ν , cm^{-1} : 3102, 2924, 1598, 1524, 1463, 1253, 853, 766, 650, 554. ^1H NMR, δ , ppm (J , Hz): 7.40 (1H, s, CHCl_2 or C-H pyrazole), 7.49–7.59 (5H, m, CHCl_2 or C-H pyrazole, C-H thiophen, H-3,4,5 Ph), 8.21 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-2,6 Ph), 8.34 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, C-H thiophen), 8.99–9.00 (1H, m, C-H, thiophen). ^{13}C NMR, δ , ppm: 71.4, 95.2, 127.4, 129.6, 129.7, 130.8, 131.7, 131.8, 138.1, 139.0, 149.6, 150.8, 158.2, 159.0. MS, m/z 363 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Found, %: C, 53.17; H, 2.80; Cl, 19.70; N, 15.56; S, 8.82. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$. Calculated (%): C, 53.20; H, 2.79; Cl, 19.63; N, 15.51; S, 8.88.

2-Dichloromethyl-4-(thien-2-yl)-7-*p*-tolylpyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine 19c. Yield 2.81 g (75 %), yellow solid, mp 195–197 °C (MeCN). IR, ν , cm^{-1} : 3100, 2917, 1596, 1524, 1448, 1221, 854, 794, 726, 654. ^1H

NMR, δ , ppm (J , Hz): 2.39 (3H, s, CH_3 , Ar), 7.35–7.49 (5H, m, CHCl_2 , C-H pyrazole, C-H thiophen, H-3,5 Ar), 8.08 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2,6 Ar), 8.32–8.33 (1H, m, C-H thiophen), 8.97 (1H, s, C-H thiophen). ^{13}C NMR, δ , ppm (J , Hz): 21.6, 71.5, 94.9, 127.3, 128.9, 129.7, 130.2, 131.8, 138.1, 138.9, 140.6, 149.5, 150.8, 158.2, 159.1. MS, m/z 377 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Found, %: C, 54.40; H, 3.24; Cl, 18.95; N, 15.00; S, 8.50. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$. Calculated (%): C, 54.41; H, 3.22; Cl, 18.89; N, 14.93; S, 8.54.

2-Dichloromethyl-7-(4-fluorophenyl)-4-(thien-2-yl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine 19d. Yield 2.65 g (70 %), yellow solid, mp 210–212 °C (MeCN : DMF, 3 : 1). IR, ν , cm^{-1} : 3100, 2924, 1606, 1584, 1525, 1478, 1451, 1228, 839, 793, 736, 667, 521. ^1H NMR, δ , ppm: 7.41–7.52 (5H, m, CHCl_2 , C-H pyrazole, H thiophen, H-3,5 Ar), 8.26–8.35 (3H, m, H-2,6 Ar, C-H thiophen), 8.99–9.00 (1H, m, C-H, thiophen). ^{13}C NMR, δ , ppm (J , Hz): 70.4, 94.4, 116.1, 127.8, 128.6, 129.0, 131.6, 137.3, 137.7, 150.7, 158.3, 158.6, 162.1, 164.0. MS, m/z 379 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Found, %: C, 50.70; H, 2.40; Cl, 18.75; N, 14.82; S, 8.50. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{FN}_4\text{S}$. Calculated (%): C, 50.67; H, 2.39; Cl, 18.70; N, 14.77; S, 8.45.

2-(Dichloromethyl)-7-methyl-4-(pyridin-3-yl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine 20a. Yield 2.3 g (78 %), brown solid, mp 119–121 °C (EtOH). IR, ν , cm^{-1} : 3085, 2995, 1600, 1505, 1469, 1371, 1219, 1126, 1018, 836, 777, 700, 530. ^1H NMR, δ , ppm: 2.53 (3H, s, CH_3), 6.85 (1H, s, CHCl_2 or C-H pyrazolyl), 7.43 (1H, s, CHCl_2 or C-H pyrazolyl), 7.69–7.75 (1H, m, pyridyl), 8.86–8.90 (1H, m, pyridyl), 8.95–9.00 (1H, m, pyridyl), 9.75 (1H, s, pyridyl). ^{13}C NMR,

δ , ppm: 71.3, 95.5, 124.0, 126.4, 127.2, 129.5, 130.7, 131.5, 139.0, 150.9, 151.8, 153.4, 153.9, 158.0, 159.0. MS, m/z 296 $[M+H]^+$. Found, %: C, 49.02; H, 3.05; Cl, 24.21; N, 23.91. $C_{12}H_9Cl_2N_5$. Calculated, %: C, 49.00; H, 3.08; Cl, 24.11; N, 23.81.

2-(Dichloromethyl)-7-phenyl-4-(pyridin-3-yl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine 20b. Yield 2.6 g (73 %), brown solid, mp 165–167 °C (MeCN). IR, ν , cm^{-1} : 3087, 3003, 1604, 1581, 1517, 1460, 1389, 1228, 1192, 1023, 796, 767, 691, 557. 1H NMR, δ , ppm (J , Hz): 7.41 (1H, s, Ph), 7.50–7.54 (4H, m, Ph), 7.76 (1H, t, J = 8.0 Hz, pyridyl), 8.12 (1H, s, $CHCl_2$ or C-H pyrazolyl), 8.13 (1H, s, $CHCl_2$ or C-H pyrazolyl), 8.91–8.92 (1H, m, pyridyl), 9.13 (1H, d, J = 7.2 Hz, pyridyl), 9.89 (1H, m, pyridyl). ^{13}C NMR, δ , ppm: 71.3, 95.5, 124.0, 126.4, 127.2, 129.5, 130.7, 131.5, 139.0, 150.9, 151.8, 153.4, 153.9, 158.0, 159.0. MS, m/z 358 $[M+H]^+$. Found, %: C, 57.29; H, 3.10; Cl, 19.99; N, 19.78. $C_{17}H_{11}Cl_2N_5$. Calculated, %: C, 57.32; H, 3.11; Cl, 19.91; N, 19.66.

2-(Dichloromethyl)-7-(4-methylphenyl)-4-(pyridin-3-yl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine 20c. Yield 2.9 g (78 %), brown solid, mp 184–186 °C (MeCN). IR, ν , cm^{-1} : 3009, 2957, 1598, 1583, 1521, 1477, 1386, 1227, 1185, 1023, 838, 787, 692, 555. 1H NMR, δ , ppm (J , Hz): 2.39 (3H, s, CH_3), 7.39–7.46 (4H, m, Ph), 7.76 (1H, t, J = 5.4 Hz, pyridyl), 8.01 (1H, s, $CHCl_2$ or C-H pyrazolyl), 8.02 (1H, s, $CHCl_2$ or C-H pyrazolyl), 8.91–8.92 (1H, m, pyridyl), 9.11–9.13 (1H, m, pyridyl), 9.88 (1H, s, pyridyl). ^{13}C NMR, δ , ppm: 21.5, 71.3, 95.2, 124.1, 124.3, 127.2, 129.8, 130.1, 130.7, 139.1, 150.9, 151.8, 153.3, 153.9, 159.2, 159.3.

MS, m/z 372 $[M+H]^+$. Found, %: C, 58.35; H, 3.55; Cl, 19.36; N, 18.99. $C_{18}H_{13}Cl_2N_5$. Calculated, %: C, 58.39; H, 3.54; Cl, 19.15; N, 18.92.

2-(Dichloromethyl)-7-(4-fluorophenyl)-4-(pyridin-3-yl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine 20d. Yield 2.9 g (78 %), brown solid, mp 185–187 °C (MeCN). IR, ν , cm^{-1} : 3079, 3016, 1609, 1589, 1503, 1471, 1369, 1230, 1197, 1027, 841, 746, 562. 1H NMR, δ , ppm (J , Hz): 2.39 (3H, s, CH_3), 7.32–7.40 (3H, m, Ph), 7.47–7.48 (1H, m, Ph), 7.74 (1H, t, J = 5.6 Hz, pyridyl), 8.16 (1H, s, $CHCl_2$ or C-H pyrazolyl), 8.18 (1H, s, $CHCl_2$ or C-H pyrazolyl), 8.90–8.91 (1H, m, pyridyl), 9.10–9.12 (1H, m, pyridyl), 9.87 (1H, s, pyridyl). ^{13}C NMR, δ , ppm: 71.3, 95.4, 116.4, 116.6, 124.0, 126.3, 128.0, 129.5, 129.6, 139.0, 150.9, 151.8, 153.4, 153.9, 158.0. MS, m/z 374 $[M+H]^+$. Found, %: C, 54.59; H, 2.66; Cl, 18.88; N, 18.79. $C_{17}H_{10}Cl_2FN_5$. Calculated, %: C, 54.57; H, 2.69; Cl, 18.95; N, 18.72.

CONCLUSIONS. A series of new pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines with a heteroaromatic substituent in position 4 and dichloromethyl moiety in position 2 was obtained *via* a heterocyclization accompanied by hydrogen cyanide elimination. The reaction involved readily available reagents – *N*-(2,2-dichloro-1-cyanoethenyl)carboxamides and 3(5)-aminopyrazoles. The heterocyclic moiety has little effect on the efficiency of the method and the yields of 2-(dichloromethyl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines with furan-2-yl, thien-2-yl, and pyridine-3-yl moieties, which makes the method suitable for the synthesis of other 4-hetaryl-2-(dichloromethyl)pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines.

СИНТЕЗ 4-ГЕТАРИЛ-2-(ДИХЛОРОМЕТИЛ)-ПІРАЗОЛО[1,5-*a*][1,3,5]ТРИАЗИНІВ

Є.С. Велігіна¹, М.В. Качаєва¹, С.Г. Пільо¹,
В.С. Москвіна^{1,2*}, О.В. Шабликіна^{1,2},
В.С. Броварець¹

¹ Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
ім. В.П. Кухаря НАН України, вул. Мурман-
ська, 1, Київ 02094, Україна

² Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13,
Київ 01601, Україна

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

Шляхом гетероциклізації легко-
доступних реагентів – *N*-(2,2-дихлор-1-ціано-
етеніл)карбоксамідів та 3(5)-амінопіразолів –
синтезовано нові піразоло[1,5-*a*][1,3,5]-
триазины з гетероароматичним замісником в
положенні 4 та дихлорометильним фраг-
ментом в положенні 2. Продемонстровано
високу ефективність запропонованого спосо-
бу синтезу 2-(дихлорометил)-піразоло[1,5-*a*]-
[1,3,5]триазинов з фуран-2-ильним, тієн-2-
ильним і піридин-3-ильним замісниками.

Ключові слова: *N*-(2,2-Дихлор-1-
ціаноетеніл)карбоксамід, 1*H*-піразол-5-амін,
піразоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин.

СИНТЕЗ 4-ГЕТАРИЛ-2-(ДИХЛОРОМЕТИЛ)-
ПІРАЗОЛО[1,5-*a*][1,3,5]ТРИАЗИНОВ

Є.С. Велигіна¹, М.В. Качаева¹, С.Г. Пильо¹,
В.С. Москвина^{1,2*}, О.В. Шаблыкына^{1,2},
В.С. Броварец¹

¹ Институт биорганической химии и неф-
техимии им. В.П. Кухаря НАН Украины, ул.
Мурманская, 1, Киев 02094, Украина

² Киевский национальный университет имени
Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13,
Киев 01601, Украина

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

Путем гетероциклизации легко-
доступных реагентов – *N*-(2,2-дихлор-1-
цианоэтеніл)карбоксамидов и 3(5)-аміно-
піразолов – получены новые пиразоло-
[1,5-*a*][1,3,5]триазины с гетероароматиче-
ским заместителем в положении 4 и дихлоро-
метильной группой в положении 2. Проте-
монстрирована высокая эффективность
предлагаемого способа синтеза 2-(дихлор-
метил)пиразоло[1,5-*a*][1,3,5]триазинов с фу-
ран-2-ильным, тиєн-2-ильным и пиридин-3-
ильным заместителями.

Ключевые слова: *N*-(2,2-Дихлор-1-
цианоэтеніл)карбоксамид, 1*H*-піразол-5-
амин, піразоло-[1,5-*a*][1,3,5]триазин.

REFERENCES

1. Dolzhenko A.V., Dolzhenko A.V., Chui W.-K. Pyrazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazines (5-*aza*-9-*deaza*-purines): synthesis and biological activity. *Heterocycles*. 2008. 75 (7): 1575.
2. Li Y.W., Fitzgerald L., Wong H., Lelas S., Zhang G., Lindner M.D., Wallace T., McElroy J., Lodge N.J., Gilligan P., Zaczek R. The pharmacology of DMP696 and DMP904, non-peptidergic CRF1 receptor antagonists. *CNS Drug Review*. 2005. 11 (1): 21.
3. Lubbers T., Angehrn P., Gmunder H., Herzig S., Kulhanek J. Design, synthesis, and structure-activity relationship studies of ATP analogues as DNA gyrase inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2000. 10 (8): 821.
4. Robins R. K., Revankar G. R., O'Brien D. E., Springer R. H., Novinson T., Albert A., Senga K., Miller J. P., Streeter D. G. Purine analog inhibitors of xanthine oxidase – structure activity relationships and proposed binding of the molybdenum

- cofactor. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 1985. **22** (3): 601.
5. Shaabani A., Nazeri M.T., Afshari R. 5-Amino-pyrazoles: potent reagents in organic and medicinal synthesis. *Molecular Diversity*. 2018. **22** (1): 1.
6. Matsumura K., Saraie T., Hashimoto N. $\beta\beta$ -Dichloro- α -aminoacrylonitrile. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1972. **1** (12): 705.
7. Velihina Ye.S., Pil'o S.G., Zyabrev V.S., Brovarets V.S. Synthesis and antiviral activity of 2-(dichloromethyl)pyrazolo[1,5-a][1,3,5]-triazines. *Dopovidi Nacional'noi akademii nauk Ukrainy*. 2019. (7): 75.
8. Demidchuk B.A., Brovarets V.S., Chernega A.N., Howard J.A.K., Vasilenko A.N., Turov A.V., Drach B.S. Reaction of 1-Aryl-1,3,4,4-tetrachloro-2-azabuta-1,3-dienes with amino-azoles. *Russian Journal of General Chemistry (Engl. Transl.)*. 2007. **77** (3): 474.
9. Velihina Velihina, Y. S., Zyabrev, V. S., Moskvina, V. S., Shablykina, O. V., & Brovarets, V. S. 2-(Dichloromethyl)pyrazolo [1, 5-a][1, 3, 5] triazines: synthesis and anticancer activity. *Biopolymers and Cell*. 2020. **36**(1): 60-73.
10. Drach B.S., Sviridov E.P., Lavrenyk T.Y. Reaction of α -acylamino- β,β -dichloroacrylo-nitriles with primary amines. *Journal of Organic Chemistry USSR (Engl. Transl.)*. 1974. **10** (6): 1278.
11. Drach B.S., Sviridov E.P., Kisilenko A.A., Kirsanov A.V. Interaction of secondary amines with *N*-acyl-2,2-dichlorovinylamines and *N*-acyl-1-cyano-2,2-dichlorovinylamines. *Journal of organic chemistry of the USSR: transl. from Russian*. 1973. **9** (9): 1842.
12. Pianka M., Edwards J.D., Smith C.B. Studies in fungitoxicity. V.—Fungicidal activity of certain dithiocarbamates. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1966. **17** (9): 407.
13. Meyer A.E. Chloral nicotinamide and method for preparing the same. *US2721203*. 1953.

Надійшла 08.12.2019