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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 3
Том 88 / Vol. 88
2022
https://ucj.org.ua

UKRAINIAN CHEMISTRY JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

С. І. Орисик, В. І. Пехньо, В. В. Орисик, Ю. Л. Зборовський, П. В. Боровик, М. В. Вовк
ФУНДАМЕНТАЛЬНІ АСПЕКТИ КООРДИНАЦІЙНОЇ ХІМІЇ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ІЗ ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ (ЧАСТИНА 2) 3

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественська, О. В. Пальчик, К. О. Куделко, Т. В. Яценко, Л. М. Пономарьова
НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТУ, МОДИФІКОВАНИЙ ГІДРАТОВАНИМ ОКСИДОМ ЗАЛІЗА (III) ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ 28

Ю. К. Пірський, Ф. Д. Манілевич, А. В. Куций
ЗАКОНОМІРНОСТІ ГЕНЕРУВАННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ ГІДРОЛІЗУ БОРОГІДРИДУ НАТРІЮ НА ІММОБІЛІЗОВАНИХ ПЛАТИНОВИХ КАТАЛІЗАТОРАХ. 40

К. Д. Першина
ЩО ТАКЕ НЕГАТИВНА ЕНТРОПІЯ І ЯК ВОНА ВПЛИВАЄ НА СТІЙКІСТЬ РЕГІОНІВ ПІД ЧАС ВІЙНИ. 48

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

S.I. Orysyk, V.I. Pekhnyo, V.V. Orysyk, Yu.L. Zborovskii, P.V. Borovyk, M.V. Vovk
FUNDAMENTAL ASPECTS OF COORDINATION CHEMISTRY OF TRANSITION METALS WITH FUNCTIONALLY SUBSTITUTED THIOAMIDES (PART 2) 3

PHYSICAL CHEMISTRY

Yu.S. Dzyazko, L.M. Rozhdestvenka, O.V. Palchik K.O. Kudelko, T.V. Yatsenko, L.M. Ponomareva
ZEOLITE-BASED NANOCOMPOSITE MODIFIED WITH HYDRATED IRON OXIDE (III) FOR REMOVAL OF HEAVY METALS 28

Yu.K. Pirskyy, F.D. Manilevich, A.V. Kutsyi
REGULARITIES OF HYDROGEN GENERATION BY HYDROLYSIS OF SODIUM BOROHYDRIDE ON IMMOBILIZED PLATINUM CATALYSTS. 40

K.D. Pershina
WHAT IS NEGATIVE ENTROPY AND HOW DOES IT AFFECT THE SUSTAINABILITY OF REGIONS DURING THE WARFARE. 48

УДК 546.9+546.4+546.55/59+546.02+547.7+547.8 doi: 10.33609/2708-129X.88.03.2022.3-27

ФУНДАМЕНТАЛЬНІ АСПЕКТИ КООРДИНАЦІЙНОЇ ХІМІЇ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ІЗ ФУНКЦІОНАЛЬНО ЗАМІЩЕНИМИ ТІОАМІДАМИ (ЧАСТИНА 2)

С. І. Орисик[1*], В. І. Пехньо[1], В. В. Орисик[2], Ю. Л. Зборовський[2], П. В. Боровик[1], М. В. Вовк[2]

[1] Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
[2] Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ 02660, Україна
**e-mail: s.oryslend@gmail.com*

Анотація. У другій частині аналітичного огляду на основі результатів спільних досліджень, виконаних у відділі хімії комплексних сполук Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України та відділі хімії функціональних гетероциклічних систем Інституту органічної хімії НАН України, проаналізовано вплив полідентатних та N-алілзаміщених тіамідів на перебіг реакцій комплексоутворення з іонами платинових металів та Ag(I). Також продемонстровано потенціал отриманих координаційних сполук для їхнього застосування в медичній та аналітичній хімії.

Ключові слова: конкурентна координація, природа хімічного зв'язку, таутомерія тіамідів, змішанолігандні комплекси, 3D-полімери, аналітичні форми, іонні асоціати, екстракція, фотометрія, протипухлинна активність.

ВСТУП. У другій частині аналітичного огляду розглянуто вплив замісників у молекулах бі- та полідентатних тіоамідів, а також природи ряду платинових металів (Ru(III), Rh(III), Pd(II), Pt(II)) і Ag(I) на перебіг реакцій комплексоутворення, що важливо для розуміння протікання керованих та некерованих реакцій комплексоутворення і розроблення функціонально-орієнтованого синтезу різнотипних комплексів, перспективних для практичного застосування в аналітичній хімії (для визначення, вилучення та розділення платинових металів), а також як перспективних субстратів із протипухлинною та антиметастатичною активністю.

Комплекси платинових металів із полідентатними заміщеними тіоамідами

Полідентатний 2-(5,6-диметил-4-оксо-3,4-дигідротієно[2,3-*d*]піримідин-2-іл)-*N*-фенілгідразинкарботіоамід $\mathbf{H_2L^5}$ (рис. 1) «збагачено» додатковими донорними атомами тієнопіримідинового ядра, які разом із карботіоамідною групою можуть брати участь у донорно-акцепторній взаємодії з іонами металів. Дослідження комплексоутворення іонів Pd^{2+} із $\mathbf{H_2L^5}$ показало,

що в розчині ДМФА тіоамід $\mathbf{H_2L^5}$ прогнозовано переходить у тіольну таутомерну форму. При цьому відбувається міграція подвійного зв'язку поза межі тієнопіримідинового циклу з переносом протона з N^2 на N^3 і формуванням спряженої системи зв'язку -C=N–N=C-, що наділяє молекулу планарною геометрією з середнім відхиленням від абсолютної пласкої конфігурації (АПК) 0.0342 Å [1]. Завдяки цьому цей карботіоамід стає конформаційно «нерухливим» (негнучким) до утворення п'яти- або шестичленних металоциклів, а донорні атоми тієнопіримідинового гетероциклу можуть брати участь у формуванні координаційних зв'язків при умові їхньої місткової координації, що, зазвичай, сприяє утворенню поліядерних структур. Своєю чергою, великі молекулярні маси поліядерних або полімерних сполук сприяють зменшенню їхньої розчинності, що негативно впливає на дослідження спектральних та фізико-хімічних характеристик комплексів. Тому для синтезу КС **1**, **2** використано дихлоро*біс*-трифенілфосфін паладію (рис. 1), в якому «об'ємні» трифенілфосфінові ліганди стерично перешкоджають полінуклеації.

Як наслідок, має місце утворення мономерного різнолігандного комплексу **1** із формуванням п'ятичленного металоциклу та N,S-бідентатною координацією $\mathbf{H_2L^5}$ тіосемикарбазонатного угрупування. Цю координаційну сполуку отримано в двох поліморфних модифікаціях: моноклінній (голчасті кристали світло-рожевого кольору) та більш стабільній триклінній (призми рубіново-червоного кольору), в яку з часом переходить моноклінна [1].

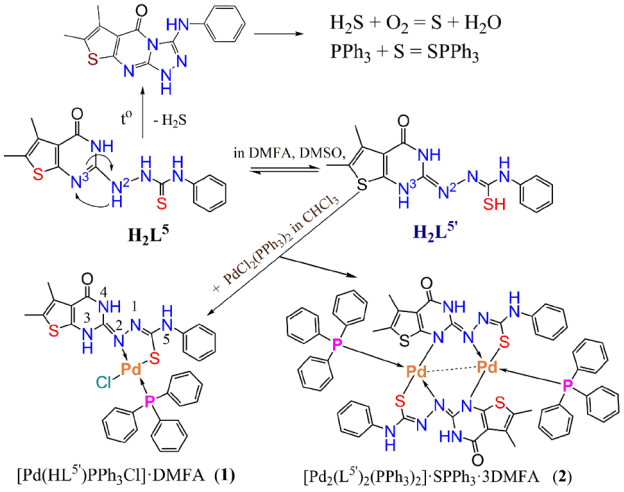


Рис. 1. Схема синтезу КС Pd(II) з $\mathbf{H_2L^5}$ та утворення $Ph_3P(S)$

Fig. 1. Scheme of synthesis of Pd(II) complexes with H_2L^5 and formation of $Ph_3P(S)$.

За довготривалої кристалізації зазначеного комплексу з доступом повітря відбувається часткове окиснення трифенілфосфіну та тіоаміду киснем повітря з утворенням побічного продукту трифенілфосфінсульфіду (рис. 1). У результаті відбувається формування темно-червоних ромбічних кристалів біядерного комплексу **2** із співкристалізованими молекулами розчинника та трифенілфосфінсульфіду. Останній утворюється в результаті внутрішньомолекулярного формування триазольного циклу та елімінування гідроген сульфіду [2], який в аеробних умовах реакції перетворюється в елементну сірку, яка легко приєднується до трифенілфосфіну. [3]. Хоча димер **2** утворюється з виходом ~5% як домішка до основного продукту, тривалий час перебігу реакції робить можливим надійне виділення його в індивідуальному стані. Міжатомна відстань Pd^1-Pd^2 3.2324(3) Å є меншою за суму Ван-дер-Ваальсових радіусів Pd^{2+} (~3.26 Å), що вказує

на димерну структуру цього комплексу [4]. На відміну від КС **1**, місткова координація атомів нітрогену гетерокільця в КС **2** зумовлює викривлення конформації ліганду з утворенням торсійних кутів $N^1/N^2/C^2/N^3$ 163.3(2)° та $N^6/N^7/C^{17}/N^8$ 161.5(2)°, що, своєю чергою, впливає на утворення конформації конверта п'ятичленних металоциклів із формуванням двогранних кутів 27.66(14)° і 27.73(14)° між площинами $S^1/Pd^1/N^2$, $S^1/C^1/N^1/N^2$ і $S^3/Pd^2/N^7$, $S^3/C^{16}/N^6/N^7$. Таким чином, екзопереміщення подвійного зв'язку в тієнопіримідиновому циклі впливає на планарність молекули тіоаміду, яка, своєю чергою, сприяє лише бідентатній координації полідентатного ліганду.

2-(2-Гідроксибензоїл)-N-метил-гідразинкарботіоамід $\mathbf{H_3L^6}$ (рис. 2) належить до перспективних N,S,O-донорних лігандів, які здатні формувати моно-, бі- або поліядерні координаційні сполуки з різним способом їхньої координації. Для нього характерна амідо-імідольна та/або тіон-тіольна таутомерія (рис. 2), що зумовлює можливість його взаємодії з іонами металів у ролі одно-, дво- або триосновної кислоти.

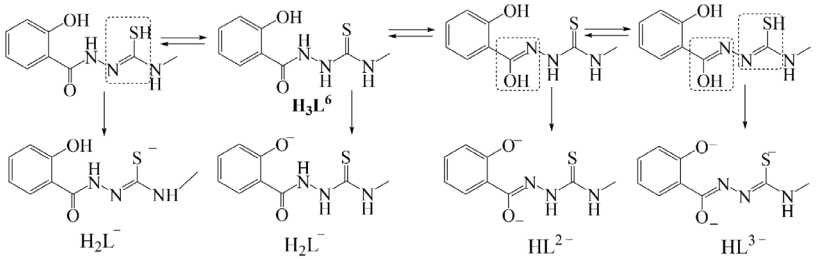


Рис. 2. Таутомерні форми тіоаміду H_3L^6

Fig. 2. Tautomeric forms of thioamide H_3L^6.

Окрім цього, наявність функціональних груп C=S, C=O, NH, OH створює можливість його конкурентної координації до іонів 3d-, 4d-металів. Нами в ролі комплексоутворювачів було використано іони Rh^{3+}, Pd^{2+} та Pt^{2+}, які відрізняються електронною будовою та координаційною ємністю і можуть формувати різнотипні комплекси, координуючи ліганди як «м'якими» атомами сульфуру та нітрогену, так і більш «жорсткими» атомами оксигену, що, зокрема, є характерним для Rh^{3+}.

У реакції $\mathbf{H_3L^6}$ із $RhCl_3$ при pH=3 та співвідношенні реагентів M:L=1:2 отримано комплекс **3** катіонного характеру (рис. 3) [5], що містить п'яти- і шестичленні хелатні металоцикли за рахунок тридентатної координації тіонної таутомерної форми тіоаміду донорними атомами функціональних груп C=S, NH та монодепротонованої OH. У таких самих умовах $K_2[PtCl_4]$ та $PdCl_2$ утворюють комплекси **4**, **5** молекулярного типу, що містять дві молекули ліганду, одна з яких координована до іона металу O,N,S-тридентатно хелатним способом, а друга – монодентатно, тільки атомом сульфуру карботіоамідної групи, аналогічно комплексам на основі тіоамідів H_2L^1, H_2L^2, описаних у першій частині аналітичного огляду. При цьому конкуруюча функціональна група (C=O) не бере участі в донорно-акцепторній взаємодії з іонами металів, що пов'язано зі стерично більш вигідним розташуванням інших функціональних груп. Окрім того, в кислому середовищі акцепторна група C=O може бути

елімінована протонами із середовища синтезу, що також не дозволяє їй брати участь у координації до центрального атома металу.

Очікувано, що зміна природи розчинника (застосування хлороформу, в якому домінує тіольна таутомерна форма тіамідів, як описано в першій частині аналітичного огляду), приводить до взаємодії $\mathbf{H_3L^6}$ з $PdCl_2(PPh_3)_2$ в ролі двоосновної кислоти. Як наслідок, у співвідношенні M:L=1:1 утворюється різнолігандний комплекс **6** із координацією тіольної таутомерної форми $\mathbf{H_3L^6}$ та молекули трифенілфосфіну вихідної солі металу (рис. 3) [5].

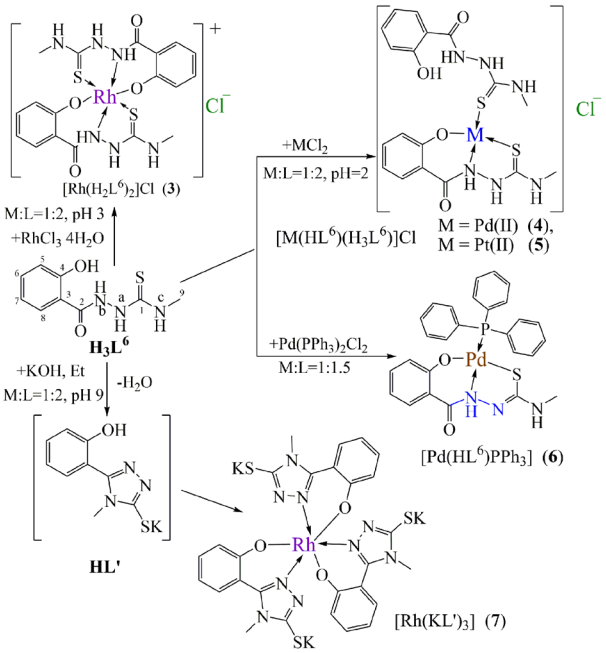


Рис. 3. Схема синтезу КС Rh(III), Pd(II) та Pt(II) на основі $\mathbf{H_3L^6}$

Fig. 3. Scheme of synthesis of Rh(III), Pd(II) and Pt(II) complexes based on $\mathbf{H_3L^6}$.

Реакція $\mathbf{H_3L^6}$ із $RhCl_3{\cdot}4H_2O$ при pH 9 призводить до утворення комплексу **7**, до складу якого входять три молекули S-калієвої солі 2-(5-меркапто-4-метил-4*H*-[1,2,4]триазол-3-іл)фенолу (HL'), який утворився в результаті циклізації в лужному середовищі, що узгоджується з літературними даними [6]. Таке утворення меркаптотриазольного циклу вже було описано в першій частині аналітичного огляду при взаємодії Cu(II) з *N*-аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіоамідом (H_2L^1). Однак, на відміну від попереднього випадку, така циклізація тіоаміду не промотується металом, про що свідчать результати, отримані в умовах, аналогічних синтезу КС **7** (без солі металу). У результаті такої реакції отримується 2-(5-меркапто-4-метил-4*H*-[1,2,4]триазол-3-іл)-фенол (**HL'**) (рис. 4*a*). Спектр ЯМР ^{1}H триазолу **HL'** є аналогічним КС **7,** за винятком сигналу SH меркаптогрупи, який в спектрі комплексу відсутній внаслідок утворення калієвої солі.

Окрім того, в спектрі **7** сигнали протонів ароматичного кільця зміщені в слабке поле та відсутній синглет OH групи. Таким чином, збільшення кількості донорних центрів у молекулі тіоаміду підвищує його дентатність та сприяє переходу в іншу таутомерну форму і розширює можливості внутрішньомолекулярного перегрупування в процесі комплексоутворення.

Спільною структурною одиницею для наступних полідентатних лігандів N-аліл-6-гідрокси-1,3-диметил-2,4-діоксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карботіоаміду ($\mathbf{H_2L^7}$), N-аліл-1,3-дициклогексил-6-гідрокси-2,4-діоксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карботіоаміду ($\mathbf{H_2L^8}$) та N-аліл-2-гідрокси-6-(оксоциклогекс-1-ен)карботіоаміду ($\mathbf{H_2L^9}$) (рис. 5) є алільний фрагмент, який за певних умов синтезу може брати участь як у внутрішньолігандній циклізації (про що вже йшлося в першій частині аналітичного

огляду), так і у формуванні координаційного зв'язку з «м'якими» кислотами Льюїса за типом «м'яка – м'яка» взаємодія, утворюючи π-комплекси [7, 8]. Тому вважали обґрунтованим дослідити взаємодію таких сполук з іонами Ru^{3+}, Rh^{3+} і Pd^{2+}, які здатні формувати π-координаційні зв'язки, однак відрізняються спорідненістю до донорних атомів, електронною будовою та координаційною ємністю.

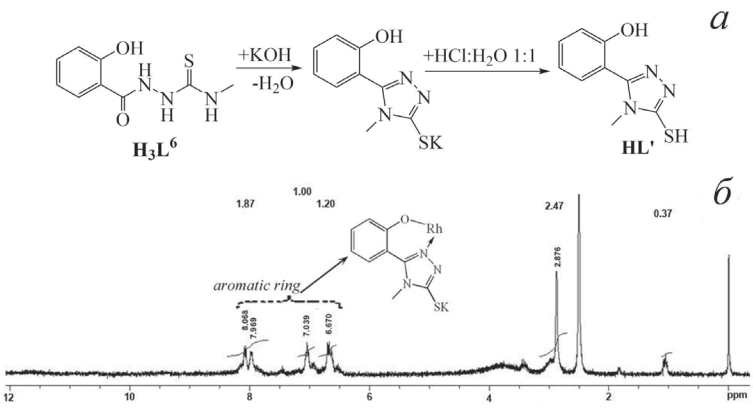


Рис. 4. Схема циклізації тіоаміду $\mathbf{H_3L^6}$ 10 %-м надлишком КОН (*а*) та спектр ЯМР ^{1}H КС **7** (*б*)

Fig. 4. Scheme of cyclization of thioamide $\mathbf{H_3L^6}$ under the action of 10% excess KOH (a) and NMR ^{1}H spectrum of complex 7 (b).

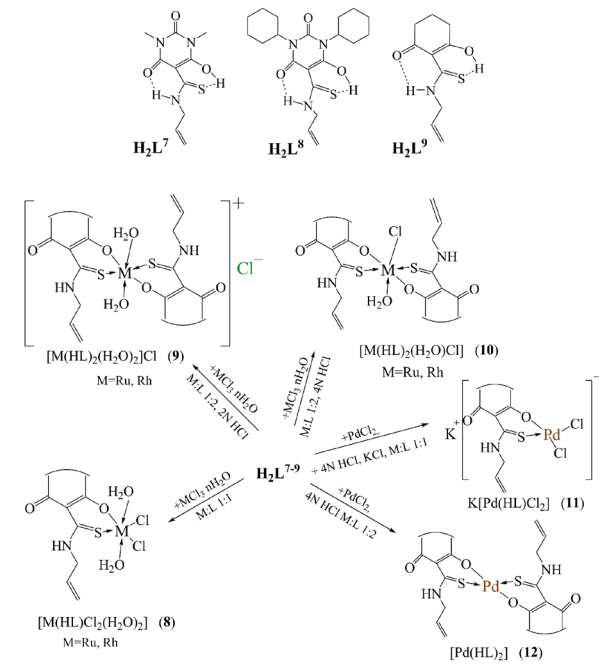


Рис. 5. Молекулярна будова N-алілзаміщених тіоамідів $H_2L^7 – H_2L^9$ та схема синтезу комплексів Ru(III), Rh(III) і Pd(II) на їхній основі

Fig. 5. Molecular structure of N-allyl-substituted thioamides H_2L^7 - H_2L^9 and scheme of synthesis of Ru(III), Rh(III) and Pd(II) complexes based on them.

Результати показали, що взаємодія хлоридів Ru(III) і Rh(III) з тіоамідами $\mathbf{H_2L^7}$ – $\mathbf{H_2L^9}$ при підкисленні розчинів 2н HCl (залежно від співвідношення вихідних компонентів) приводить до часткового або повного витіснення хлорид-аніонів вихідної солі металу з утворенням комплексів молекулярного (КС **8**) або катіонного (КС **9**) типу з октаедричною формою координаційного поліедра (MCl_2O_3S і MO_4S_2) та бідентатнохелатною координацією лігандів. Підкислення реакційного середовища 4н HCl забезпечує домінування в розчині відповідних хлороаквакомплексів Ru(III) і Rh(III) [9-12], реакція яких із $\mathbf{H_2L^7}$–$\mathbf{H_2L^9}$ приводить до формування сполук **10** із розташуванням аніона хлору у внутрішній координаційній сфері, про що свідчить наявність в ІЧ-спектрах таких комплексів смуг поглинання валентних коливань M-Cl при 315–330 см$^{-1}$ [13].

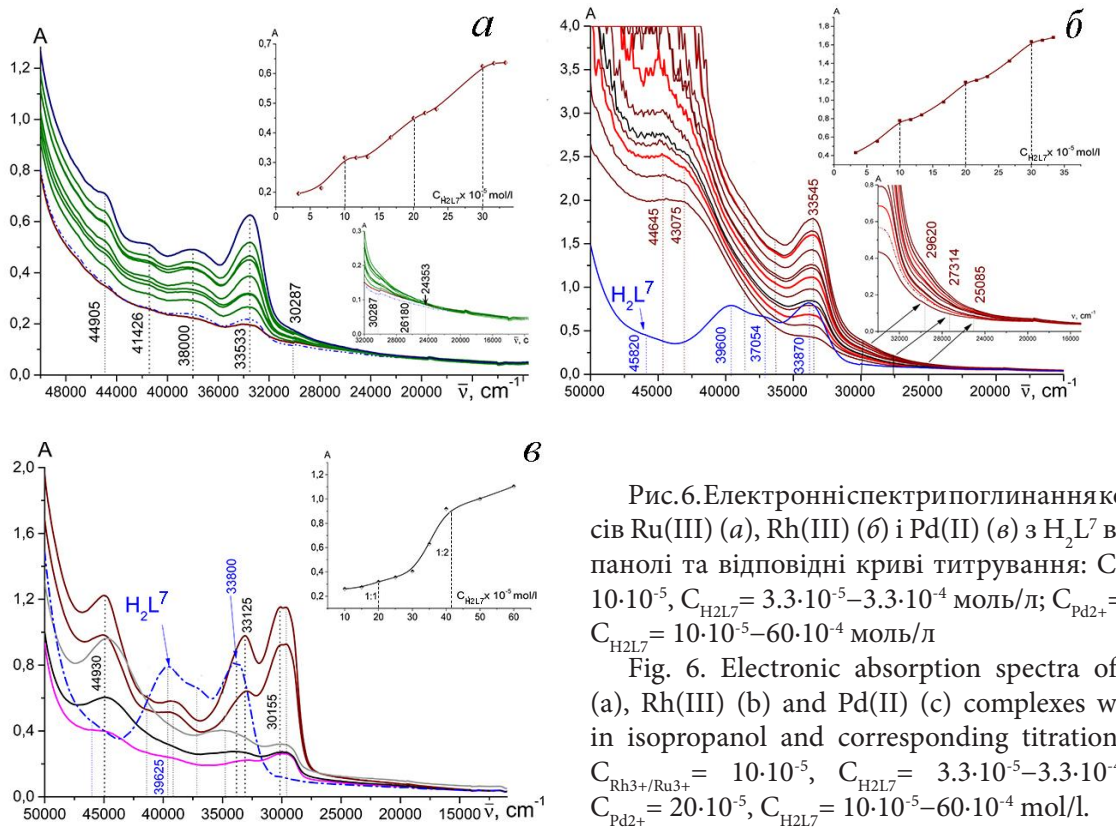


Рис. 6. Електронні спектри поглинання комплексів Ru(III) (*а*), Rh(III) (*б*) і Pd(II) (*в*) з H_2L^7 в ізопропанолі та відповідні криві титрування: $C_{Rh3+/Ru3+}$ = $10 \cdot 10^{-5}$, C_{H2L7} = $3.3 \cdot 10^{-5}$–$3.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; C_{Pd2+} = $20 \cdot 10^{-5}$, C_{H2L7} = $10 \cdot 10^{-5}$–$60 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Fig. 6. Electronic absorption spectra of Ru(III) (a), Rh(III) (b) and Pd(II) (c) complexes with H_2L^7 in isopropanol and corresponding titration curves: $C_{Rh3+/Ru3+}$ = $10 \cdot 10^{-5}$, C_{H2L7} = $3.3 \cdot 10^{-5}$–$3.3 \cdot 10^{-4}$ mol/l; C_{Pd2+} = $20 \cdot 10^{-5}$, C_{H2L7} = $10 \cdot 10^{-5}$–$60 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Еквімолярна взаємодія $PdCl_2$ з тіоамідами $\mathbf{H_2L^7}$–$\mathbf{H_2L^9}$ приводить до формування КС **11** аніонного типу з *цис*-розташуванням аніонів хлору в пласкоквадратному координаційному вузлі. Тому для їхнього виділення у твердому стані реакцію проводили за присутності надлишку KCl (еквівалентна кількість калієвої солі суттєво зменшувала вихід такого комплексу до 50 %). Очікувано, що взаємодія вихідних компонентів при співвідношенні Pd:$H_2L^{7\text{-}9}$ = 1:2 забезпечила утворення комплексів молекулярного типу (**12**) [13]. Слід зазначити, що комплекси катіонного і аніонного характеру за незначних концентрацій (10^{-4}-10^{-5} моль/л) є розчинними у воді та етанолі, тоді як сполуки молекулярного типу розчинні тільки в ДМСО та ДМФА.

Таким чином, реакція полідентатних тіоамідів $\mathbf{H_2L^7}$–$\mathbf{H_2L^9}$ у кислому або слабкокислому середовищі забезпечує лише їхню O,S-бідентатно-хелатну координацію до іонів металів у тіонній монодепротонованій формі. При цьому побічних процесів їхніх внутрішньолігандних перегрупувань не спостерігають. Встановлено, що алільний фрагмент не бере участі в утворенні координаційного зв'язку з іонами Ru(III), Rh(III) і Pd(II), що, ймовірно, пов'язано з наявністю в молекулах $\mathbf{H_2L^7}$–$\mathbf{H_2L^9}$ інших донорних нуклеофільних центрів (C=S та OH груп), розташованих у вигідному положенні для формування шестичленних хелатних металоциклів.

Не дивлячись на те, що в твердому стані виділено комплекси зі співвідношенням M:L = 1:1 та 1:2, в розчині є можливою їхня взаємодія і у співвідношенні 1:3. Вивчення комплексоутворення хлоридів металів із $\mathbf{H_2L^7}$–$\mathbf{H_2L^9}$ у водно-ізопропанольному розчині методом ізомолярних серій та електронних спектрів поглинання показало, що взаємодія проходить у співвідношенні компонентів M:L = 1:1, 1:2, 1:3 (у випадку іонів Ru^{3+}, Rh^{3+}) та 1:1, 1:2 у випадку іонів Pd^{2+} (рис. 6 *а-в*), що пов'язано з координаційною ємністю металів та здатністю їх формувати октаедричний (у разі іонів Ru^{3+}, Rh^{3+}) або плоскоквадратний (у разі іонів Pd^{2+}) координаційний вузол.

n,π-Хелатні комплекси Pd(II), Pt(II) і Ag(I) на основі N-алілзаміщених тіоамідів

Не дивлячись на те, що іони платинових металів належать до переважно «м'яких кислот» Льюїса, утворення π-координаційного зв'язку з алільним фрагментом відбувається тільки за умов, коли інші донорні атоми лігандів знаходяться у несприятливому геометричному розташуванні для формування комплексів. До таких сполук належать наступні *N*-аліл-заміщені тіосечовини: N-алілморфолін-4-карботіоамід (**HL[10]**), 1-аліл-3-*трет*-бутилтіосечовина (**HL[11]**) та 1-аліл-3-(2-гідроксиетил)-тіосечовина (**HL[12]**), в яких взаємне розміщення N,S-нуклеофільних центрів електронодонорної групи -NH-(C=S) до алільного фрагмента створює передумови для формування стійких 6-членних хелатних металоциклів із формуванням π-зв'язку.

Взаємодія їх з іонами $[PdCl_4]^{2-}$ і $[PtCl_4]^{2-}$ або $PdCl_2$ та двократним надлишком KBr або KI при співвідношенні M:L=1:1 приводить до утворення π-комплексів **45–47** складу $[M(HL^{10\text{-}12})X_2]\cdot nH_2O$ (де X = Cl^-, Br^-, I^-) (рис. 7) [7, 14, 15].

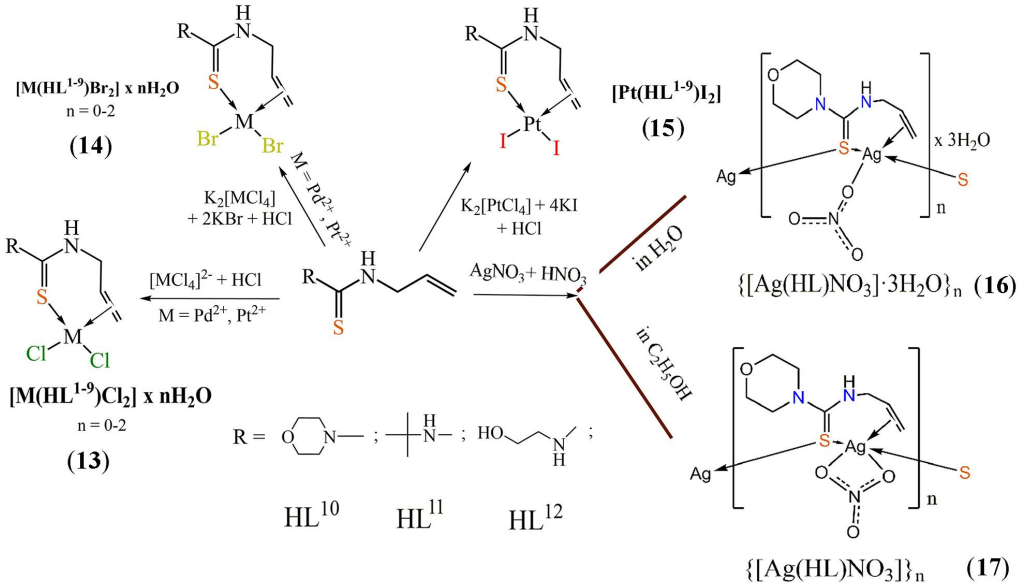


Рис. 7. Загальна схема синтезу n,π-хелатних комплексів Pd(II), Pt(II) і Ag(I) із заміщеними тіосечовинами HL^{10}-HL^{12}

Fig. 7. General scheme of synthesis of Pd(II), Pt(II) and Ag(I) n,π-chelate complexes with substituted thioureas HL^{10}-HL^{12}.

Згідно з ефектом «антисимбіозу в *транс*-впливі» Пірсона [16], утворення біслігандних комплексів із координацією лігандів «м'якими» атомами сульфуру та карбону у взаємній *транс*-позиції є менш вигідним, оскільки вони матимуть дестабілізуючий ефект один на одного при приєднанні до атомів металу («м'якої кислоти»). Як наслідок, це не дозволяє в подальшому заміщувати «жорсткі» іони хлору в оточенні металу на атоми інших молекул ліганду, і таким чином, не сприяє виділенню в твердому стані комплексів у співвідношенні M:L=1:2. Тому, незалежно від стехіометрії вихідних компонентів, реакція **HL**$^{10\text{-}12}$ з іонами платинових металів приводить до утворення комплексів тільки у співвідношенні M:L=1:1, що зумовлено сильним "*транс*-ефектом" алільного фрагменту.

За даними рентгеноструктурного аналізу було встановлено наступне: 1) у ряді хлоридних, бромідних та йодидних π-комплексів об'єм елементарної комірки збільшується зі збільшенням атомних радіусів галогену (табл. 1). Комплекси є ізоструктурними [15]; 2) всі досліджувані сполуки є моноядерними комплексами, в яких центральний атом металу знаходиться в пласко-квадратному оточенні атомів сульфуру S^1 тіоамідного угрупування, $C^1{=}C^2$ алільного фрагмента та двох галогенідних аніонів X^1, X^2 (рис. 8);

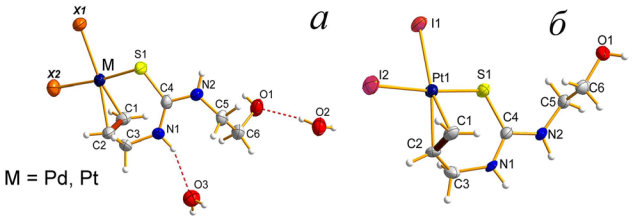


Рис. 8. Молекулярна структура комплексів **13, 14** (*а*), **15** (*в*) на основі **HL**^{12}

Fig. 8. Molecular structure of π-complexes **13, 14** (*a*), **15** (*b*) based on **HL**^{12}

Таблиця 1.
Основні характеристики РСА n,π-хелатних комплексів Pd(II) і Pt(II) на основі HL^{12}

Table 1.
The main characteristics of X-ray diffraction of Pd(II) and Pt(II) n,π-chelate complexes based on HL^{12}.

Зв'язок	Довжини зв'язків , Å		
	$Pd(HL^{12})Cl_2$ / $Pt(HL^{12})Cl_2$	$Pd(HL^{12})Br_2$ / $Pt(HL^{12})Br_2$	$Pt(HL^{12})I_2$
M–*X*1	2.3452(7) / 2.3436(11)	2.4641(3) / 2.4576(11)	2.6240(6)
M–*X*2	2.3317(6) / 2.3318(12)	2.4564(3) / 2.4493(13)	2.6173(7)
M–S	2.2779(6) / 2.2799(12)	2.2864(6) / 2.278(2)	2.297(2)
M–C1	2.169(2) / 2.132(4)	2.1752(18) / 2.135(8)	2.148(9)
M–C2	2.163(2) / 2.129(4)	2.1783(18) / 2.132(7)	2.154(8)
C4–S	1.736(2) / 1.740(4)	1.7298(19) / 1.725(7)	1.715(8)
C1–C2	1.369(4) / 1.397(6)	1.365(3) / 1.415(11)	1.380(13)
об'єм комірки, *V* (Å^3)	605.42(16) / 610.1(2)	640.81(7) / 641.1(4)	1237.72(4)

3) довжина зв'язку C^4–S^1 вказує на координацію ліганду в тіонній таутомерній формі. Зв'язки M–X^1, M-X^2 є еквівалентними (табл. 1) [14, 15].

Дослідження комплексоутворення Pd(II) і Pt(II) з **HL**$^{10\text{-}12}$ у розчині етанолу та аналіз залежності оптичної густини від концентрації ліганду (рис. 9) показало, що криві мають слабко виражені перегини при співвідношенні компонентів M:L = 1:1, 1:2 та 1:3, що свідчить про можливу координацію лігандів у розчині як хетатним, так і нехелатним способом тільки через атоми сульфуру карботіоамідної групи [14, 15].

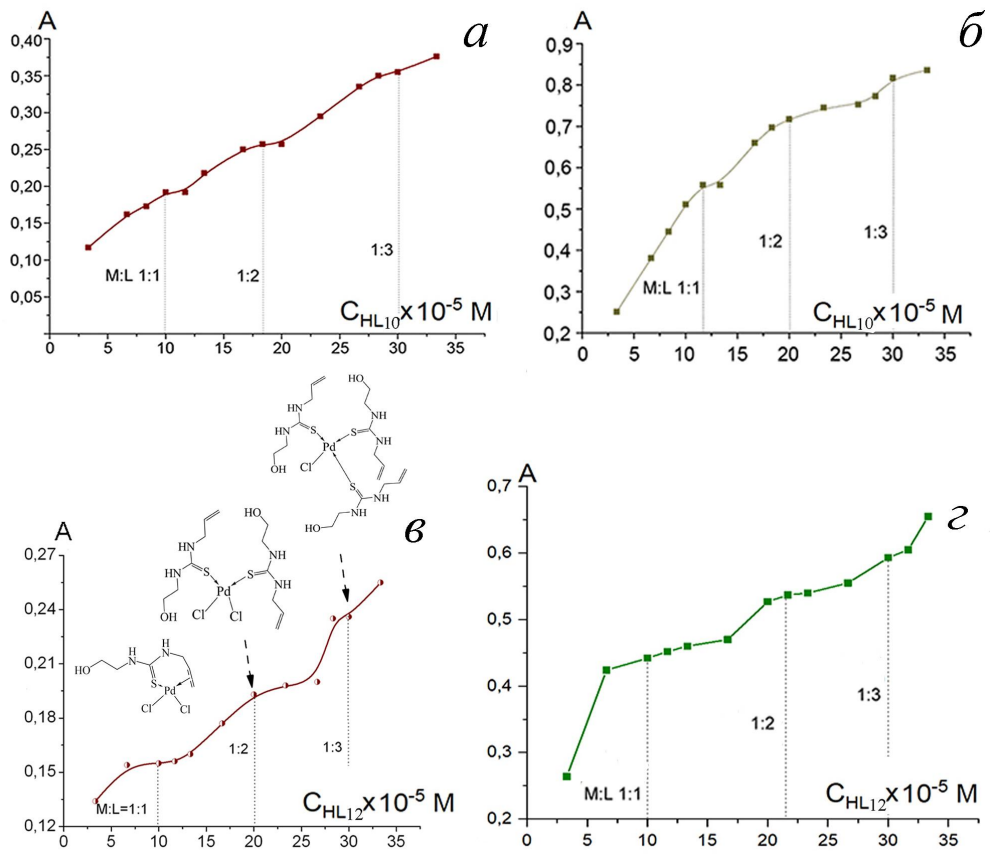


Рис. 9. Криві титрування КС $Pd(HL^{10,12})Cl_2$ (*а, в*) $Pt(HL^{10,12})Cl_2$ (*б, г*): ($C_{Pd2+/Pt2+}$ = const = $10 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{HL10,12} = 1.6 \cdot 10^{-5}$–$33.3 \cdot 10^{-5}$ M)

Fig. 9. Titration curves for complexes $Pd(HL^{10,12})Cl_2$ (*a, c*) $Pt(HL^{10,12})Cl_2$ (*b, d*): ($C_{Pd2+/Pt2+}$ = const = $10 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{HL10,12} = 1.6 \cdot 10^{-5}$–$33.3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l).

Аналіз спектрів ЯМР ^1H усіх отриманих n,π-хелатних комплексів Pd(II) і Pt(II) показав, що найбільш чутливими до комплексоутворення є сигнали протонів NH груп, які зазнають суттєвого зсуву в слабке поле, та протонів алільного фрагмента, які значно зсуваються переважно у сильне поле (рис. 10). Найбільш характерним є розщеплення протонних сигналів C^3H_2 групи алільного фрагмента на два дублети з однаковою константою спін-спінової взаємодії (J = 17.6–18.0 Гц) та інтегральними інтенсивностями кожного величиною в один протон, внаслідок їхньої нееквівалентності за рахунок замикання хелатного металоциклу (в якому вони займають аксіальне та екваторіальне положення), що робить цей метод дуже зручним для дослідження будови подібних сполук [7, 15].

Всі комплекси показали достатньо високу стійкість у ДМСО щонайменше впродовж трьох місяців, що дає можливість використовувати цей розчинник для біологічних досліджень.

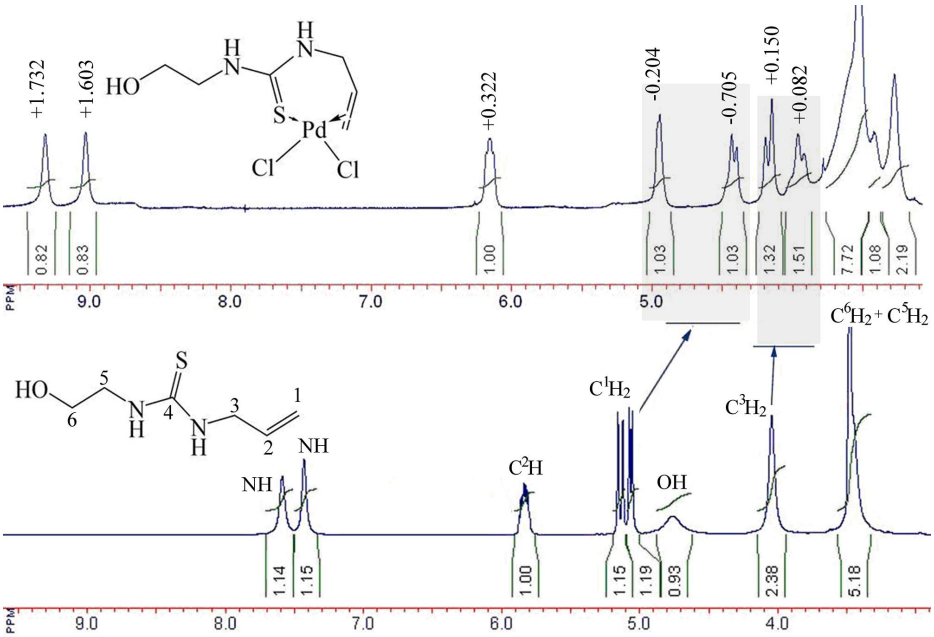


Рис. 10. Спектри ЯМР ^{1}H тіосечовини HL[12] та комплексу Pd(II) **13**
Fig. 10. ^{1}H NMR spectra of thiourea HL[12] and complex Pd(II) **13**.

За аналогією з Pd(II) та Pt(II), іони аргентуму також належать до м'яких кислот Льюїса та можуть формувати π-комплекси. Однак, на відміну від платинових металів, схильність Ag(I) до полінуклеації призводить до утворення полімерних π-комплексів **16**, **17** (рис. 7) [8]. Дані рентгеноструктурного аналізу показали, що вони є 1D-координаційними полімерами зі сформованими полімерними ланцюгами –Ag–S–Ag–. Відмінністю між ними є спосіб координації нітрат-аніонів та кількість молекул кристалізаційної води і, як наслідок, різна щільність упаковки молекул, що залежало від умов синтезу даних сполук. Оскільки солі арґентуму здатні відновлюватися до металу, реакцію проводили у водних (КС **16**) або етанольних розчинах (КС **17**), підкислених 4н HNO_3. У середовищі води формується полімерна КС **16** з монодентатною координацією нітрат-аніона та трьома молекулами кристалізаційної води, а в середовищі етанолу кристалізується полімерна КС **17** без кристалізаційних молекул води та бідентатною координацією нітрат-аніона.

Порівняння MALDI мас-спектрів обох сполук показало, що вони суттєво відрізняються. Для водного комплексу (**16**) характерною є інтенсивна фрагментація, що вказує на його миттєвий розпад в умовах мас-спектрометричного експерименту на менші іони. Натомість, для безводного комплексу (**17**) зі значно більш щільним упакуванням молекул за рахунок бідентатної координації NO_3-аніонів та відсутності води, характерними є піки з масами, що значно перевищують молекулярний іон (патерни в діапазоні 374.90–704.52 m/z). Це може свідчити про можливе утворення димерів або біядерних сполук в умовах експерименту мас-спектрів (рис. 11).

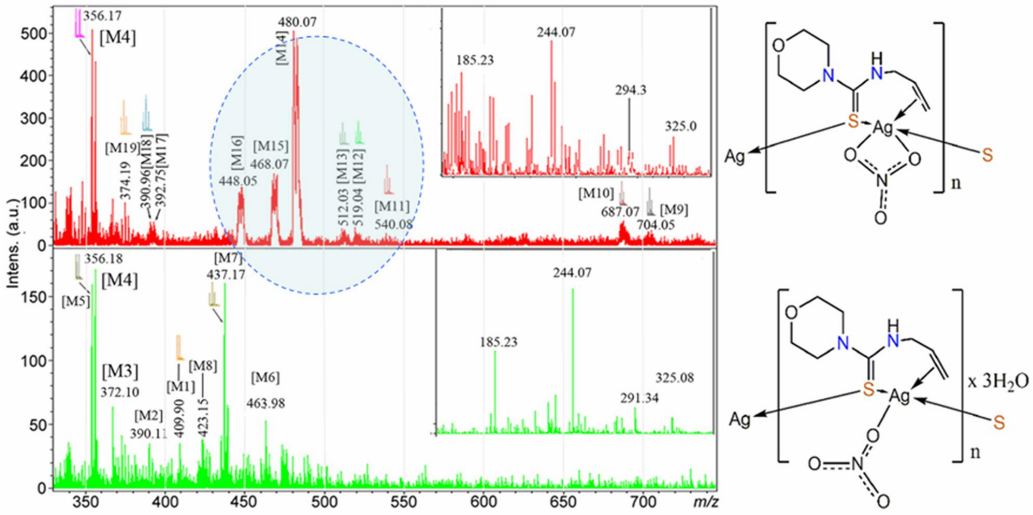


Рис. 11. MALDI мас-спектри КС Ag(I) з HL^{10}
Fig. 11. MALDI mass spectra of Ag(I) complexes with HL^{10}.

При розчиненні в ДМСО π-комплекси Ag(I) виявилися нестабільними. На відміну від n,π-комплексів Pd(II) і Pt(II), спектри ЯМР ^{1}H КС **16**, **17** містять майже незмінені за формою мультиплети алільного фрагмента, які зазнали незначного слабкопольного зсуву відносно вільного ліганду. Це вказує на відсутність π-зв'язку Ag←(C^1-C^2) при розчиненні комплексу в ДМСО. Суттєвого зсуву зазнає лише синглет NH карботіоамідного угруповання, що свідчить про наявність зв'язку Ag←S (рис. 12) [8].

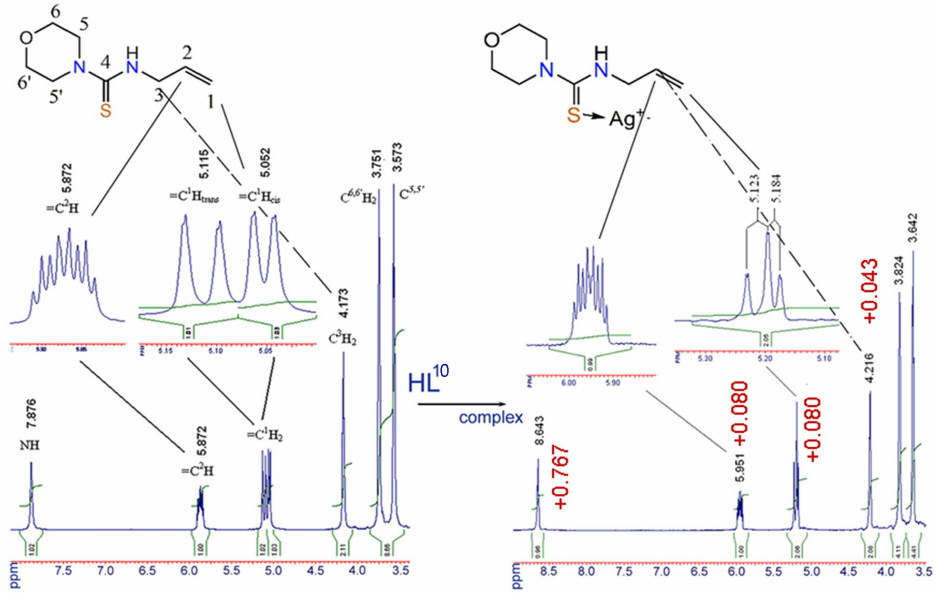


Рис. 12. Спектри ЯМР ^{1}H **HL^{10}** (*а*) та комплексу **17** (*б*) в ДМСО-d_6
Fig. 12. ^{1}H NMR spectra of **HL^{10}** (*a*) and complex **17** in DMSO-d_6.

Не дивлячись на їхню нестійкість у ДМСО, такі сполуки Ag(I) є нерозчинними у воді. Тому їх можна застосовувати для розроблення на їхній основі антибактеріальних мембран для біофільтрувальних процесів.

В ІЧ-спектрах π-комплексів найбільш інформативною є високочастотна область. Спільною рисою для усіх π-кооординаційних сполук є високочастотне зміщення ряду смуг коливань ν(NH), $\nu_{as}(CH)_{allyl}$, $\nu_{s}(CH)_{allyl}$ і δ(NH) на Δν= +(40–100 $см^{-1}$) та зменшення частоти ν(C=S) на Δν= -(20–25) $см^{-1}$ порівняно з вихідними лігандами [8, 14, 15]. Така їхня особливість є характерною саме для утворення π-кооординаційних зв'язків, оскільки у випадку формування звичайних металоциклів відбувається низькочастотне зміщення коливань зазначених функціональних груп атомів.

N,π-хелатні комплекси Pd(II), Pt(II) як ефективні протипухлинні агенти

Причиною розширення спектру галогенів у координаційній сфері іонів Pd(II) і Pt(II) (X = Cl^-, Br^-, I^-) є міркування про те, що це може суттєво вплинути на лабільність комплексів та швидкість їхньої взаємодії з ДНК, а отже, і на біологічну активність у цілому.

Із літературних джерел відомо, що π-комплекси платинових металів знайшли своє використання в препаративній органічній хімії в ролі металокомплексних каталізаторів гідрування, ізомеризації, окиснення та полімеризації олефінів [17], у реакціях Сузукі – Міяра [18, 19], Хека [20] та ін. Проте біологічна активність їх майже не досліджена. Лише в роботі [21] показано можливість використання n,π-хелатного комплексу Pt^{2+} з антраценовмісними лігандами (*E*-2-[1-(9-антрил)-3-оксо-3-проп-2-енілпіридином] та *E*-1-(9-антрил)-3-(2-піридил)-2-пропеноном) як потенційного цитотоксичного препарату. Цей факт створює вагомі передумови для розгляду їх як практично нових об'єктів дослідження в цьому напрямку. За будовою координаційного поліедра такі сполуки подібні до цисплатину, а тому і механізм їхньої дії, як показали дані низки наших робіт [7, 14, 15, 22, 23], є подібним, що стало підґрунтям для передбачення їхньої ефективної протипухлинної активності.

Об'єктами дослідження стали π-комплекси складу $[Pd(HL^{10})Cl_2]$ (**I**), $[Pt(HL^{10})Cl_2]$ (**II**), $[Pd(HL^{11})Cl_2]$ (**III**) $[Pt(HL^{11})Cl_2]$ (**IV**), в яких змінною була природа металу та природа органічного ліганду, а також комплекси $[Pd(HL^{12})Cl_2]$ (**V**), $[Pt(HL^{12})Cl_2]$ (**VI**), $[Pd(HL^{12})Br_2]$ (**VII**) $[Pt(HL^{12})Br_2]$ (**VIII**) та $[Pt(HL^{12})I_2]$ (**IX**), в яких змінною була природа металу та природа галогенід-аніона в координаційному оточенні металу, а тіосечовина HL^{12} як органічний ліганд-носій залишалася незмінною. На відміну від цисплатину, ці тіосечовини координовані до іонів Pd^{2+} і Pt^{2+} ще «м'якшими» донорними атомами з високим *транс*-впливом (за класифікацією Пірсона). Як наслідок, спорідненість досліджуваних комплексів до «м'яких» атомів сірки інших речовин може знизитися, що сприятиме запобіганню зв'язування даних -комплексів з тіоловмісними сполуками, які присутні в цитоплазмі крові (наприклад, глутатіон, цистеїн) та дозволить їм досягти ДНК – основної фармацевтичної мішені (рис. 13). Окрім цього, тіосечовини HL^{10}, HL^{12} у своїй структурі містять інші донорні групи (атоми оксигену морфолінового кільця або етанольного

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2022

угруповання) у вигідному положенні для інтеркаляції до молекул ДНК, що мало б забезпечувати утворення з ними аддуктів. Це може зменшити розпізнавання таких аддуктів за допомогою систем репарації ДНК та уникнути перехресної резистентності з існуючими платиновими препаратами.

Дослідження протипухлинної активності сполук проводили спільно зі співробітниками навчально-наукового центру «Інститут біології та медицини» КНУ ім. Тараса Шевченка під керівництвом д. б. н., професора Гарманчук Л. В., Інституту молекулярної біології і генетики НАН України під керівництвом к. х. н., ст. н. с. Пальчиковської Л. Г., Інституту еволюційної екології НАН України (д. б. н., ст. н. с. Ліханов А. Ф.) та Дослідницького інституту дитячого раку Greehey при Техаському Університеті охорони здоров'я в Сан-Антоніо (штат Техас, США) (к. б. н. Ковальський Д. Б.).

Отримані результати показали, що комплекси **I-IV** є ефективними протипухлинними агентами за впливом на мікросфероїди молочної залози MCF-7, клітини лінії Hela та карциноми легені Льюїс.

Аденокарциному молочної залози MCF-7 відносять до найбільш ефективних моделей для дослідження дії нових речовин на їхню агрегацію, адгезію і т. і. Разом із тим, фермент гама-глутамінтранспептидаза (ГГТ), відіграє провідну роль у метаболізмі антиоксиданта глутатіону, що забезпечує детоксикацію, захист від активних форм кисню та попереджає оксидативний стрес клітин. При застосуванні певних хіміопрепаратів відбувається індукція цього ензиму, внаслідок чого утворюються неактивні комплекси з глутатіоном та його похідними і виникає медикаментозна резистентність.

Експериментальні дані показали, що порівняно з *цис*платином, π-координаційні сполуки Pd(II), Pt(II) не стимулювали активність ГГТ, завдяки чому можна припустити, що вони не викликатимуть медикаментозної резистентності (рис. 14 *б*).

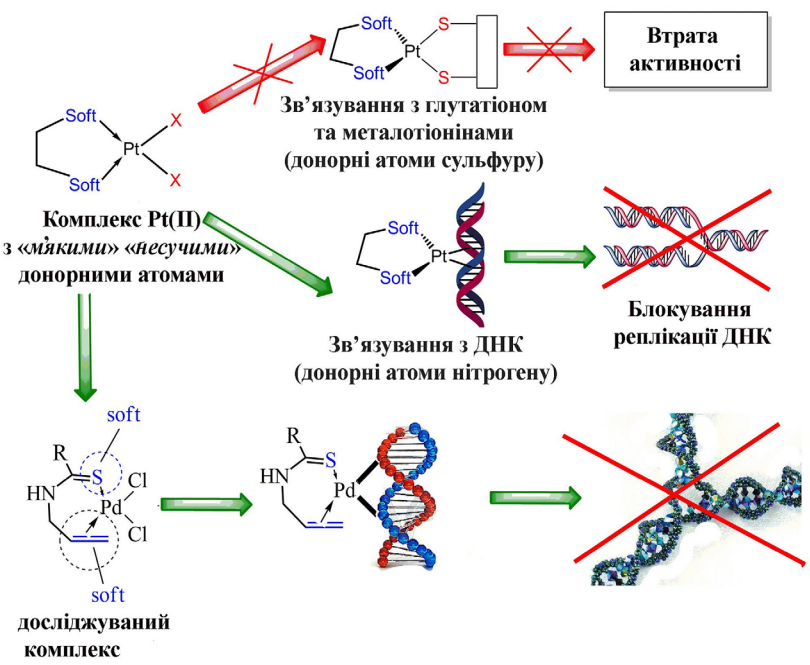


Рис. 13. Схема ефекту "антисимбіозу у *транс*-впливі" Пірсона

Fig. 13. Pearson's scheme of "antisymbiosis in trans-influence" effect.

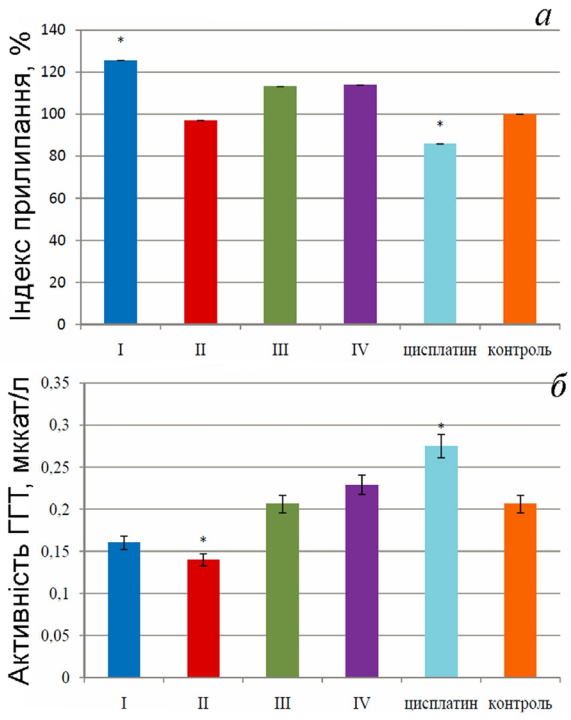


Рис. 14. Адгезивна здатність сфероїдів MCF-7 (*а*) та активність ГГТ (*б*) під дією комплексів та *цис*платину

Fig. 14. Adhesion of spheroids MCF-7 (a) and activity of gamma-glutamine transpeptidase (b) under the action of the studied complexes and cisplatin

Сполуки **I, III** та **IV** підвищували адгезивну здатність сфероїдів у 1.13–1.25 рази, а КС **II** не змінювала величину цього параметра (рис. 14 *а*) [23]. Це пояснюється тим, що клітини не відділяються від сфероїдів, що може свідчити про знижувальну здатність КС до метастазування. На противагу цьому *цис*платин знижував адгезивну здатність сфероїдів у 1.14 рази, що може вказувати на збільшувану здатність до метастазування. Серед досліджуваних сполук найбільшу протипухлинну активність виявив комплекс **I**, найбільшу антиметастатичну активність – КС **I**, **III**, **IV**.

Досліджено також дію КС **I, II, III, IV** на низку ферментів (цитохромоксидазу ЦО, сукцинат дегідрогеназу СДГ) та клітин карциноми легень Льюїс (рис. 15 *а-в*) [22].

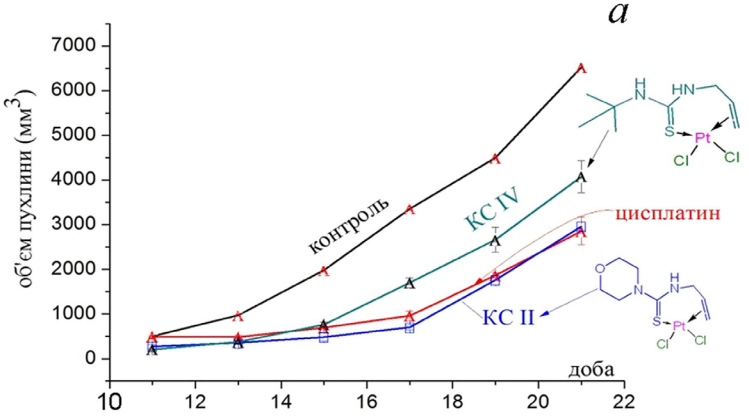
Встановлено їхню ефективну антипроліферативну, цитотоксичну та проапоптичну активність на моделях *in vitro* та *in vivo* (для КС Pt(II), рис. 15 *б, в*), а також здатність нормалізувати метаболічні порушення в пухлинних клітинах. При цьому найактивнішими є КС **I, II**.

Окрім того, виявлено цитостатичну дію КС **I-IV** на клітини меристем *Allium cepa* з високою проліферативною активністю. Внаслідок утворення чисельних зшивок КС з молекулами ДНК (рис. 16) унеможливлюється нормальна компактизація хроматину та порушується клітинний цикл, що приводить аномалій поділу клітин та їхнього апоптозу [14]. КС Pd(II) викликають диспергування хроматину, що зумовлює значні порушення у процесах каріокінезу, внаслідок яких хромосоми втрачають типову структуру, піддаються фрагментації зі втратою тіломірних ділянок.

Вивчено зв'язувальну здатність ряду галогенідних n,π-хелатних комплексів Pd(II) і Pt(II) **V-IX** на основі HL^{12} із ДНК плазміди pTZ19R45 (рис. 17) [15]. Встановлено, що при концентраціях 50 і 25 мкг/мл всі комплекси повністю взаємодіють із ДНК плазміди, що є передумовою їхньої протипухлинної активності. Серед платинових π-комплексів найшвидше взаємодіє йодидний, а серед паладієвих – бромідний, який аналогічно платиновому йодидному π-комплексу у всіх концентраціях практично повністю трансформував скручену SC ДНК у релаксовану OC-форму ДНК (рис. 17). За здатністю до зв'язування з ДНК досліджувані КС можна помістити в наступний ряд: **VIII** < **V** < **IX** < **VII** < **VI**.

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2022

а



б

Групи тварин	Контроль LLC (n=6)	Цисплатин (n=7)	КС II (n=7)	КС IV (n=7)
Об'єм метастазування	54,67±12,0	18,88 ±5.37*	23,92±2,75*	16,35±4,58*
Частка метастазів аваскулярної фази	(27,03%)	(43,61%)	(18,88%)	(50,28%)

**-p<0,05, порівняно з контролем*

в

Групи тварин	Контроль LLC (n=7)	Цисплатин (n=7)	Комплекс II (n=7)	Комплекс IV (n=7)
СДГ-активність (мкммольК$_3$[Fe(CN)$_6$]/мг*х)	25,9±3,2	4,5±4,3*	35,6±4,1*	15,8±2,2*
ЦО – активність (цитохром С/ мг*хв)	1,1±0,2	0,8±0,1	3,6±0,3*^	0,4±0,0

**-p<0,05, порівняно з контролем*
^-p<0,05, порівняно з впливом цисплатину

ЦО – цитохромоксидаза; СДГ – сукцинатдегідрогеназа

Рис. 15. Об'єм первинної пухлини перещеплюваної карциноми легені Льюїс (*а*), об'єм метастатичного ураження в легені (*б*) та активність мітохондріальних ферментів у пухлинних клітинах експериментальних тварин із перещепленою карциномою легені Льюїс (*в*) за дії *цис*платину та КС **II, IV**

Fig. 15. The volume of primary tumor of transplanted Lewis lung cancer (a), the volume of metastatic lung cancer (b) and the activity of mitochondrial enzymes in tumor cells of experimental animals with vaccinated Lewis lung cancer (c) under the action of cisplatin and complexes II, IV.

Оцінка первинної генотоксичності та мутагенності сполук **V-IX** за допомогою *Allium cepa L* тесту показала, що найбільш перспективними цитостатиками виявилися комплекси платини [15]. При цьому найактивнішим серед них є КС **IX** з йодид-аніоном в координаційному оточенні металу. Його дія супроводжується уповільненням або повним призупиненням поділу клітин, викликає зменшення розмірів ядра і підвищує частку гетерохроматину в структурі інтерфазних ядер клітин *Allium cepa L*, через що зменшується активність транскрипційних процесів. Тому передбачається проведення спеціальних досліджень КС **IX** на лініях клітин злоякісних пухлин аналогічно КС **I-IV**.

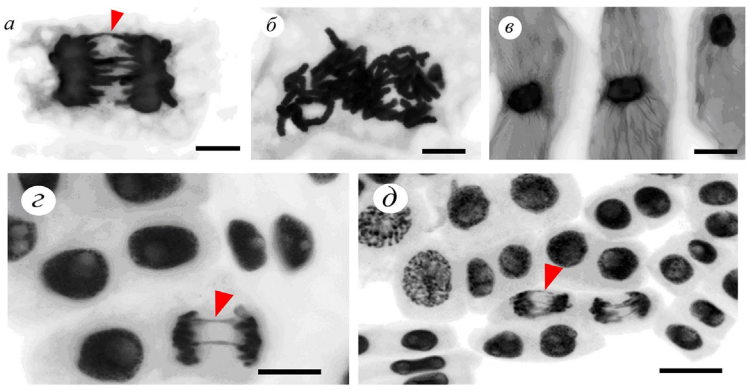


Рис. 16. Порушення мітозу в клітинах *Allium cepa*: *а, б* – диспергування поверхні хромосом і порушення їхньої просторової орієнтації в протопласті під дією *цис*платину; *в-д* – конденсація і диспергування хроматину в інтерфазних ядрах під дією комплексів **I–IV**.

Fig. 16. Violation of mitosis in *Allium cepa* cells: *a, b* – dispersion of the chromosome surface and violation of their spatial orientation in the protoplast under the action of cisplatin; *c-e* - condensation and dispersion of chromatin in interphase nuclei under the action of complexes **I – IV**.

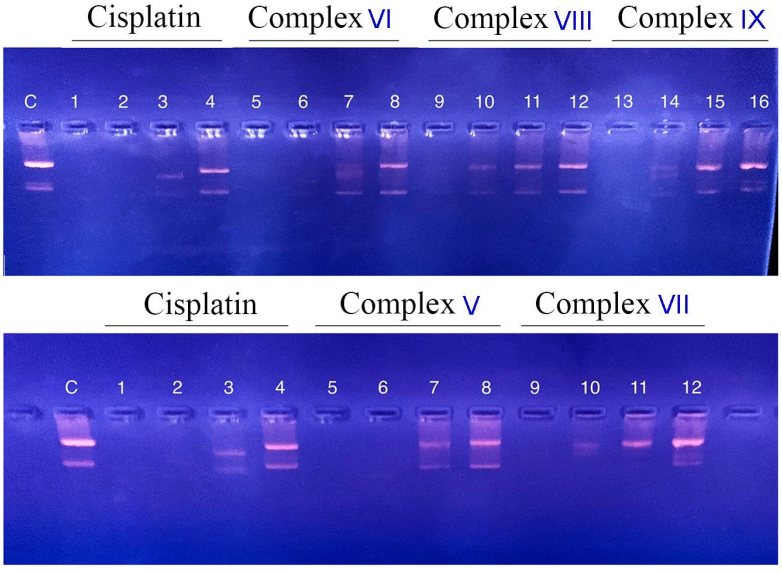


Рис. 17. Схеми електрофорезу в агарозному гелі для розкручування ДНК плазміди pTZ19R комплексами **V–IX** та *цис*платином.

Fig. 17. Schemes of electrophoresis for the promotion of plasmid pTZ19R DNA by complexes **V–IX** and *cis*platin in agarose gel.

Результати молекулярного докінгу показали, що загальний механізм дії таких комплексів можна характеризувати утворенням одно- і дволанцюгових розривів плазміди ДНК (рис. 18) [15]. На відміну від *цис*платину, наявність незадіяної в координації гідроксильної групи сприяло взаємодії комплексів не тільки з гуанідиновим фрагментом ДНК (із кишенею GG), але додатково ще з аденіновим фрагментом (із кишенею GA) (рис. 18 *б*).

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2022

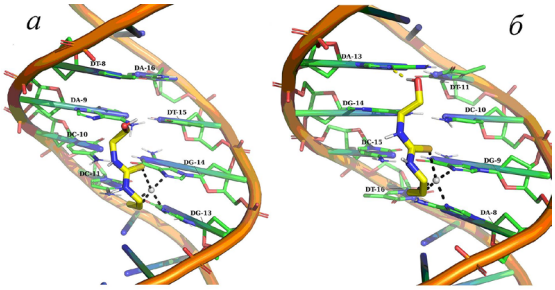


Рис. 18. Результати молекулярного докінгу: *а* – взаємодія комплексу **VI** із кишенею зв'язування GG; б – із кишенею зв'язування GA

Fig. 18. The results of molecular docking: *a* – the interaction of complex VI with the GG binding pocket; *b* – with GA binding pocket.

Це свідчить про те, що кращими цитостатиками можуть бути комплекси, в складі яких є незадіяний в координації донорний центр, який може утворювати з молекулами ДНК додаткові водневі зв'язки, спричиняючи тим самим більшу стабільність таких сполук. Можливо, це пояснює той факт, що серед сполук **I–IV** найактивнішими виявилися комплекси на основі тіосечовини HL^{10}, що містить морфоліновий гетероцикл.

Отримані експериментальні дані наглядно продемонстрували, що за біологічну активність досліджуваних π-координаційних сполук відповідає як природа ліганду та металу (Pd/Pt), так і природа галоген-аніона. При цьому встановлено, що π-комплекси Pd(II) і Pt(II) на основі $\mathbf{HL^{10,11}}$ викликають пригнічення росту популяцій багатоклітинних сфероїдів, мають виражені антиметастатичні властивості, а також частково інгібують активність *гама*-глутамілтранспептидази. Це може свідчити про зниження перехресної резистентності у пухлинних клітинах згідно теорії антисимбіозу для тіоловмісних протеїнів. Тому ці сполуки мають вагомі задатки для їхніх подальших досліджень в умовах *in vitro* та *in vivo*, а також перспективу стати основним компонентом у розробленні протипухлинного препарату нового покоління.

Аніонні комплекси на основі *N*-аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарботіо-аміду ($\mathbf{H_2L^1}$) як аналітичні форми для визначення, вилучення та розділення Ru(III), Rh(III) і Pd(II)

При вивченні хімічних властивостей комплексів платинових металів на основі ***N***-аліл-2-(2-гідроксибензиліден)гідразинкарбо-тіоаміду **($\mathbf{H_2L^1}$)** (про що йшлося в першій частині аналітичного огляду) встановлено, що комплекси аніонного типу здатні утворювати іонні асоціати з такими основними барвниками, як кристалічний фіолетовий, пінавердол та астрафлоксин за наступною схемою:

$$RuCl_3 + 2H_2L^1 \rightarrow H[Ru(L^1)_2] + 3HCl \rightarrow + R^+ \rightarrow R[Ru(L^1)_2] + 4H^+;$$

$$RhCl_3 + 2H_2L^1 \rightarrow H[Rh(L^1)_2] + 3HCl \rightarrow + R^+ \rightarrow R[Rh(L^1)_2] + 4H^+;$$

$$PdCl_2 + H_2L^1 \rightarrow H[Pd(L^1)Cl] + HCl \rightarrow + R^+ \rightarrow R[Pd(L^1)Cl] + H^+$$ (де R^+– катіон барвника).

Такі іонні асоціати добре вилучаються різними органічними розчинниками, що є актуальним в аналітичній хімії для розроблення екстракційно-фотометричного методу визначення, вилучення та розділення Ru(III), Rh(III) і Pd(II) із природної або вторинної сировини. Як ключовий барвник було використано астрафлоксин (AF із поглинанням при λ=540 нм (ν=18520 $см^{-1}$)), солі якого є стійкими до лужного та кислого середовища.

Встановлено, що карботіоамід $\mathbf{H_2L^1}$ є універсальним та надзвичайно ефективним

аналітичним реагентом, про що свідчать основні хіміко-аналітичні характеристики іонних асоціатів (ІА): молярний коефіцієнт світлопоглинання (ε, l×моль$^{-1}$×см$^{-1}$), нижня межа визначення елементів (МВ, мг/см^3), діапазон градуювального графіку (ГГ), оптимальний діапазон утворення іонних асоціатів ($pH_{опт.}$) та константа нестійкості ІА ($K_н$) (табл. 2, [24]). Він може реагувати як діаніон уже при pH≥ 4.0 з утворенням відповідного іонного асоціату, який ефективно вилучається сумішшю $CHCl_3$:CCl_4=1.5:1.0. При цьому максимальної ефективності екстракції ІА Ru(III), Rh(III) і Pd(II) досягають за різних значень pH та швидкості взаємодії вихідних компонентів (рис. 19 *а*, *б*), що сприяло розробленню методики селективного вилучення та поетапного розділення цих елементів в умовах їхньої сумісної присутності (рис. 19 *в*) [24] в модельних розчинах їхніх хлоридів.

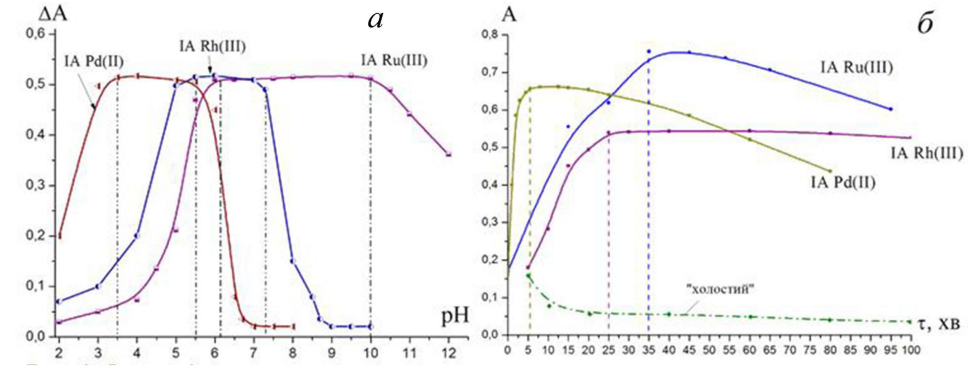
Таблиця 2.

Основні хіміко-аналітичні характеристики ІА Ru(III), Rh(III), Pd(II) з H_2L^1 та AF

Table 2.

Basic chemical-analytical characteristics of ionic associations of Ru(III), Rh(III), Pd(II) with H_2L^1 and AF

Склад ІА	$pH_{опт}$	ε·10^5 l×моль$^{-1}$×см$^{-1}$	ГГ мг/см^3	МВ, мг/см^3	$K_н$ 10^{-9} n=5
AF[PdL^{1}Cl]	3.5–5.5	0.85	0.004–8.9	0.0045	0.095
AF[Rh(L^1)$_2$]	5.5–7.5	0.88	0.008–7.1	0.0085	0.029
AF[Ru(L^1)$_2$]	6.0–10.0	0.75	0.01–5.83	0.0185	0.185



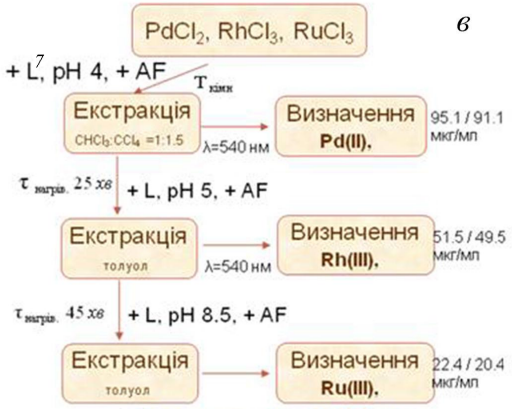


Рис. 19. Залежність оптичної густини екстрактів ІА Ru(III), Rh(III) і Pd(II) від pH (*а*) і часу нагрівання (*б*) та схема методики екстракційно-фотометричного розділення металів (*в*) ($C_{H2L(1)}$=4×10^{-4}M; C_{AF}=6×10^{-5}M; C_M=2×10^{-5}M; l=0.3 см; λ=540 нм, 1′– «холостий» дослід)

Fig. 19. Dependence of optical density of ionic associations extracts of Ru(III), Rh(III) and Pd(II) on pH (*a*) and heating time (*b*) and the scheme of extraction-photometric separation of metals (*c*) ($C_{H2L(1)}$=4×10^{-4}M; C_{AF}=6×10^{-5}M; C_M=2×10^{-5}M; l=0.3 cm; λ=540 nm, 1′– "Single" experiment)

Результати підбору оптимальних екстрагентів для досліджуваних систем M-$\mathbf{H_2L^1}$-AF показали, що найефективнішими екстрагентами для ІА Ru(III) виявилися етилацетат (R=97.12%), бутилацетат (R=97.02%) та CCl_4 (R=96.54%), для Rh(III) – бензол (R=90.92%), толуол (R=90.68%), а для Pd(II) – бутилацетат (R=90.65%) та суміш $CHCl_3$:CCl_4=1:1.5 (R=95.75%) [24].

Таким чином, тіоамід $\mathbf{H_2L^1}$ може бути ефективним універсальним аналітичним реагентом для визначення, вилучення та розділення Ru(III), Rh(III) і Pd(II) не тільки з модельних розчинів їхніх хлоридів, але й з природної або вторинної сировини. На сьогодні попит у країнах Європи на розроблення простих лабораторних методів вилучення платинових металів (особливо Ru, Rh і Pd) зростає із-за стрімкого розвитку паливно-енергетичного комплексу та погіршення стану забруднення довкілля вихлопними газами, що містять ПМ, які використовують як автомобільні каталізатори нового покоління [25, 26].

ВИСНОВКИ. На прикладі реакції полідентатних тіосечовин з іонами металів показано, що збільшення функціональних груп не завжди приводить до одночасної їхньої координації до іонів металів. Наприклад, міграція подвійних зв'язків, яка є характерною для тіосечовин H_2L^5, сприяє жорсткості гетероциклів, що, як наслідок, зменшує дентатну здатність цих тіосечовин як лігандів, не дивлячись на локалізацію в них донорних атомів у сприятливому положенні для формування металоциклів. Окрім цього, збільшення кількості донорних центрів у молекулі тіоаміду може призводити як до їхнього внутрішньомолекулярного перегрупування в умовах комплексоутворення, так і до проходження окисно-відновних реакцій.

Продемонстровано, що утворення π-координаційного зв'язку, який бере участь у формуванні шестичленного хелатного металоциклу, відбувається тільки за умов знаходження інших донорних атомів органічного ліганду у несприятливому геометричному розташуванні для формування металоциклу. В іншому випадку алільне угруповання не бере участі в координації до центрального іона металу. Характерним показником утворення π-координаційного зв'язку є розщеплення сигналу протонів C^3H_2 групи алільного фрагмента в спектрах ЯМР ^{1}H на два дублети з однаковою константою спін-спінової взаємодії, а також високочастотний зсув смуг поглинання валентних коливань $\nu_{as}(CH)_{allyl}$, $\nu_s(CH)_{allyl}$ в ІЧ-спектрах π,n-хелатних комплексів. Встановлено, що незалежно від стехіометрії вихідних компонентів, реакція N-алілзаміщених тіоамідів $\mathbf{HL^{10\text{-}12}}$ з іонами платинових металів приводить до утворення комплексів тільки у співвідношенні M:L=1:1, що зумовлено сильним "*транс*-ефектом" алільного фрагмента.

Виявлено, що ряд n,π-хелатних комплексів паладію та платини складу [Pd/Pt($HL^{10\text{-}12}$)Hal_2] (де Hal = Cl^-, Br^-, I^-), які за будовою є аналогами відомого протипухлинного агенту *цис*платину, проявляють ефективну протипухлинну дію: антипроліферативну, цитотоксичну, анти-метастатичну, проапоптичну. Однак, на відміну від *цис*платину – вони виявилися значно більш ефективними: є стійкими в широкому діапазоні pH; мають можливість подолати резистентність патогенних клітин до дії протипухлинних агентів та проявляють більш

широкий спектр дії. Для вивчення можливого механізму взаємодії досліджуваних комплексів застосовано метод молекулярного докінгу, тобто шляхом математичного моделювання визначали найвірогіднішу орієнтацію та розміщення молекули комплексу по відношенню до білкового сайту ДНК зв'язування.

Встановлено, що тіоамід $\mathbf{H_2L^1}$ є ефективним універсальним аналітичним реагентом для визначення, вилучення та розділення Ru(III), Rh(III) і Pd(II) з модельних розчинів їхніх хлоридів. Відмінність в умовах формування аніонних комплексів цих металів та їхніх іонних асоціатів із катіонним барвником астрафлоксином лягла в основу розробленої методики екстракційно-фотометричного визначення та поетапного розділення Ru(III), Rh(II) і Pd(II), що є важливим для прикладних аспектів аналітичної хімії.

Роботу виконано в межах держбюджетних тем: «Молекулярний дизайн, спрямований синтез, фізико-, біо-, хімічне дослідження координаційних та супрамолекулярних систем біогенних, фармацевтично-важливих металів для медицини і техніки» (державний реєстраційний номер: 0116U004025); «Дослідження закономірностей циклоутворення та структурна модифікація нових типів функціональних азинових і азепінових систем» (державний реєстраційний номер 0115U004724); «Функціональний дизайн, синтез та спрямована модифікація біопривабливих конденсованих азольних, азинових та азепінових сполук» (державний реєстраційний номер: 0120U104977) та наукового проєкту 0120U102323 «Функціонально орієнтовані нанорозмірні гетероструктури на основі сполук перехідних металів противірусної, протипухлинної та антибактеріальної дії» Цільової програми фундаментальних досліджень НАН України «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства» на 2020–2024 рр.

Автори щиро дякують усім співавторам робіт, на основі яких представлено другу частину аналітичного огляду, зокрема д. б. н., проф. Гарманчук Л. В., к. х. н., ст. н. с. Пальчиковській Л. Г., д. б. н., ст. н. с. Ліханову А. Б., к. б. н. Ковальському Д. Б., Платонову М. О., а також к. х. н. Бонь В., Репіч Г. Г. Баранець С. О., Севериновській О. В., Бентя А. та Литвинчук М.

FUNDAMENTAL ASPECTS OF COORDINATION CHEMISTRY OF TRANSITION METALS WITH FUNCTIONALLY SUBSTITUTED THIOAMIDES (PART 2)

S.I. Orysyk[1*], V.I. Pekhnyo[1], V.V. Orysyk[2], Yu.L. Zborovskii[2], P.V. Borovyk[1], M.V. Vovk[2]

[1] V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, Acad. Palladin Ave. 32/34, 03147 Kyiv, Ukraine
[2] Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine, Murmanska Str. 5, 02660 Kyiv, Ukraine
**e-mail: s.oryslend@gmail.com*

In the second part of the analytical review, the influence of polydentate and N-allyl-substituted thiamides on the course of complexa-

tion reactions with platinum metal ions and Ag(I) was analyzed. The potential of the obtained coordination compounds for their application in medical and analytical chemistry is also demonstrated. The presented results are obtained on the basis of joint research performed in the Department of "Chemistry of Complex Compounds" of the V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine together with the staff of the Department of "Chemistry of Heterocyclic Compounds" of the Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine.

The example of the reaction of polydentate thioureas with metal ions shows that the increase in functional groups does not always lead to their simultaneous coordination with metal ions. For example, the migration of double bonds, which is characteristic of $\mathbf{H_2L^5}$ thioureas, contributes to the stiffness of heterocycles, which in turn reduces the dentat capacity of these thioureas as ligands, despite the localization of donor atoms in a favorable position for metallocycle formation. In addition, an increase in the number of donor centers in the thioamide molecule can lead to their intramolecular rearrangement under conditions of complexation, and to the occurs of redox reactions.

It has been shown that the formation of a π-coordination bond involved in the formation of a six-membered chelated metalocycle occurs only when, together with the C=C allyl moiety, other donor atoms of the organic ligand are at an unfavorable geometric location for metalocycle formation. Otherwise, the allyl group does not participate in the coordination to the central metal ion. A characteristic indicator of the formation of the π-coordination bond is the splitting of the C_3H^2 signal of allylic group protons in ^{1}H NMR spectra into two doublets with the same spin-spin interaction constant, as well as high-frequency shift of absorption bands of valence vibrations $\nu_{as}(CH)_{allyl}$, $\nu_s(CH)_{allyl}$ in the IR spectra of π,n-chelate complexes. It was found that regardless of the stoichiometry of the starting components, the reaction of N-allyl-substituted thioamides $\mathbf{HL^{10\text{-}12}}$ with platinum metal ions leads to the formation of complexes only in the ratio M:L=1:1, due to the strong "*trans*-effect" of the allylic fragment.

It was found that a number of n,π-chelate complexes of palladium(II) and platinum(II) with general formula $[Pd/Pt(HL^{10\text{-}12})Hal_2]$ (Hal = Cl^-, Br^-, I^-), which are structurally analogous to the known antitumor agent cisplatin, show effective antitumor action: antiproliferative, cytotoxic, anti-metastatic, proapoptotic. However, unlike cisplatin, they have proven to be much more effective: they are stable over a wide pH range; have the ability to overcome the resistance of pathogenic cells to the action of antitumor agents and show a wider range of action. The method of molecular docking was used to study the possible mechanism of interaction of the studied complexes, ie the most probable orientation and location of the complex molecule relative to the protein site of DNA binding was determined by mathematical modeling.

Thioamide $\mathbf{H_2L^1}$ has been found to be an effective universal analytical reagent for the determination, extraction and separation of Ru(III), Rh(III) and Pd(II) from model solutions of their chlorides. The difference in the formation of anionic complexes of these metals and their ionic associations with the cationic dye atrafloxin is the basis of the developed method of extraction-photometric determination and stepwise separation of Ru(III), Rh(II) and Pd(II), which is important for applied aspects chemistry.

Keywords: competitive coordination, nature of chemical bonding, tautomerism of thiamides, mixed ligand complexes, 3D-polymers, analytical forms, ionic associates, extraction, photometry, antitumor activity.

ЛІТЕРАТУРА

1. Repich H., Orysyk S., Bon V., Savytskyi P., Pekhnyo V. Mono- and binuclear Pd(II) complexes with 2-(5,6-dimethyl-4-oxo-3,4-dihydrothieno[2,3-d]pyrimidin-2-yl)-N-phenylhydrazinecarbothioamide: synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization. *J. Mol. Struct.* 2015, 1102. P. 161–169.
2. Khripak S.M., Vas'kevich R.I., Zborovskii Yu.L., Staninets V.I. Synthesis of triazolothienopyrimidine derivatives. *Russ. J. Org. Chem*. 2000, 36 (3). P. 430–432.
3. Barlett P.D., Meguerian G. Reactions of elemental sulfur. I. The uncatalyzed reaction of sulfur with triarylphosphines. *J. Am. Chem. Soc*. 1956, 78 (15). P. 3710–3715.
4. Yu S.-Y., Huang H.-P., Li S-H. Solution self-assembly, spontaneous deprotonation, and crystal structures of bipyrazolate-bridged metallomacrocycles with dimetal centers. *Inorg. Chem*. 2005, 44 (25). P. 9471–9488.
5. Orysyk S.I., Bon V.V., Zholob O.A., Pekhnyo V.I., Orysyk V.V., Zborovskii Y.L., Vovk M.V. Rhodium(III), palladium(II), and platinum(II) complexes with 2-(2-hydroxybenzoyl)-N-methylhydrazinecarbothioamide: Syntheses, structures, and spectral characteristics. *Russ. J. Coord. Chem.* 2014, 40(3). P. 160–170.
6. Shaker R.M. The chemistry of mercapto- and thione- substituted 1,2,4-triazoles and their utility in heterocyclic synthesis. *Arkivoc*. 2006, (9). P. 59–112.
7. Repich H.H., Orysyk V.V., Palchykovska L.G., Orysyk S.I., Zborovskii Yu.L., Vasylchenko O.V., Storozhuk O.V., Biluk A.A., Nikulina V.V., Garmanchuk L.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization of novel Pd(II), Pt(II) π-coordination compounds based on N-allylthioureas. Cytotoxic properties and DNA binding ability. *J. Inorg. Biochem*. 2017, 168. P. 98–106.
8. Orysyk S.I., Borovyk P.V., Repich H.H., Severynovska O.V., Zborovskii Yu.L., Mishchenko A.M., Orysyk V.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization and DFT calculations of novel Ag(I) π-coordination polymeric complexes based on N- allylmorpholine-4-carbothioamide. *J. Mol. Struct*. 2020, 1208. P. 127866.
9. Orysyk, S. I., Rybachuk, L. N., Pekhnyo, V. I., Korduban, A. M., & Buslaeva, T. M. The formation of Ru(III) and Rh(III) chloro aqua complexes and tautomeric forms of carboxylic acid benzoylhydrazones for the synthesis of new coordination compounds promising for the practical use. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010, 55 (7). P. 1075–1082.
10. Buslaeva T.M. et all. Chemistry and spectroscopy of platinum metal halides. Minsk: Universitetskoe, 1990. 279 p. (in Russian).
11. Buslaeva T.M., Simanova S.A. The state of platinum metals in hydrochloric acid and chloride aqueous solutions. Ruthenium, osmium. *Russ. J. Coord. Chem.* 2000, 26 (6). P. 403–411 (in Russian).
12. Buslaeva T.M., Simanova S.A. The state of platinum metals in hydrochloric acid and chloride solutions. Palladium, platinum, rhodium, iridium. *Russ. J. Coord. Chem.* 1999, 25 (3). P. 165–176.
13. Borovyk P.V., Litvinchuk M.B., Bentya A.V., Orysyk S.I., Zborovskiy Yu.L., Orysyk V.V., Pekhyo V.I., Vovk M.V. Synthesis and spectral characteristics of Ru(III,II), Rh(III) and Pd(II) complexes with N-allylthioamides

and products of their proton and iodocyclization. *Ukr. Chem. J.* 2020, 86 (4). P. 63–90 (*in Ukrainian*).
14. Borovyk P.V., Orysyk S.I., Repich H.H., Likhanov A.F., Mishchenko A.M., Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Palchikovska L.G., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Spectral characteristics andcytostatic effect of Pd(II) and Pt(II) carbothioamide π-complexes on Allium Cepa L Meristem cells. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2020, (3). P. 34–45.
15. Orysyk S.I., Baranets S., Borovyk P.V., Palchykovska L.G., Zborovskii Y.L., Orysyk V.V., Likhanov A.F., Platonov M.O., Kovalskyy D.B., Shyryna T.V., Danylenko Y., Hurmach V.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Mononuclear π-complexes of Pd(II) and Pt(II) with 1-allyl-3-(2-hydroxyethyl)thiourea: Synthesis, structure, molecular docking, DNA binding ability and genotoxic activity. *Polyhedron.* 2021, 210. P. 115477.
16. Pearson R. G. Antisymbiosis and the trans effect. *Inorganic Chemistry*. 1973, **12** (3), 712–713.
17. Lobach M.I., Babitsky B.D., Kormer V.A. π-allyl complexes of transition metals. *Russ. Chem. Rev*. 1967, 36 (7). P. 1158–1199 (*in Russian*).
18. Thoumazet C., Ricard L., Grutzmacherb H., Floch Le P. Dibenzo[a,d]cycloheptenyl dibenzophosphole palladium dichloride: Synthesis, X-ray-crystal structure and application in the Suzuki – Miyaura coupling. *Chem. Comm*. 2005, (12). P. 1592–1594.
19. Zhang, S.-S.; Wang, Z.-Q.; Xu, M.-H.; Lin G.-Q. Chiral Diene as the Ligand for the Synthesis of Axially Chiral Compounds via Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Reaction. *Org. Lett*. 2010, 12 (23). P. 5546–5549.
20. Nilsson, P.; Larhed, M.; Hallberg A. Highly regioselective, sequential, and multiple palladium-catalyzed arylations of vinyl ethers carrying a coordinating auxiliary: an example of a Heck triarylation process. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123. P. 8217–8225.
21. Marques-Gallego, P.; Dulk den, H.; Brouwer J. Synthesis, crystal structure, studies in solution and cytotoxicity of two new fluorescent Platinum(II) compounds containing anthracene derivatives as a carrier ligand. *Inorg. Chem.* 2008, 47 (23). P. 11171–11179.
22. Bilyuk A., Garmanchuk L., Skachkova O., Repich G., Orysyk S., Pekhno V.I. Antitumor, antimetastatic and metabolic effects of newly synthesized palladium complexes. *T. Shevchenko Bulletin of the Kyiv National University*. Section Problems of regulation of physiological functions. 2017, 23 (2). P. 69–75 (*in Ukrainian*).
23. Bilyuk A.A., Storozhuk O.V., Kolotiy O.V., Repich H.H., Orysyk S.I., Pekhnyo V.I., Garmanchuk L.V. Pt(II) and Pd(II) complexes influence on spheroids grows of breast cancer cells. *Biotech. Acta.* 2017, 10 (1). P. 60–67.
24. Orysyk S.I., Bon V.V., Zholob O.O., Pekhnyo V.I., Orysyk V.V., Zborovskii Yu.L., Vovk M.V. Novel Pd(II) coordination compounds involving 2-[(2-Hydroxyphenyl)methylene] hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as a ligand or proligand: Synthesis, crystal structures and analytical application. *Polyhedron.* 2013, **51**. P. 211–221.
25. Kononova O.N., Melnikov A.M., Borisova T.V. Simultaneous sorption recovery of platinum and rhodium from sulfate–chloride solutions. *Hydrometallurgy*. 2012, P. 117–118: 1–107.
26. Sun P.P., Lee J.Y., Lee M.S. Separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic

chloride solution by ion exchange with anion resins. *Hydrometallurgy*. 2012, P. 113–114: 200–204.

REFERENCES

1. Repich H, Orysyk S., Bon V., Savytskyi P., Pekhnyo V. Mono- and binuclear Pd(II) complexes with 2-(5,6-dimethyl-4-oxo-3,4-dihydrothieno[2,3-d]pyrimidin-2-yl)-N-phenylhydrazinecarbothioamide: synthesis, crystal structure and spectroscopic characterization. *J. Mol. Struct.* 2015. 1102: 161–169.
2. Khripak S.M., Vas'kevich R.I., Zborovskii Yu.L., Staninets V.I. Synthesis of triazolothienopyrimidine derivatives. *Russ. J. Org. Chem*. 2000. 36 (3): 430–432.
3. Barlett P.D., Meguerian G. Reactions of elemental sulfur. I. The uncatalyzed reaction of sulfur with triarylphosphines. *J. Am. Chem. Soc*. 1956. 78 (15): 3710–3715.
4. Yu S.-Y., Huang H.-P., Li S-H. Solution self-assembly, spontaneous deprotonation, and crystal structures of bipyrazolate-bridged metallomacrocycles with dimetal centers. *Inorg. Chem*. 2005. 44 (25): 9471–9488.
5. Orysyk S.I., Bon V.V., Zholob O.A., Pekhnyo V.I., Orysyk V.V., Zborovskii Y.L., Vovk M.V. Rhodium(III), palladium(II), and platinum(II) complexes with 2-(2-hydroxybenzoyl)-N-methylhydrazinecarbothioamide: Syntheses, structures, and spectral characteristics. *Russ. J. Coord. Chem.* 2014. 40(3): 160–170.
6. Shaker R.M. The chemistry of mercapto- and thione- substituted 1,2,4-triazoles and their utility in heterocyclic synthesis. *Arkivoc*. 2006. (9): 59–112.
7. Repich H.H., Orysyk V.V., Palchykovska L.G., Orysyk S.I., Zborovskii Yu.L., Vasylchenko O.V., Storozhuk O.V., Biluk A.A., Nikulina V.V., Garmanchuk L.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization of novel Pd(II), Pt(II) π-coordination compounds based on N-allylthioureas. Cytotoxic properties and DNA binding ability. *J. Inorg. Biochem*. 2017. 168: 98–106.
8. Orysyk S.I., Borovyk P.V., Repich H.H., Severynovska O.V., Zborovskii Yu.L., Mishchenko A.M., Orysyk V.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Synthesis, spectral characterization and DFT calculations of novel Ag(I) π-coordination polymeric complexes based on N- allylmorpholine-4-carbothioamide. *J. Mol. Struct*. 2020. 1208: 127866.
9. Orysyk, S. I., Rybachuk, L. N., Pekhnyo, V. I., Korduban, A. M., & Buslaeva, T. M. The formation of Ru(III) and Rh(III) chloro aqua complexes and tautomeric forms of carboxylic acid benzoylhydrazones for the synthesis of new coordination compounds promising for the practical use. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. 55 (7): 1075–1082.
10. Buslaeva T.M. et all. Chemistry and spectroscopy of platinum metal halides. Minsk: Universitetskoe, 1990. 279 (in Russian).
11. Buslaeva T.M., Simanova S.A. The state of platinum metals in hydrochloric acid and chloride aqueous solutions. Ruthenium, osmium. *Russ. J. Coord. Chem.* 2000. 26 (6): 403–411 (in Russian).
12. Buslaeva T.M., Simanova S.A. The state of platinum metals in hydrochloric acid and chloride solutions. Palladium, platinum, rhodium, iridium. *Russ. J. Coord. Chem.* 1999. 25 (3): 165–176.
13. Borovyk P.V., Litvinchuk M.B., Bentya A.V., Orysyk S.I., Zborovskiy Yu.L., Orysyk V.V., Pekhyo V.I., Vovk M.V. Synthesis and spectral characteristics of Ru(III,II), Rh(III) and Pd(II) complexes with N-allylthioamides and products of their proton and iodocycli-

zation. *Ukr. Chem. J.* 2020. 86 (4): 63–90 (*in Ukrainian*).
14. Borovyk P.V., Orysyk S.I., Repich H.H., Likhanov A.F., Mishchenko A.M., Zborovskii Yu.L., Orysyk V.V., Palchikovska L.G., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Spectral characteristics andcytostatic effect of Pd(II) and Pt(II) carbothioamide π-complexes on Allium Cepa L Meristem cells. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2020. (3): 34–45.
15. Orysyk S.I., Baranets S., Borovyk P.V., Palchykovska L.G., Zborovskii Y.L., Orysyk V.V., Likhanov A.F., Platonov M.O., Kovalskyy D.B., Shyryna T.V., Danylenko Y., Hurmach V.V., Pekhnyo V.I., Vovk M.V. Mononuclear π-complexes of Pd(II) and Pt(II) with 1-allyl-3-(2-hydroxyethyl)thiourea: Synthesis, structure, molecular docking, DNA binding ability and genotoxic activity. *Polyhedron.* 2021. 210: 115477.
16. Pearson R.G. Antisymbiosis and the trans effect. *Inorg. Chem*. 1973. 12 (3): 712–713.
17. Lobach M.I.; Babitsky B.D.; Kormer V.A. π-allyl complexes of transition metals. *Russ. Chem. Rev*. 1967. 36 (7): 1158–1199 (*in Russian*).
18. Thoumazet, C.; Ricard, L.; Grutzmacherb, H.; Floch, Le P. Dibenzo[a,d]cycloheptenyl dibenzophosphole palladium dichloride: Synthesis, X-ray-crystal structure and application in the Suzuki–Miyaura coupling. *Chem. Comm*. 2005. (12): 1592–1594.
19. Zhang, S.-S.; Wang, Z.-Q.; Xu, M.-H.; Lin G.-Q. Chiral Diene as the Ligand for the Synthesis of Axially Chiral Compounds via Palladium-Catalyzed Suzuki – Miyaura Coupling Reaction. *Org. Lett*. 2010. 12 (23): 5546–5549.
20. Nilsson, P.; Larhed, M.; Hallberg A. Highly regioselective, sequential, and multiple palladium-catalyzed arylations of vinyl ethers carrying a coordinating auxiliary: an example of a Heck triarylation process. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; 123: 8217–8225.
21. Marques-Gallego P., Dulk den H., Brouwer J. Synthesis, crystal structure, studies in solution and cytotoxicity of two new fluorescent Platinum(II) compounds containing anthracene derivatives as a carrier ligand. *Inorg. Chem*. 2008. 47 (23): 11171–11179.
22. Bilyuk A., Garmanchuk L., Skachkova O., Repich G., Orysyk S., Pekhno V.I. Antitumor, antimetastatic and metabolic effects of newly synthesized palladium complexes. *T. Shevchenko Bulletin of the Kyiv National University*. Section Problems of regulation of physiological functions. 2017. 23 (2): 69–75 (*in Ukrainian*).
23. Bilyuk A.A., Storozhuk O.V., Kolotiy O.V., Repich H.H., Orysyk S.I., Pekhnyo V.I., Garmanchuk L.V. Pt(II) and Pd(II) complexes influence on spheroids grows of breast cancer cells. *Biotech. Acta.* 2017. 10 (1): 60–67.
24. Orysyk S.I., Bon V.V., Zholob O.O., Pekhnyo V.I., Orysyk V.V., Zborovskii Yu.L., Vovk M.V. Novel Pd(II) coordination compounds involving 2-[(2-Hydroxyphenyl)methylene] hydrazine-N-(2-propenyl)-carbothioamide as a ligand or proligand: Synthesis, crystal structures and analytical application. *Polyhedron.* 2013. 51: 211–221.
25. Kononova O.N., Melnikov A.M., Borisova T.V. Simultaneous sorption recovery of platinum and rhodium from sulfate–chloride solutions. *Hydrometallurgy*. 2012. 117–118: 1–107.
26. Sun P.P., Lee J.Y., Lee M.S. Separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solution by ion exchange with anion resins. *Hydrometallurgy*. 2012. 113–114: 200–204.

Стаття надійшла 21.02.2022.

УДК 544.726+544.35+546.831+66.081.6+543.54+ 544.72 doi: 10.33609/2708-129X.88.03.2022.28-39

НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТУ, МОДИФІКОВАНИЙ ГІДРАТОВАНИМ ОКСИДОМ ЗАЛІЗА (III) ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Ю. С. Дзязько[1], Л. М. Рождественська[1], О. В. Пальчик[1], К. О. Куделко[1], Т. В. Яценко[1], Л. М. Пономарьова[2]

[1] Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
[2] Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, Сумська область, 40000, Україна
**e-mail: ludar777@ukr.net*

Розроблено та перевірено теоретичний підхід, який дозволяє контролювати утворення агрегатів, включених у пористі матриці. Знайдено, що важливим є pH осаджувача: з підвищенням параметра утворюються крупніші агрегати. На основі підходу розроблено спосіб отримання композиту на основі природного цеоліту (кліноптилоліт), що містить наночастинки гідратованого оксиду заліза. Сорбенти досліджували XRD, TEM, SEM та порометричним методами. Для отримання нанорозмірних агрегатів модифікатора рекомендовано слабкоосновний осаджувач. У результаті синтезу пориста структура цеолітової матриці трансформується: знайдено впорядковані, розблоковані пори, радіус яких становить 1–2 нм. Це пов'язано з розчиненням існуючих домішок глинистих мінералів, які відрізняються від кліноптилоліту, вивчено сорбцію дво- та тривалентних катіонів із багатокомпонентного розчину. Введення модифікатора в цеоліт покращує сорбцію металів, яких не відносять до d-елементів. Як було встановлено, ступінь видалення Pb^{2+} досягає 97%. Ізотерму Pb^{2+} сорбції описано моделлю Фрейндліха. Крім цього, зазначений сорбент можна також рекомендувати для пом'якшення води.

Ключові слова: цеоліти, агрегація наночастинок, гідратований оксид заліза, сорбент, композит.

ВСТУП. Синтетичні матеріали, такі як гідратовані оксиди багатовалентних металів та композити на їхній основі, використовують як сорбційні материали [1–4] (наприклад, для видалення UO_2^{2+} [1–3] або арсенат-аніонів [4]) та як модифікатори полімерних [5, 6] та керамічних [7, 8] мембран для баромембранного [5] та електродіалізного розділення [6–8]. Сорбенти природного походження є привабливими для практичного застосування, оскільки їхнє використання не вимагає високих матеріальних, трудових та енергетичних витрат. Отже, природний глинистий мінерал цеоліт є перспективним для дослідження. Цеоліти – це гідратовані алюмосилікати, для них характерною є відкрита тривимірна кристалічна структура, що включає взаємопов'язані тетраедри AlO_4 і SiO_4 [9]. Характерними є впорядковані тетраедри однакового розміру. Лужні (натрій, калій) або лужноземельні (кальцій, магній) метали, а також молекули води розташовані у порожнинах між тетраедрами.

Природні цеоліти характеризуються іонообмінними властивостями. Перш за все, іони металів, розташовані в порожнинах між тетраедрами, можуть заміщуватися іонами з розчину. Як наслідок, природні цеоліти мають обмінні, сорбційні властивості щодо неорганічних катіонів, наприклад, радіонуклідів $^{137}Cs^+$, $^{60}Co^{2+}$, $^{90}Sr^{2+}$ і $^{110}Ag^+$ [10], нерадіоактивних іонів Pb^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} і Cu^{2+} [11], Cs^+ [12], катіонів, що містяться в морській воді [13]. У літературі є повідомлення про сорбцію цеолітами катіонних або молекулярних органічних сполук, таких як 2-гептанон [14] або катіонний барвник [15]. Природні цеоліти використовували для очищення біогазу від CO_2 [16], для очищення повітря від газів [17], каталітичної ізомеризації н-бутану [18] або деструкції поліпропілену [19]. Перспективу застосування цеолітів у сонячній енергетиці розглянуто у [9, 20]. Інші сфери використання природних цеолітів – це відновлення ґрунту, компостування стічних вод, додавання у їжу для домашніх тварин, як добавка до будівельних матеріалів тощо [21].

Модифікація поверхні цеоліту та введення у пори наночастинок інших сорбентів надає їм додаткових функціональних властивостей. Наприклад, цеоліт, модифікований гексадецилтриметиламонієм, має аніонообмінну здатність по відношенню до хроматів, фосфатів та арсенатів [21]. Виявлена підвищена сорбційна здатність композитів, які містять магнітні наночастинки, а такожсорбційна активність щодо органічних барвників (реактивного помаранчевого та конго-червоного) нанокомпозиту цеоліт-гідроксиапатит обробленого в НВЧ-печі [22]. Адсорбцію метиленового синього на магнітному композиті цеоліт-хітозан-ЕДТА досліджено в роботі [23]. Інформацію щодо магнітних нанокомпозитів на основі цеоліту узагальнено в [24]. Водночас значна магнітоізоляційна властивість пояснюється немагнітним гідратованим оксидом заліза [25]. Можна прогнозувати тенденцію покращення сорбційних властивостей композитів на основі цеолітів, що містять оксид заліза як модифікатор. Перевагою використання гідратованого оксиду заліза є недорогі реагенти для його синтезу. Нанорозмірні частинки модифікатора повинні забезпечувати високу швидкість сорбції. Метою цих досліджень є розроблення методу синтезу нанокомпозиту, його дослідження та випробування для

видалення іонів важких металів із водних розчинів. Увагу було зосереджено на іонах Pb^{2+}, оскільки вони є високотоксичними (гранично допустима концентрація становить 0,1 мг дм $^{-3}$) [26].

Теорія: агрегація наночастинок оксиду.

Насамперед розглядаємо особливості осадження гідратованого оксиду заліза у твердій матриці. У випадку, коли сполука випадає в осад, менші частинки дифундують у рідку фазу або у тверду фазу матриці, утворюючи агрегати. Потік частинок (J) згідно закону Фіка [27]:

$$J = DgradC\ , \qquad (1)$$

де D – коефіцієнт дифузії, C – градієнт концентрації частинок. Водночас час коефіцієнт дифузії виражають через радіус частинки за допомогою рівняння Стокса – Ейнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi N_a \eta r}, \qquad (2)$$

де R – газова постійна, T– температура, N_a– число Авогадро, η – динамічна в'язкість розчинника. У разі гідроксиду Cat (OH)z:

$$C = [Cat^{z+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^z}\ . \qquad (3)$$

Дужки відносять до рівноважної концентрації, K_{sp} – розчинність продукту, z – заряд. Поєднуючи рівняння (1) – (3), можна отримати:

$$J = \frac{RTK_{sp}}{6\pi N_a \eta r l [OH^-]^z}\ , \qquad (4)$$

де l – радіус частинки матриці. Це означає, що радіус введених заповнювачів обернено пропорційний швидкості дифузії первинних частинок. Менші частинки заповнювача утворюються за підвищеної температури. Малорозчинні сполуки утворюють менші агрегати. Більш крупніші наночастинки утворюються у більш концентрованому розчині. Однак розмір нанонастинок обмежений порами матриці.

Цей підхід важливий для вибору осаджувача: підвищення pH сприяє утворенню крупніших агрегатів. Тому в нашому випадку кращим є розчин слабкої основи NH_4OH.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Досліджено цеоліт Сокирницького родовища (Україна). Розмір гранул цеоліту становив 1-2 мм. Використовували наступні реактиви: $FeCl_3$, H_3PO_4, NH_4OH, а також солі двовалентних металів виробництва ТОВ «Черкасихімпром»).

Неочищений цеоліт (далі позначено як Z-In) промивали деоінізованою водою до візуально прозорої води, далі проводили оброблення кип'ятінням в 1 М H_3PO_4 1 год. Далі зразок цеоліту промивали водою до нейтральної реакції розчину і сушили за кімнатної температури (кислотна активація, зразок Z-Ac). Потім одну частину отриманого зразка обробляли 0,1 М $FeCl_3$ протягом 24 год, обробляли 0,1 М NH_4OH, промивали 0,01 М HCl, промивали деіонізованою водою до pH 6–7, сушили за кімнатної температури (маркували зразок Z-Fe). Частину зразка Z-Ac обробляли 0,1 М NaOH, промивали соляною 0,1 HCl, деіонізованою водою та сушили.

Рентгеноструктурний аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-3 (“Буревестник”, РФ) із вольфрамовим катодом, мідним анодом та нікелевим фільтром. Струм : 4 А. Вимірювання проводили з інтервалом $2\theta=10–70^o$ із кроком $0,01^o$. Попереднє оброблення включало: подрібнення зразка, нанесення порошку на плоску скляну підкладку.

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2022

Поверхневопористі характеристики зразків визначали низькотемпературною десорбцією азоту за допомогою Autosorb NOVA-6 B (Quantochrome I nstruments, США). Попередньо зразки прокалювали за 150° С.

Для встановлення морфології поверхні використовували скануючий електронний мікроскоп AZtecOne з детектором X-MaxN20 (Oxford Instruments, Великобританія). Для дослідження зразок готували, покриваючи надтонким шаром вуглецю при 3 Па. Час вакуумування – 10 хв., прискорювальна напруга – 20 кВ, робоча відстань між зондом і зразком – 3–6 мм, струм зонда – 1–20 пА. Фокусування та компенсацію астигматизму використовували для отримання чітких зображень.

За допомогою скануючого мікроскопу JEOL JSM 6700 F, (Jeol, Японія) встановлювали морфологію зразків. Попередньо частинки подрібнювали та очищували ультразвуком при 30 кГц за допомогою ванни Bandelin (Bandelin, Угорщина). Частинки зразка фіксували на мідній підкладці у вигляді тонкої плівки. Прискорювальна напруга становила 120 кВ.

Експерименти тестування сорбційних властивостей зразків проводили у статичному режимі, при співвідношенні т:ж 1:100. Використовували багатокомпонентний розчин, концентрація кожного з іонів Pb^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+} та Cu^{2+} становила 0,1 ммоль дм$^{-3}$. У розчині також були присутні іони Ca^{2+} (0,5 ммоль дм$^{-3}$). Концентрацію іонів визначали за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра Pye Unicam 8800 (Philips, Нідерланди). Вивчали вплив дозування сорбенту у розчин, діапазон збільшення дози від 0,5 до 10 г/дм$^{-3}$.

Ізотерми сорбції для розчину нітрату свинцю було отримано за температури 25 °С.

На рис. 1 а-е наведено результати СЕМ-досліджень вихідних і модифікованих зразків цеолітів.

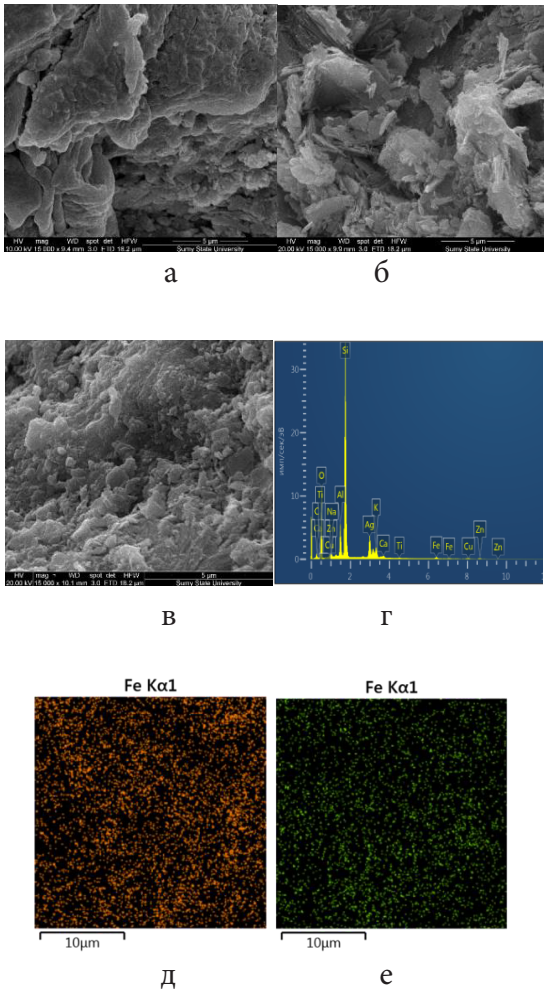


Рис. 1. СЕМ композиту Z-In (а, д), Z-Ac (б) та Z-Fe (в, г, е). На малюнках відображено СЕМ-зображення (а-в), спектри елементів (г), картування елементів Fe(д, е).

Fig.1. SEM microscopyof Z-In (a, e), Z-Ac (b) and Z-Fe (c, d, e) composites (a-c – SEMimage, d – spectra of elements, d, e – mapping of Fe elements.

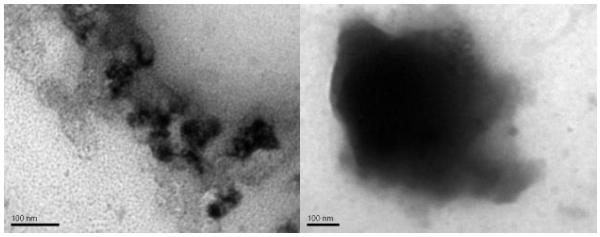
Таблиця 1
Table 1

Хімічний склад зразків
Chemicalcompositionofsamples

Елемент	Атомні %		
	Z-In	Z-Ac	Z-Fe
O	9.28	57.28	56.72
Al	3.83	3.82	3.41
Si	19.16	3.50	22.57
K	1.44	1.65	1.17
Na	0.67	–	0.36
Cu	0.31	0.28	0.21
Ca	0.76	0.33	0.31
Fe	0.31	0.30	0.41
C	34.0	11.92	14.64
Zn	0.13	0.23	0.17

Порівнюючи зразки Z-In та Z-Ac, можна відмітити, що поверхня композиту складається з великої кількісті частинок, розмір яких менший 1 мкм. Виявлено, що зразки складаються з наведених хімічних елементів, даних рис. 1г та таблиці 1. Необхідно зазначити, що ідентифікований вуглець у зразках відносимо до нанесеного шару при підготовленні зразків для мікроскопічного аналізу. Згідно отриманих даних, порівнюючи Z-In та Z-In/Ac, можна зробити висновок, що кислотна активація призводить до вимивання присутніх металів, у результаті співвідношення Al/Si та Fe/Si зменшується від 0,2 до 0,16 та від 0,016 до 0,013 відповідно. Згідно отриманих даних, у зразку Z-Ac натрій видаляється повністю. Крім цього, після оброблення лугом не спостерігаємо суттєвої зміни співвідношення Al/Si в зразку, що є важливим для осадження модифікатора. Також співвідношення Fe/Si збільшується в 1,5 рази. Це відповідає значенню кількох вагових відсотків модифікатора. Незважаючи на більший вміст заліза у композиті, спостерігаємо розподіл іонів Fe у вигляді "сітки" на поверхні композиту та відзначаємо більш "пухку" поверхню порівняно зі зразком Z-In (рис. 1д, а). Ці дані фактично вказують на концентрування іонів заліза переважно в частинках модифікатора. Розмір агрегатів модифікатора залежить від концентрації іонів OH- під час осадження.

Як випливає з рівняння (4), крупніші агрегати утворюються в більш лужних середовищах. Дійсно, осадження гідратованого оксиду заліза слабколужним розчином (NH_4OH) спричиняє утворення агрегатів, розмір яких становить до 100 нм (рис. 2а). Діаметр первинних частинок становить 30–50 нм. Більш крупніші частинки утворюються під час осадження сильним лугом (NaOH). У цьому випадку утворюються частинки мікронного розміру (рис. 2, б). Можна припустити, що це агреговані первинні частинки, на що вірогідно вказують нерівні краї частинок.



а б

Рис. 2. СЕМ-зображення частинок композитів, отриманих осадженням модифікаторів при використанні слабкого (а) та сильного лугу (б).

Fig. 2. SEM images of composite particles obtained by deposition of modifiers using weak (a) and strong alkali (b).

Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу (рис. 3), виявлено, що зразок складається в основному з клиноптилоліту, вміст якого становить 82%.

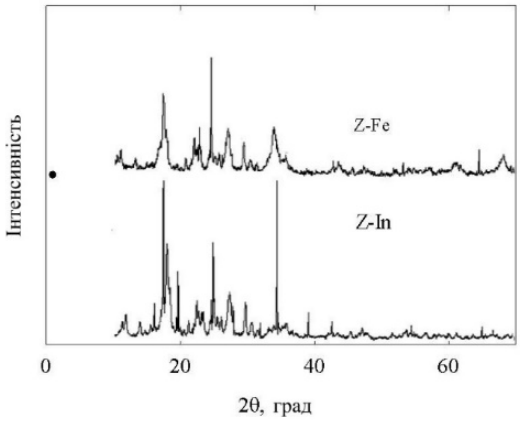
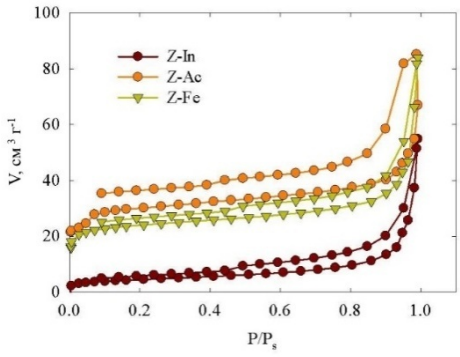


Рис. 3. Рентгенограми вихідного цеоліту та його композиту з гідратованим оксидом заліза.

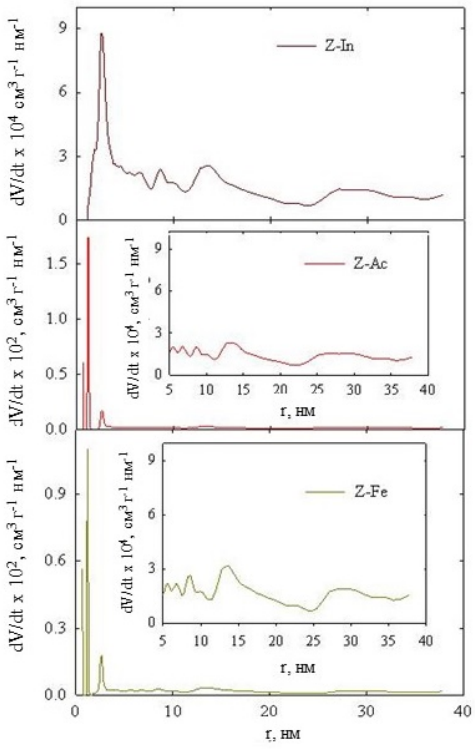
Fig.3. XRD patterns for the initial zeolite and its composite with hydrated iron oxide.

Ізотерми адсорбції – десорбції азоту наведено на рис. 4. Згідно з результатами, ізотерма вихідного зразка належить ймовірно до V-го типу [28] (довга рівна область, що супроводжується швидким зростанням під високим тиском). Це означає мезопористість зразка Z-In і досить слабку взаємодію адсорбат – адсорбент. У випадку активованих і модифікованих цеолітів ізотерми відповідають IV типу (сильна взаємодія).

Петлю гістерезису віднесено до типу А згідно класифікації де Бура, що вказує на циліндричні пори між тетраедрами AlO_4 та SiO_4. Після активації зразка кислотою спостерігаємо, що петля гістерезису стає ширшою порівняно з вихідним зразком. Крім цього, значення адсорбції нижче для композитного зразка.



а



б

Рис. 4. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (а) та диференціального розподілу пор за розміром (б). Вставка на рис. (б): розподіл пор за розмірами у більшому масштабі.

Fig. 4. Adsorption-desorption isotherms of nitrogen (a) and differential poresize distribution (b). Insert in fig. (b): size distribution of pores on a larger scale.

Згідно даних диференціального розподілу пор за розміром, спостерігаємо дуже вузькі інтенсивні піки при r = 1–2 нм (Z-Ac, Z-Fe). Варто відмітити, що ці піки не характерні для вихідного цеоліту. Припускаємо, що вони відповідають плечу більш широкого максимуму на рівні 3 нм. Дані порометричних показників зведено в таблицю 2.

Як видно, кислотна активація сприяє розвитку поверхні сорбенту, вочевидь завдяки розчиненню елементів присутніх у клиноптилоліті. Збільшення поверхні модифікованих сорбентів зумовлено високовпорядкованими порами в діапазоні розмірів 1–2 нм, оскільки мікропористість зменшується після кислотної активації. Домішки блокують впорядковані пори, активація розблоковує їх. Однак після модифікації ці пори частково блокуються.

Ймовірно, це пов'язано з осадженням продуктів розчинення оксидів у лужних середовищах. Дійсно, було виявлено невелике зменшення відношення Al/Si після модифікації (0,16 для Z-Ac та 0,15 для Z- Fe), що підтверджує це припущення.

Порівняльні характеристики показника мезопористості для Z-Ac та Z- Fe наведено у табл. 2.

Таблиця 2
Table 2
Характеристики пористої структури сорбентів
The porous structure of sorbents

Зразок	Питома поверхня, $м^2г^{-1}$	Об'єм пор, $см^3\ г^{-1}$	
		мікропори	мезопори
Z-In	16.0	$1.46*10^{-3}$	$8.4*10^{-2}$
Z-Ac	114.0	$0.38*10^{-3}$	$9.2*10^{-2}$
Z-Fe	88.6	$0.30*10^{-3}$	$10.2*10^{-2}$

Видалення іонів Ca^{2+} та Pb^{2+} з багатокомпонентних розчинів зразками Z-Ac та Z-Fe порівняно з вихідним Z-In наведено на рис. 5.

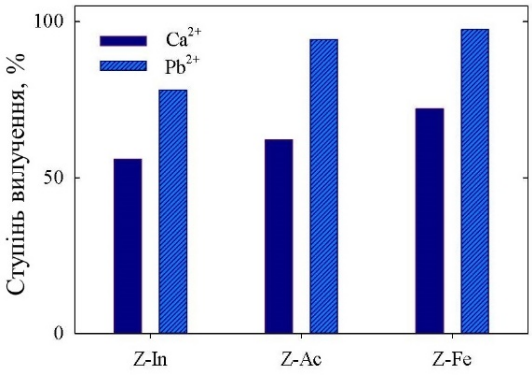


Рис. 5. Ступінь вилучення іонів Ca^{2+} та Pb^{2+}.
Fig.5. Removal degree of Ca^{2+} and Pb^{2+} ions.

Обидва зразки Z-Ac і Z-Fe демонструють знижене значення сорбції відносно інших іонів, присутніх у багатокомпонентному розчині, крім іонів Ca^{2+} та Fe^{2+}. Вочевидь це пов'язано зі зменшенням мікропористості сорбентів, яка впливає на селективність. Ймовірно, частину мікропор забезпечують добавки іншого гідратованого оксиду. Збільшення дозування сорбенту Z-Fe з 0,5 до 10 $г^*дм^{-3}$ призводить до зростання ступеня видалення іонів Pb^{2+} з 49 до 97 %. Для іонів Ca^{2+} значення видалення змінюється від 25 до 76 % відповідно.

Процес сорбції іонів Pb^{2+} з однокомпонентних розчинів описано за допомогою моделі Фрейндліха (рис. 6):

$$A = kC^n, \quad (5)$$

де k і n – константи (n<1, параметр відображає енергетичну неоднорідність поверхні), C – рівноважна концентрація розчину.

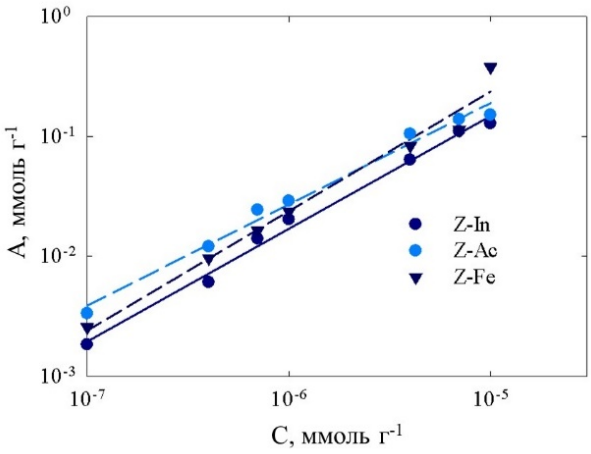


Рис. 6. Застосування моделі Фрейндліха для ізотерм поглинання Pb^{2+}.

Fig.6. Application of the Freundlich model to isotherms of Pb^{2+}sorption.

На відміну від вихідного та активованих зразків (*n* становить 0,94 та 0,84 відповідно), для композиту Z-Fe *n* становить 0,99. Це означає енергетичну однорідність поверхні зразка, де знаходяться нанорозмірні частинки гідратованого оксиду заліза.

ВИСНОВКИ. Отримано композит на основі природного цеоліту, що містить гідратований оксид заліза. Його осадження в слабколужних середовищах дозволяє отримати нанорозмірні частинки модифікатора. Як було прогнозовано, присутність нанорозмірного модифікатора прискорить сорбцію іонів. Слід підкреслити, що модифікація покращує сорбцію металів. Композит можна рекомендувати для пом'якшення води, а також для видалення іонів Pb^{2+} із водних розчинів.

Роботу виконано в межах держбюджетної теми НАН України № 0118U003903.

ZEOLITE-BASED NANOCOMPOSITE MODIFIED WITH HYDRATED IRON OXIDE (III) FOR REMOVAL OF HEAVY METALS

Yu.S. Dzyazko, L.M. Rozhdestvenka, O.V. Palchik K.O. Kudelko, T.V. Yatsenko, L.M. Ponomareva

[1]V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine
[2]Sumy State University Sumy, Rimskogo-Korsakovastr., 2, 40000, Ukraine
**e-mail: ludar777@ukr.net*

The theoretical approach, which allows us to control the formation of aggregates incorporated into porous matrixes has been developed and verified. It was established that the important parameter is the pH of a precipitator: the higher this value, the larger aggregates are formed. Based on the approach, a method of obtaining the composite based on natural clinoptilolite-based zeolite containing nanoparticles of hydrated iron oxide has been developed. The porous structure of composite sorbents has been studied. The sorbents were investigated using XRD, TEM, SEM methods. Weakly basic precipitator has been recommended in order to obtain the nanosized aggregates of the modifier. During the synthesis, porous structure of the zeolite substrate is transformed. Acid activation promotes the development of the sorbent surface, which leads to the dissolution of the elements present in clinoptilolite. The increase in the surface of the modified sorbents is due to highly ordered pores in the range of 1-2 nm, as

the microporosity decreases after acid activation. Impurities block ordered pores, and activation opens them. But after modification, these pores are partially blocked. This is probably caused by the precipitation of oxide dissolution products in alkaline media. Despite this fact, all the obtained samples of composite sorbents are mostly mesoporous. Sorption of di- and trivalent cations from multicomponent solution was studied. It was found that the presence of a nanoscale modifier accelerates ion absorption. The modified zeolite improves sorption of metals, which are not related to d-elements. The removal degree of Pb^{2+} ions reaches 97%. The isotherms of Pb^{2+}sorption are fitted with Freundlich model. In addition to the lead extraction from aqueous solutions, the sorbent could be also recommended for water softening.

Keywords: zeolites, nanoparticle aggregation, hydratedironoxide, sorbent, composite.

ЛІТЕРАТУРА

1. 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.
2. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Martovyi I.S.. Hydrated titanium dioxide modified with potassium cobalt hexacyanoferrate (II) for sorption of cationic and anionic complexes of uranium (VI). *Appl. Nanosci.* 2021. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01721-x.
3. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Ivanova I.S., Perlova N.O., Danilov M.O., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya., Dzyazko A.G. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U (VI) compounds from water. *Appl. Nanosci.* 2020, **10**. P. 4591–4602.
4. 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*. 9. P. 997–1004.
5. Myronchuk V.G., Dzyazko Yu.S., Zmievskii Yu.G., Ukrainets A.I., Bildukevich A.V., Kornienko L.V., Rozhdestvenskaya L.M., Palchik A.V.. Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery. *Acta Periodica Technologica*. 2017, **47**. P. 153–165.
6. Dzyaz'ko 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 Res. Let*. 2017, 12. 438 p.
7. Dzyaz'ko Yu. S., Belyakov V. N., Stefanyak N. V., Vasilyuk S. L. Anion-exchange properties of composite ceramic membranes containing hydrated zirconium dioxide. *Rus. J. Appl. Chem*. 2006, 79. P. 769–773.
8. Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V.. Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater. Today Proc*. 2019, **6**. P. 250–259.
9. Inglezakis V.J., Zorpas a.a. handbook of natural zeolites. *Dubay: Bentham Science* Publishers. 2012.
10. Osmanlioglu. A.E. Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey. *J. Hazard. Mater.* **137**. P. 332–335.

11. Inglezakis V.J., Fyrillas M.M., Stylianou M.A.. Two-phase homogeneous diffusion model for the fixed bed sorption of heavy metals on natural zeolites. *Micropor. Mesopor Mater*. 2018, **266**. P. 164–176.
12. Baek W., Ha S., Hong S., Kim S., Kim Y. Cation exchange of cesium and cation selectivity of natural zeolites: chabazite.. stilbite.. and heulandite. *Micropor. Mesopor. Mater*. 2018, **24**. P. 159–166.
13. Wibowo E., Rokhmat M., Murniati R., Abdullah M. Utilization of natural zeolite as sorbent material for seawater desalination. *Procedia Eng*. 2017, **170**. P. 8–13.
14. Zhang G., Liu Y., Zheng S, Hashisho Z. Adsorption of volatile organic compounds onto natural porous minerals. *J. Hazard. Mater.* 2019, **364**. P. 317–324.
15. Humelnicu I., Băiceanu A., Ignat. M.-E., Dulman V.The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. *Proc. Saf. Environ. Protect.*. 2017, **105. P.** 274–287.
16. Alonso-Vicario A., Ochoa-Gómez J.R., Gil-Río S., Gómez-Jiménez-Aberasturi. O., Ramírez-López C.A., Torrecilla-Soria J., Domínguez A. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater*. 2010, **134**. P. 100–107.
17. Siriwardane. R.V., Shen. M.S., Fisher E.P. Adsorption of CO_2, N_2 and O_2 on natural zeolites. *Energy Fuels*. 2003, **17**. P. 571–576.
18. Kurniawan T., Muraza O., Bakare I. A., Sanhoob M.A., Al-Amer A. M. Isomerization of n-butane over cost-effective mordenite catalysts dabricated via recrystallization of natural zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, **57**. P. 1894–1902.
19. Hwang E.-Y., Kim J.-R.. Choi J.-K., Woo H.-C., Park D.-W. Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2002, **62**. P. 351–364.
20. Tchernev. D.I. Natural zeolites in solar energy heating cooling and energy storage. *Reviews Mineral. Geochem*. 2001, **45**: 589–617.
21. Barczyk K., Mozgawa W., Król M. Studies of anions sorption on natural zeolites. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectroscopy.* 2014, **133**. P. 876–882.
22. Piri F., Mollahosseini A., Khadir A., Hossein M. M. Enhanced adsorption of dyes on microwave-assisted synthesized magnetic zeolite-hydroxyapatite nanocomposite. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019, **7**. P. 103–338.
23. Aeenjan F., Javanbakht V. Methylene blue removal from aqueous solution by magnetic clinoptilolite/chitosan/EDTA nanocomposite. *Res. Chem. Intermed.* 2018, **44**. P.1459–1483.
24. Dong J., Xu. Z., Kuznicki S.M. Magnetic multi-functional nano composites for environmental applications. *Adv. Funct. Mater*. 2009, **19**. P. 1268–1275.
25. Xie J., Wang Z., Wu D., Kong H.. Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationicand anionic pollutants from water. *Fuel*. 2014, **116**. P. 71–76.
26. Gidlow D.A. Lead toxicity. *Occupational Medicine*. 2004, **54**. P. 76–81.
27. Myerson A. S. Handbook of industrial crystallization.2nd. ed. Johannesburg.. Melbourne.. New Dalhy. Singapure: Butterworth-Heinemann. 2002.
28. Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press. 1982, 303 p.

REFERENCES

1. 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*. 2017. **210**: 3–15.
2. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Martovyi I.S.. Hydrated titanium dioxide modified with potassium cobalt hexacyanoferrate (II) for sorption of cationic and anionic complexes of uranium (VI). *Appl. Nanosci.* 2021. https://doi.org/10.1007/s13204-021-01721-x.
3. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Ivanova I.S., Perlova N.O., Danilov M.O., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya., Dzyazko A.G. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U (VI) compounds from water. *Appl. Nanosci.* 2020. **10**: 4591–4602.
4. 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*. 9: 997–1004.
5. Myronchuk V.G., Dzyazko Yu.S., Zmievskii Yu.G., Ukrainets A.I., Bildukevich A.V., Kornienko L.V., Rozhdestvenskaya L.M., Palchik A.V.. Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery. *Acta Periodica Technologica*. 2017. **47**: 153–165.
6. Dzyaz'ko 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 Res. Let.* 2017. 12: 438. https://doi.org/10.1186/s11671-017-2208-4.
7. Dzyaz'ko Yu. S., Belyakov V. N., Stefanyak N. V., Vasilyuk S. L. Anion-exchange properties of composite ceramic membranes containing hydrated zirconium dioxide. *Rus. J. Appl. Chem*. 2006. 79: 769–773. https://doi.org/10.1134/S1070427206050132.
8. Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V.. Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater. Today Proc*. 2019. **6**: 250–259. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.102.
9. Inglezakis V.J., Zorpas a.a. handbook of natural zeolites. *Dubay: Bentham Science* Publishers. 2012.
10. Osmanlioglu. A.E. Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey. *J. Hazard. Mater.* **137**: 332–335. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat. 2006.02.013.
11. Inglezakis V.J., Fyrillas M.M., Stylianou M.A.. Two-phase homogeneous diffusion model for the fixed bed sorption of heavy metals on natural zeolites. *Micropor. Mesopor Mater*. 2018. **266**:164–176. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.045.
12. Baek W., Ha S., Hong S., Kim S., Kim Y. Cation exchange of cesium and cation selectivity of natural zeolites: chabazite stilbite and heulandite. *Micropor. Mesopor. Mater*. 2018. **24**: 159–166. https://doi.org/ 10.1016/j.micromeso.2018.01.025.
13. Wibowo E., Rokhmat M., Murniati R., Abdullah M. Utilization of natural zeolite as sorbent material for seawater desalination. *Procedia Eng*. 2017. **170**: 8–13. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.002.
14. Zhang G., Liu Y., Zheng S, Hashisho Z. Adsorption of volatile organic compounds onto natural porous minerals. *J. Hazard. Mater.* 2019. **364**: 317–324. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.031.

15. Humelnicu I., Băiceanu A., Ignat. M.-E., Dulman V.. The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. *Proc. Saf. Environ. Protect.* 2017. **105:** 274–287. https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.016.
16. Alonso-Vicario A., Ochoa-Gómez J.R., Gil-Río S., Gómez-Jiménez-Aberasturi. O., Ramírez-López C.A., Torrecilla-Soria J., Domínguez A. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater*. 2010. **134**: 100–107. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.014.
17. Siriwardane. R.V., Shen. M.S., Fisher E.P. Adsorption of CO_2, N_2 and O_2 on natural zeolites. *Energy Fuels*. 2003. **17**: 571–576. https://doi.org/10.1021/EF020135L.
18. Kurniawan T., Muraza O., Bakare I. A., Sanhoob M.A., Al-Amer A. M. Isomerization of n-butane over cost-effective mordenite catalysts dabricated via recrystallization of natural zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. **57**: 1894–1902. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04040.
19. Hwang E.-Y., Kim J.-R.. Choi J.-K., Woo H.-C., Park D.-W. Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2002. **62**. 351–364. https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00134-6.
20. Tchernev. D.I. Natural zeolites in solar energy heating cooling and energy storage. *Reviews Mineral. Geochem*. 2001. **45**: 589–617. https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.17.
21. Barczyk K., Mozgawa W., Król M. Studies of anions sorption on natural zeolites. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectroscopy.* 2014. **133**: 876–882. https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.065.
22. Piri F., Mollahosseini A., Khadir A., Hossein M. M. Enhanced adsorption of dyes on microwave-assisted synthesized magnetic zeolite-hydroxyapatite nanocomposite. *J. Environ. Chem. Eng*. 2019: **7**. 103338. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103338.
23. Aeenjan F., Javanbakht V. Methylene blue removal from aqueous solution by magnetic clinoptilolite/chitosan/EDTA nanocomposite. *Res. Chem. Intermed.* 2018. **44**:1459–1483. https://doi.org/10.1007/s11164-017-3179-x.
24. Dong J., Xu. Z., Kuznicki S.M. Magnetic multi-functional nano composites for environmental applications. *Adv. Funct. Mater*. 2009. **19**: 1268–1275. https://doi.org/10.1002/adfm.200800982.
25. Xie J., Wang Z., Wu D., Kong H.Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationicand anionic pollutants from water. *Fuel*. 2014. **116**: 71-76. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.126.
26. Gidlow D.A. Lead toxicity. *Occupational Medicine*. 2004. **54**: 76–81. https://doi.org/ 10.1093/occmed/kqh019.
27. Myerson A. S. Handbook of industrial crystallization.2nd. ed. Johannesburg.. Melbourne.. New Dalhy. Singapure: Butterworth-Heinemann: 2002.
28. Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press. 1982. 303.

Стаття надійшла 14.03.2022.

УДК 541.124.7:546.271-386 doi: 10.33609/2708-129X.88.03.2022.40-47

ЗАКОНОМІРНОСТІ ГЕНЕРУВАННЯ ВОДНЮ ШЛЯХОМ ГІДРОЛІЗУ БОРОГІДРИДУ НАТРІЮ НА ІММОБІЛІЗОВАНИХ ПЛАТИНОВИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

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

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

Розроблено платинові каталізатори, іммобілізовані на кількох носіях, та досліджено їхню ефективність при гідролізі борогідриду натрію в проточних реакторах. Показано, що активними і надійними є нанодисперсні платинові каталізатори, іммобілізовані на вуглецевій тканині і особливо на синтетичному кордієриті стільникової структури, поверхнево модифікованому шаром Al_2O_3. Середня швидкість виділення водню при гідролізі $NaBH_4$ на таких каталізаторах зростає при збільшенні швидкості протікання його розчину через реактор, однак ступінь конверсії борогідриду натрію при цьому знижується із-за зменшення тривалості контакту розчину з каталізатором. Нанодисперсні платинові каталізатори на поверхнево модифікованому кордієриті забезпечують високу і стабільну швидкість генерування водню при помірному нагріванні розчину $NaBH_4$ (60 ± 5°C). Використання генераторів водню з такими каталізаторами у поєднанні з батареями паливних комірок є перспективним для створення автономних джерел електроживлення.

Ключові слова: генерування водню, гідроліз борогідриду натрію, нанодисперсні платинові каталізатори.

ВСТУП. Гідроліз борогідриду натрію є одним з найбільш продуктивних методів генерування водню, який можна використовувати, зокрема, для живлення паливних комірок із водневим анодом. У лужних розчинах взаємодія $NaBH_4$ з водою практично не відбувається, що дає можливість зберігати такі розчини тривалий час.Однак за присутності каталізаторів реакція гідролізу борогідриду активно перебігаєза кімнатної температури з утворенням водню та метаборату натрію [1]:

$$NaBH_4 + 2H_2O = NaBO_2 + 4H_{2.} \qquad (1)$$

Згідно з наведеною реакцією, в результаті повного гідролізу одного моля $NaBH_4$ утворюються 4 молі водню – два з борогідриду і два з води. Гідроліз 1 г $NaBH_4$за стан-

дартних умов дає 2,37 л водню. Отриманий водень є забрудненим лише водяною парою і його можнаподавати на аноди паливних комірок без очищення і зволоження. Інший продукт гідролізу ($NaBO_2$) є екологічно безпечним і може бути відновленим до борогідриду. Швидкість цієї реакції залежить від багатьох параметрів і її легко можна контролювати.

Є відомими понад 300 гомогенних та гетерогенних каталізаторів реакції гідролізу борогідриду натрію, серед яких органічні та мінеральні кислоти, благородні та неблагородні метали, сплави і композити на їхній основі, галогеніди і бориди металів тощо, в тому числі нанодисперсні каталізатори, іммобілізовані на різних носіях (наприклад, на оксидах металів або на активованому вугіллі) [1–4]. Літературні дані свідчать, що найбільш активними металами-каталізаторами гідролізу $NaBH_4$ є родій, рутеній та платина. Проте має місце значна розбіжність в опублікованих даних, оскільки активність каталізаторів залежить від умов відновлення та іммобілізації металів, природи використаних прекурсорів, кількості активної фази каталізатора та типу носія.

У зазначеній роботі розроблено платинові каталізатори, іммобілізовані на кількох носіях, і досліджено закономірності гідролізу борогідриду натрію в лужному розчині при застосуванні таких каталізаторів у проточних пласких та циліндричних реакторах.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.*Для застосування в пласкому проточному реакторі було приготовано нанодисперсний платиновий каталізатор, іммобілізований на вуглецевій тканині. Нанодисперсну платину було спочатку нанесено на вуглецеву сажу Vulcan XC-72 (до 40 мас.%) із використанням розчину $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, етиленгліколю та формальдегіду. Для регулювання розміру частинок платини використовували полівінілпіролідон. При його концентрації 0,2 % розмір платинових частинок становив 2–3 нм, але при збільшенні вмісту полівінілпіролідону до 0,6–1,2 % розмір частинок зменшувався до 1,5–2 нм.Далі шляхом ультразвукового оброблення при частоті 22–25 кГц протягом 2–3 хв. було приготоване каталітичне чорнило, до складу якого входили платиновий каталізатор Pt(40 %)/Vulcan XC-72 та 30–50 мас.% 5 %-ї дисперсії мономера Nafion (ND) D521 на спиртовій основі 1100 EW. Отримане чорнило наносили на вуглецеву тканину PlainCarbon Cloth-1071 HCBшарами шляхом розпилювання за допомогою аерографа. Для надання кращої адгезії шарів чорнила до тканини виконували їхнє проміжне сушіння. Після нанесення на вуглецеву тканину певної кількості каталізатора проводили вимірювання маси зразка на аналітичних терезах. Нанесення каталізатора повторювали до досягнення необхідної його маси (1–2 мг/см^2). З обробленої таким чином вуглецевої тканини вирізали зразки розміром 2,5×2,5 см, які термічно обробляли за 130°С, після чого використовували в пласкому проточному реакторі.

Як інший носій для іммобілізації нанодисперсної платини і застосування як у пласкому, так і в циліндричному реакторах використали комерційний синтетичний монолітний стільниковий кордієрит (загальна формула $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)зі щільністю квадратних каналів 400 штук на квадратний дюйм (YixingNonmetallicC hemicalFactory, Китай). Поперечна площа

каналів становила 1 мм^2. Блочний платиновий каталізатор приготували згідно з технологічним процесом, описаним в [5]. Основними етапами застосованого процесу були: приготування розчинів для створення шару вторинного носія (Al_2O_3) на поверхні кордієриту, безпосереднє формування шару вторинного носія та нанесення нанодисперсної платини на модифіковані керамічні блоки-матриці стільникової структури.

Розчини для нанесення вторинного носія готували наступним чином: азотнокислий алюміній $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ висушували у сушильній шафі за температури 140 °С упродовж 12 годин до утворення оксинітрату алюмінію $Al(OH)_l(NO_3)_m \cdot nH_2O$. Співвідношення азотнокисного алюмінію та оксинітрату алюмінію, який утворювався за термічного оброблення, досягало 2,5–2,7:1. Отриману суміш нітрату та оксинітрату алюмінію розчиняли у воді за кімнатної температури. Далі розчин доводили до кипіння. За постійного перемішування додавали нітрат амонію і кип'ятили до повного розчинення осаду і утворення прозорого колоїдного розчину густиною 1,4 г/см^3. Концентрацію розчину корегували додаванням води або азотнокислого алюмінію, або оксинітрату алюмінію. Величину pHрозчину (3,0–3,5) контролювали за допомогою індикаторного паперу.

Для нанесення шару вторинного носія керамічний блок занурювали у розчин солей алюмінію. Після витримування блоку в розчині (2–3 хв.) залишки розчину видували з пор та стінок блоку стисненим повітрям та висушували за 110°С, після чого прожарювали за 550°С протягом 3 годин.

Нанесення нанодисперсної платини на поверхню керамічної блочної матриці, модифікованої шаром вторинного носія, здійснювали шляхом просочування носія водним розчином платинохлористоводневої кислоти H_2PtCl_6. Після просочування блоки продували повітрям для видалення залишків розчину, сушили на повітрі за температури 110 °С протягом 1 години і прожарювали за температури 550 °С в атмосфері повітря протягом 3 годин. Вміст платини в отриманому монолітному каталізаторі становив 20 мг на 1 г керамічного блоку. Для активації платини проводили її відновлення у 10 %-му розчині борогідриду натрію.

Крім цього для циліндричного реактора приготували платинові каталізатори на інших носіях: 1) 100 мг платинового каталізатора Pt(40 %)/Vulcan XC-72 нанесли на вуглецеву тканину (50 см^2), яку потім скрутили разом із поліамідною сіткою (4 отвори на дюйм) і запакували в реактор; 2) на 2 г активованого гранульованого вугілля АГ-3 за допомогою поліольного синтезу і відновлення борогідридом натрію нанесли 150 мг платини та помістили в реактор; 3) на пористу знежирену та протравлену титанову крихту електрохімічно нанесли платину з електроліту, що містив 25 г/л K_2PtCl_6, 100 г/л $NaNO_2$ та 20 мл/л розчину аміаку (0,915 г/см^3), за температури 70 °С та катодній густині струму 20 мА/см^2. За вказаних умов електролізу катодний вихід платини за струмом становив близько 30 %. Масу платини, що осіла на титанову крихту, контролювали гравіметрично. Кількість платини на поверхні титанової крихти становила 1–4 мг/см^2.

Реактори було виготовлено з оргскла (див. рис. 1*а*). Пласкі реактори складалися з двох пластин із заглибинами, в яких зна-

ходився носій з нанесеним на нього каталізатором. Для забезпечення герметичності реактора між пластинами розміщували силіконову прокладку, після чого пластини щільно з'єднували за допомогою болтів і гайок із нержавіючої сталі. Підведення в реактор лужного розчину $NaBH_4$ і відведення продуктів гідролізу здійснювали через відповідні вклеєні штуцери з оргскла. Проточні циліндричні реактори з однієї сторони мали отвір для загруження носія з каталізатором та фланець для герметизації. Розміри реакторів залежали від виду і розмірів каталітичних матеріалів.

а *б*

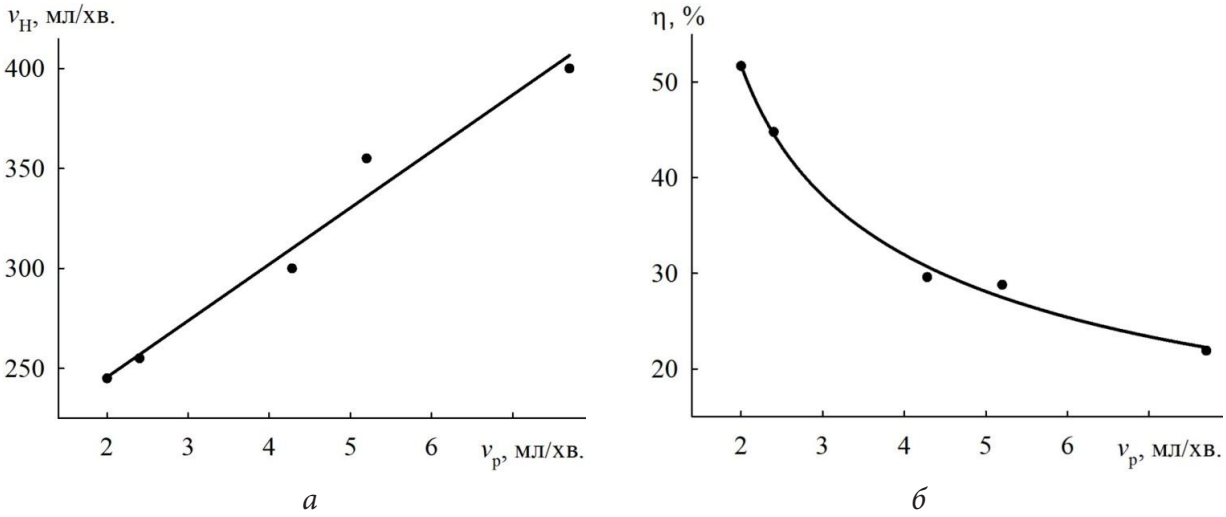
Рис. 1. Реактори для генерування водню (*а*): *1* – плаский; *2* – циліндричний та волюмометрична установка (*b*): *1* – евдіометр; *2* – кристалізатор; *3* – реактор; *4* – перистальтичний насос; *5* – стакан із лужним розчином борогідриду натрію; *6* – з'єднувальні трубопроводи; *7* – сепаратор.

Fig.1. Reactors for hydrogen generation (*a*): flat (*1*);cylindrical (*2*) and volumetric installation (*b*): eudiometer (*1*); crystallizer (*2*); reactor (*3*); peristaltic pump (*4*), glass with alkaline solution of sodium borohydride (*5*); connecting pipelines (*6*); separator (*7*).

Для оцінки швидкості гідролізу борогідриду натрію в реакторах на розроблених каталізаторах було створено волюмометричну установку, яка дозволяла вимірювати об'єм виділеного водню через певні проміжки часу (див. рис. 1*б*). Основними компонентами установки були: реактор із каталізатором, перистальтичний насос рр 1–05, евдіометр та сепаратор для збору рідких продуктів гідролізу. Через реактори пропускали 10 %-й розчин $NaBH_4$, який містив також 5 % NaOH як стабілізуючу добавку. Виміряні значення об'єму водню перераховували на нормальні умови та розраховували середню швидкість виділення водню за методикою, описаною в [6]. Ступінь конверсії борогідриду натрію розраховували як відсоткову частку об'єму виділеного водню від теоретично можливого його об'єму.

На рис. 2 наведено отримані характеристики гідролізу $NaBH_4$ в пласкому реакторі на нанодисперсному платиновому ката-

лізаторі Pt(40 %)/Vulcan XC-72, іммобілізованому на вуглецевій тканині. Видно, що середня швидкість виділення водню була прямо пропорційною швидкості протікання лужного розчину $NaBH_4$ в дослідженому діапазоні її значень і досягала 400 мл/хв. за швидкості протікання 7,8 мл/хв., що є достатнім для стабільної роботи батареї воднево-повітряних паливних комірок потужністю 30 Вт. Ступінь конверсії борогідриду натрію (рис. 2*б*) знижувався при збільшенні швидкості протікання розчину із-за зменшення тривалості контакту розчину з каталізатором.



а *б*

Рис. 2. Залежності середньої швидкості виділення водню (*а*) та ступеня конверсії борогідриду натрію (*б*) від швидкості протікання через реактор 10 % розчину $NaBH_4$, що містив також 5 % NaOH, за температури 24 °С.

Fig.2. Dependences of the average rate of hydrogen evolution (*a*) and the degree of sodium borohydride conversion (*b*) on the rate of flow through the reactor of a 10 % $NaBH_4$ solution,also containing 5 % NaOH, at a temperature of 24°C.

Результати, отримані при дослідженні гідролізу $NaBH_4$ в циліндричному реакторі на розроблених платинових каталізаторах показали, що платинований титан менш активний, ніж каталізатор, отриманий поліольним методом. Вочевидь на поверхні титанової крихти утворився суцільний платиновий покрив, який менш активний, ніж нанодисперсна платина. Встановили також, що при формуванні рулону з вуглецевої тканини з іммобілізованим на ній платиновим каталізатором останній відшаровувався і обсипався, тому активність такого каталітичного матеріалу в циліндричному реакторі була нижчою, ніж у пласкому.

Перспективним для гідролізу $NaBH_4$ виявився нанодисперсний платиновий каталізатор, іммобілізований на кордієриті стільникової структури з поверхнею, попередньо модифікованою оксидом алюмінію. Як слідує з рис. 3, залежності об'єму

виділеного водню від тривалості гідролізу є лінійними за винятком незначного початкового індукційного періоду. Отже, швидкість виділення водню з лужного 10 % розчину $NaBH_4$ при його гідролізі з використанням такого каталізатора є практично постійною, якщо швидкість потоку розчину та концентрація борогідриду натрію не змінюються. При підвищенні швидкості потоку розчину виділення водню прискорюється. Таким чином, такий каталізатор забезпечує високу і стабільну швидкість генерування водню. Нагрівання розчину $NaBH_4$ при цьому є помірним (60 ± 5°C) [7].

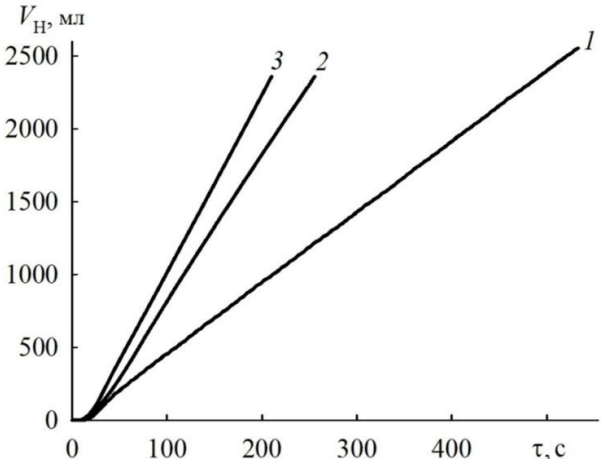


Рис. 3. Залежності об'єму водню, що виділився під час гідролізу 10 мл 10 % розчину $NaBH_4$ + 5 % NaOH, від тривалості гідролізу в циліндричному проточному реакторі об'ємом 5 мл при швидкості потоку розчину (мл/хв.): *1*–1,1; *2*–2,4; *3*–2,75.

Fig. 3. Dependences of the volume of hydrogen released during the hydrolysis of 10 ml of 10 % $NaBH_4$ + 5 % NaOH solution on the duration of hydrolysis in a 5 ml cylindrical flow reactor at a solution flow rate (ml/min): 1.1 (*1*); 2.4 (*2*); 2.75 (*3*).

Випробування генерування водню шляхом гідролізу 1,1 л 10 %-го лужного розчину $NaBH_4$ у пласкому проточному реакторі з платиновим каталізатором, іммобілізованим на поверхнево модифікованому кордієритовому блоці з розмірами 60×24×12 мм, показало, що за швидкості генерування водню 0,42 л/хв. кількість виділеного водню достатня для забезпечення роботи батареї паливних комірок потужністю 30 Вт протягом 9–10 год. При збільшенні швидкості протікання розчину $NaBH_4$ через реактор середня швидкість виділення водню зростала і досягала значень, достатніх для живлення батареї паливних комірок потужністю до 100 Вт.

ВИСНОВКИ. Отримані результати свідчать, що гідроліз лужних розчинів борогідриду натрію з використанням нанодисперсних платинових каталізаторів є ефективним методом отримання водню безпосередньо в місці його використання, зокрема, для живлення батарей паливних комірок із водневим анодом. Іммобілізація нанодисперсної платини на вуглецевій тканині і особливо на синтетичному кордієриті стільникової структури, поверхнево модифікованому шаром Al_2O_3, забезпечує високу і стабільну швидкість генерування водню при помірному розігріванні розчину $NaBH_4$. Генератори водню, в яких гідроліз борогідриду натрію відбувається на таких каталізаторах, у поєднанні з батареями паливних комірок є перспективними для створення автономних систем електроживлення.

Роботу виконано в межах проекту G5233 «Портативне енергопостачання» програми НАТО «Наука заради миру та безпеки».

REGULARITIES OF HYDROGEN GENERATION BY HYDROLYSIS OF SODIUM BOROHYDRIDE ON IMMOBILIZED PLATINUM CATALYSTS

Yu.K. Pirskyy, F.D. Manilevich, A.V. Kutsyi

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Prosp., Kyiv 03142, Ukraine
**e-mail: fedor@ionc.kar.net*

Sodium borohydride hydrolysisis one of the most productive hydrogengeneration methods, which can be used, inparticular, to power fuel cells with a hydrogenanode. In alkaline solutions, the interaction of $NaBH_4$ with water practically does not occur, which makes it possible to store such solutions for a longtime. However, in the presence of catalysts, the borohydride hydrolysis reaction actively proceeds at room temperature with the formation of hydrogenand sodium metaborate.

More than 300 homogeneous and heterogeneous catalysts for the hydrolysis of sodium borohydride are known, among which the most active metal catalysts are nanodispersed rhodium, ruthenium, and platinum immobilized on various substrates. The activity of such catalysts depends on the conditions of the reduction and immobilization of metals, the nature of used precursors, the amount of active phase of the catalyst, and the type of substrate. In this work, platinum catalysts immobilized on several substrates are developed, and the regularities of hydrolysis of sodium borohydride in alkaline solution when using such catalysts in flowing flat and cylindrical reactors are investigated.

Using various methods, platinum was deposited on carbon black and carbon cloth, on activated granular carbon, on titanium crumb, and on synthetic cordierite of honey combstructure with surface, previously modified by alumina. It is shown that nanodisperse platinum catalysts immobilized on carbon black and carbon cloth and especially on synthetic cordierite of cellular structure with surface previously modified by Al_2O_3 layer are active and reliable. The average rate of hydrogen evolution during hydrolysis of $NaBH_4$ on such catalysts increases with increasing flow rate of its solution through the reactor, but the degree of conversion of sodium borohydride decreases due to the reduced duration of contact of the solution with the catalyst. Nanodisperse platinum catalysts on surface-modified cordierite provide a highandstable rate of hydrogengeneration with moderate heating of $NaBH_4$ solution (60±5 °C). The use of hydrogen generators with such catalysts in combination with fuel cell batteries is promising for the creation of autonomous powers ources.

Keywords: hydrogen generation, hydrolysis of sodium borohydride, nanodisperse platinum catalysts.

ЛІТЕРАТУРА

1. Abdelhamid H.N. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, 46(1). P. 726–765. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.186.
2. Liu B.H., Li Z.P. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *J. Power Sources*, 2009, 187(2). P. 527–534. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.032.

3. Muir Sean S., Yao Xiangdong. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, 36(10). P. 5983–5997. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.032.
4. Demirci Umit B. The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, 40(6). P. 2673–2691. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.067.
5. Strizhak P.E., Soloviev S.O., Trypolskyi A.I., Kirienko P.I., Stoliarchuk I.L. Self-sustained flameless heat generator based on catalytic oxidation of methane or propane-butane mixture for various object heating, including for field heating. *Sci. Innov.*, 2016, 12(5). P. 28–40. DOI: https://doi.org/10.15407/scine12.05.028.
6. Manilevich F.D., Pirskyy Yu.K., Danil'tsev B.I., Kutsyi A.V., Yartys V.A. Studies of the hydrolysis of aluminum activated by additions of Ga-In-Sn eutectic alloy, bismuth or antimony. *Materials Science*, 2020, 55(4). P. 536–547. DOI: 10.1007/s11003-020-00336-x.
7. Yartys V., Zavaliy I., Kytsya A., Berezovets V., Pirskyy Yu., Manilevich F., Verbovytskyy Yu., Lyutyy P. Ni-, Co- and Pt-based nanocatalysts for hydrogen generation via hydrolysis of $NaBH_4$. *Hydrogen based energy storage: status and recent development*. Monograph / Ed. by V.A. Yartys, Yu.M. Solonin, I.Yu. Zavaliy. Lviv: Prostir-M, 2021. P. 94–104. DOI: 10.15407/materials2021.

REFERENCES

1. Abdelhamid H.N. A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. 46(1): 726–765. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.09.186.
2. Liu B.H., Li Z.P. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *J. Power Sources*. 2009. 187(2): 527-534. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.032.
3. Muir Sean S., Yao Xiangdong. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. 36(10): 5983–5997. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.032.
4. Demirci Umit B. The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. 40(6): 2673–2691. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.067.
5. Strizhak P.E., Soloviev S.O., Trypolskyi A.I., Kirienko P.I., Stoliarchuk I.L. Self-sustained flameless heat generator based on catalytic oxidation of methane or propane-butane mixture for various object heating, including for field heating. *Sci. Innov*. 2016. 12(5): 28–40. DOI: https://doi.org/10.15407/scine12.05.028.
6. Manilevich F.D., Pirskyy Yu.K., Danil'tsev B.I., Kutsyi A.V., Yartys V.A. Studies of the hydrolysis of aluminum activated by additions of Ga-In-Sn eutectic alloy, bismuth or antimony. *Materials Science*. 2020. 55(4): 536–547. DOI: 10.1007/s11003-020-00336-x.
7. Yartys V., Zavaliy I., Kytsya A., Berezovets V., Pirskyy Yu., Manilevich F., Verbovytskyy Yu., Lyutyy P. Ni-, Co- and Pt-based nanocatalysts for hydrogen generation via hydrolysis of $NaBH_4$. *Hydrogen based energy storage: status and recent development*. Monograph / Ed. by V.A. Yartys, Yu.M. Solonin, I.Yu. Zavaliy. Lviv: Prostir-M. 2021. 94–104. DOI: 10.15407/materials2021.

Стаття надійшла 08.04.2022.

UDK: 544-971 doi: 10.33609/2708-129X.88.03.2022.48-60

WHAT IS NEGATIVE ENTROPY AND HOW DOES IT AFFECT THE SUSTAINABILITY OF REGIONS DURING THE WARFARE.

***K.D.Pershina*[1]**

[1]V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34, Akad. Palladin av., 03142, Kyiv, Ukraine
e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua

The impact of warfare in one region on other regions is shown using the base fundamental thermodynamics laws and trends of decreasing entropy. The physical sense of the negentropy is described use of the principles of chemical thermodynamics. A phenomenological model for the description impact of warfare on the ecological part of the region is proposed. According to this model, a system without plants, with destroyed soils, can't be alive without external factors. Based on thermodynamic differences between turbulent and laminar flows, the capability of the zones formation with an absence of the ability to any own functioning outside zone with military actions is shown. With the rising number of influencing factors, especially in large areas, the probability of narrowing and loss of zones with a stable state as in the region with military action but in neighboring regions increases.

Keywords: negentropy, warfare, sustainability, thermodynamics, open system, environment.

INTRODUCTION. The concept of sustainable development has prevailed in modern society since 1992, which was declared in Rio as «Rio declaration on Environment and Development∫, (Rio declaration) of the United Nations Conference on Environment and Development (UNCED) in June 1992. The Principles of the Rio conference were made concrete in Agenda 21, the comprehensive plan of action for the 21st century which was adopted by more than 170 governments [1,2]. Such principles are 27 (Table 1).

Table 1. Principles of sustainable development and their background [3]

N⁰	Principle	Background
1	Human beings are at the center of concerns for sustainable development	They are entitled to a healthy and productive life in harmony with **Nature**
2	States have, in accordance with the Charter of the United Nations and the principles of international law, the sovereign right to exploit their own resources pursuant to their own environmental and developmental	Do not cause damage to the **environment** of other States or of areas beyond the limits of national jurisdiction.

	policies, and the responsibility to ensure that activities within their jurisdiction or control do not cause damage to the environment of other States or of areas beyond the limits of national jurisdiction.	
3	The right to development must be fulfilled so as to equitably meet developmental and environmental needs of present and future generations.	**Environmental** needs of present and future generations
4	In order to achieve sustainable development, environmental protection shall constitute an integral part of the development process and cannot be considered in isolation from it.	**Environmental protection** shall constitute an integral part of the development process and cannot be considered in isolation from it
5	All States and all people shall cooperate in the essential task of eradicating poverty as an indispensable requirement for sustainable development, in order to decrease the disparities in standards of living and better meet the needs of the majority of the people of the world.	Eradicating **poverty** is an indispensable requirement for sustainable development, in order to decrease the **disparities in standards of living** and better meet the needs of the majority of the people of the world.
6	The special situation and needs of developing countries, particularly the least developed and those most environmentally vulnerable, shall be given special priority.	International actions in the field of **environment** and development should also address the interests and needs of all countries.
7	States shall cooperate in a spirit of global partnership to conserve, protect, and restore the health and integrity of the Earth's ecosystem. In view of the different contributions to global environmental degradation, States have common but differentiated responsibilities. The developed countries acknowledge the responsibility that they bear in the international pursuit of sustainable development in view of the pressures their societies place on the global environment and of the technologies and financial resources they command.	States shall cooperate in a spirit of global partnership to conserve, protect, and restore the health and integrity of the **Earth's ecosystem**.
8	To achieve sustainable development and a higher quality of life for all people, States should reduce and eliminate unsustainable patterns of production and consumption and promote appropriate demographic policies.	States should reduce and **eliminate unsustainable** patterns of production and consumption and promote appropriate **demographic policies**.
9	States should cooperate to strengthen endogenous capacity building for sustainable development by improving scientific understanding through exchanges of scientific and technological knowledge, and by enhancing the development, adaptation, diffusion, and transfer of technologies, including new and innovative technologies.	Common building for sustainable development by improving **scientific** understanding through exchanges of scientific and technological knowledge

10	Environmental issues are best handled with the participation of all concerned citizens, at the relevant level. At the national level, each individual shall have appropriate access to information concerning the environment that is held by public authorities, including information on hazardous materials and activities in their communities, and the opportunity to participate in decision-making processes. States shall facilitate and encourage public awareness and participation by making information widely available. Effective access to judicial and administrative proceedings, including redress and remedy, shall be provided.	At the national level, each individual shall have appropriate access to information concerning the **environment** that is held by public authorities, including information on hazardous materials and activities in their communities, and the opportunity to participate in decision-making processes
11	States shall enact effective environmental legislation. Environmental standards, management objectives, and priorities should reflect the environmental and developmental context to which they apply. Standards applied by some countries may be inappropriate and of unwarranted economic and social cost to other countries, in particular developing countries	**Environmental** standards, management objectives, and priorities should reflect the environmental and developmental context to which they apply.
12	States should cooperate to promote a supportive and open international economic system that would lead to economic growth and sustainable development in all countries, to better address the problems of environmental degradation. Trade policy measures for environmental purposes should not constitute a means of arbitrary or unjustifiable discrimination or a disguised restriction on international trade. Unilateral actions to deal with environmental challenges outside the jurisdiction of the importing country should be avoided. Environmental measures addressing transboundary or global environmental problems should, as far as possible, be based on an international consensus.	To promote a supportive and open international **economic** system that would lead to economic growth and sustainable development in all countries, to better address the problems of **environmental** degradation.
13	States shall develop national law regarding liability and compensation for the victims of pollution and other environmental damage. States shall also cooperate in an expeditious and more determined manner to develop further international law regarding liability and compensation for adverse effects of environmental damage caused by activities within their jurisdiction or control to areas beyond their jurisdiction.	To develop national and international law regarding liability and compensation for the victims of pollution and other **environmental** damage.

14	States should effectively cooperate to discourage or prevent the relocation and transfer to other States of any activities and substances that cause severe environmental degradation or are found to be harmful to human health.	Cooperation to discourage or prevent the relocation and transfer to other States of any activities and substances that cause severe **environmental** degradation or are found to be **harmful to human health**.
15	In order to protect the environment, the precautionary approach shall be widely applied by States according to their capabilities. Where there are threats of serious or irreversible damage, lack of full scientific certainty shall not be used as a reason for postponing cost-effective measures to prevent environmental degradation	To protect the **environment** and to prevent **environmental** degradation
16	National authorities should endeavor to promote the internalization of environmental costs and the use of economic instruments, taking into account the approach that the polluter should, in principle, bear the cost of pollution, with due regard to the public interest and without distorting international trade and investment.	To promote the internalization of **environmental costs** and the use of economic instruments
17	Environmental impact assessment, as a national instrument, shall be undertaken for proposed activities that are likely to have a significant adverse impact on the environment and are subject to a decision of a competent national authority	**Environmental** impact assessment
18	States shall immediately notify other States of any natural disasters or other emergencies that are likely to produce sudden harmful effects on the environment of those States. Every effort shall be made by the international community to help States so afflicted.	**Environmental** security
19	States shall provide prior and timely notification and relevant information to potentially affected States on activities that may have a significant adverse transboundary environmental effect and shall consult with those States at an early stage and in good faith.	Transboundary **environmental** effect and **environmental** security
20	Women have a vital role in environmental management and development. Their full participation is therefore essential to achieve sustainable development.	Gender **policy**
21	The creativity, ideals and courage of the youth of the world should be mobilized to forge a global partnership in order to achieve sustainable development and ensure a better future for all.	The place of youth in sustainable development, youth **policy**

22	Indigenous people and their communities and other local communities have a vital role in environmental management and development because of their knowledge and traditional practices. States should recognize and duly support their identity, culture and interests and enable their effective participation in the achievement of sustainable development.	
23	The environment and natural resources of people under oppression, domination and occupation shall be protected	Indigenous people **policy**
24	Warfare is inherently destructive of sustainable development. States shall therefore respect international law providing protection for the environment in times of armed conflict and cooperate in its further development, as necessary.	To protect **environment** in times of warfare
25	Peace, development and environmental protection are interdependent and indivisible.	**Peace**, development, and **environmental** protection are interdependent and indivisible.
26	States shall resolve all their environmental disputes peacefully and by appropriate means in accordance with the Charter of the United Nations.	To resolve **environmental** disputes peacefully
27	States and people shall cooperate in good faith and in a spirit of partnership in the fulfilment of the principles embodied in this Declaration and in the further development of international law in the field of sustainable development.	To further development of international **law** in the field of sustainable development.

If you look at these principles, there are only seven from twenty-seven, which would not mention the environment. Moreover, the twenty-four principles are like a non-understanding declaration. There are no differences between international warfare, military action, and national military conflicts. And, from my point of view, such a definition creates some difficulties to resolved environmental problems and problems of region's sustainability. The question arises why? The answer to these questions is the purpose of my work.

SUSTAINABLE DEVELOPMENT AND NEGENTROPY IN OPEN NONEQUILIBRIUM SYSTEMS. Let's start from the basic principles of thermodynamics for open nonequilibrium systems (including all ecological systems). It is nessesary to understand thier ability to sustanable development. At the beginning of the 20th century, V.I. Vernadsky introduced a term named negative entropy [4], the physical meaning of which was improved in the works of E. Schrödinger [5,6], I.R. Prigogine [7], Klimontovich [8,9] and others [10,11]. Such

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2022

works were based exclusively on classical physical parameters: temperature, pressure, energy, and such a statistically distributed parameter as entropy. But to consider macroscopic phenomena, only entropy allows us to statistically describe the degree of chaos and ability of the closed system for independent existence.

The classical form of the second law of thermodynamics connects entropy with the measure of heat transferred to the system.

$$dQ = TdS \quad (1)$$

According to this law, heat tends to dissipate spontaneously. Dissipation of heat is the base of entropy changes [12].

Boltzmann gave the following formulation of entropy:

$$S = k \cdot lnW, \quad (2)$$

$k=R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J / K – the Boltzmann constant, W – the number of microstates that realize the macrostate, R – the universal gas constant.

This equation is the base for such allegations: 1 – the most probable state of the least probable state of an isolated system is spontaneously realized, 2 – the most uniform distribution leads to the maximum values of entropy, 3 – the entropy of a fully ordered system is zero. However, Boltzmann equation (2) can't answer the questions: why entropy must be negative? What does it mean? There are two answers to these questions: first, in all chemical and biochemical transformations in the global planetary ecosystem, heat is transferred primarily from the hot sun to the cold Earth, in which case the negative sign reflects the direction of the process [10–11]. Secondly, there is a conclusion from the second law of thermodynamics, which regulates the spontaneous realization of any chemical reaction under constant temperature and pressure and, at the same time, reflects the influence of enthalpy and entropy on the direction of chemical processes. This factor is the change in the Gibbs free energy ΔG:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3)$$

The Gibbs energy is attributed to 1 mol of substance and is expressed in kJ / mol. For isobaric-isothermal processes, ΔH – is an enthalpy factor; TΔS is an entropic factor.

The ΔG of the most stable modification of the formation of a simple substance is taken equal to zero. At constant temperature and pressure, chemical reactions can proceed spontaneously only in the direction in which the Gibbs energy of the system decreases (ΔG < 0).

Thus, if ΔH <0 (exothermic reaction) and S>0 (entropy increases), it follows from equation (3) that at all temperatures – ΔG <0. It means that the reaction can proceed spontaneously at any temperature. Such reactions include almost all oxidation and respiration reactions.

If ΔH <0 and ΔS <O, the reaction is possible provided when the absolute value of negative ΔH in the equation for the Gibbs energy is greater than the entropy factor TΔS. Such conditions are realized either at sufficiently low temperatures or under the influence of other factors that significantly increase the system's entropy and are closely connected to the presence of any radiation, including the solar radiation or catalytic reactions involving enzymes.

If ΔH> 0 and ΔS> 0, the reaction is possible provided that TΔS is greater in absolute value than ΔH, and this is realized at sufficiently high temperatures. At high temperatures, the reactions often are to be accompanied by

an increase in entropy. The values of ΔH, ΔS, and ΔG depend on the nature of substances, their physical state, and concentrations.

Thus, the negative value of entropy is a more formalized name for the system's state, which indicates an exaggeration of the entropy factor over the enthalpy. The same exaggeration lies in the base of existing of life. In a global sense, it allows us to talk about the extraordinary impact of living matter on planetary processes, their development, and the stability of existence and development of the biosphere [4]. Especially, to the part of the biosphere that is associated with the production of organic matter using carbon dioxide. Let's consider terrestrial ecosystems. These ecosystems are the largest significant global sinkers of carbon dioxide, besides the oceans [13]. About 120 Pg C · a^{-1} (Pg = 10^{15}g) CO_2 is absorbed annually on our planet due to the terrestrial part of plants, but since 1999 there has been a significant loss of biologically fixed carbon against the background of increasing CO_2 emissions [13]. However, the global carbon cycle and the environmental processes that contribute to it are not sustainable but rather highly dynamic. This dynamic realizes due to many factors, which makes it difficult to model the distribution and binding of CO_2 [14]. Moreover, some factors are completely unpredictable – it is a criminal human activity aimed at destroying ecosystems, especially large ecosystems (forests and steppes) with large amounts of plant biomass, which is involved in the fixation of atmospheric carbon dioxide. The most unpredictable and dangerous factors are military action, which leads not only to the physical destruction of sustainable ecosystems, which can take decades to recover but also a local increase in combustion products containing large amounts of CO_2, nitrogen compounds that destroy the ionosphere, namely planetary Ozone Layer [15]. It should be noted, that soil destruction due to fires lead to increased dissipation of CO_2, CH_4 and N_2O through microbial activity between the atmosphere and soils. The maximum increase in these flows is observed in the burned soils of spruce. Thus, in burned forests, microbial respiration can supply additional carbon dioxide of approximately 14.7 t C / ha, which in terms of CO_2 is 44.1 t / ha and can last for at least ten years [16]. Therefore, warfare, even in a small area, can not only simultaneously increase greenhouse gas emissions by hundred times and remains a source of additional CO_2 emissions into the atmosphere for decades. A simple calculation of such emission in an area of 100 km^2 for ten years has additional $4.41 \cdot 10^6$ tons of carbon dioxide without other sources of its incoming. Thus, a system that has not any plants and destroyed soils already enters a state where it is impossible to implement oxidation or respiration reactions $\Delta H < 0$. Under destruction of the balance of CO_2 binding (photosynthesis reaction) with its reverse emission during respiration, the ΔS of such a system becomes state with $\Delta S < 0$. Such system begins to be in the state, where it cannot exist on its own (lost ability to spontaneous chemical reactions) without additional factors.

THE ECOLOGICAL OPEN SYSTEM IN LAMINAR AND TURBULENT STATE. Now, look at such an ecosystem in terms of the thermodynamics of open systems, in which the changing of entropy is the main parameter. In open systems, the changing of entropy (ΔS) is a measure of chaos. They do have not a concept of energy, but there is a concept of effective energy (E_{eff}), which is a function of the distri-

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2022

bution of physical chaos. Analytically, this is an effective Hamiltonian (H_{eff}):

$$H_{eff} = -lnf_0 \ . \quad (4)$$

However, when changing the control parameter of the system, this function is not preserved in most cases [9, 12]. Therefore, to use the entropy difference $\Delta S = S_0\text{-}S_1$ to estimate the degree of the chaos at the system, it is necessary to replace the functions f_0, S_0 with normalized or renormalized functions [8, 9]. Consider a simple two-component system in which the state of complete physical chaos coincides with the equilibrium state (in the thermodynamics of ecological systems, this state considered as the death of such a system). Then in a two-component system (temperature and concentration of CO_2 (vapor pressure)) renormalization is carried out exclusively by changing the temperature:

$$\int H_{eff}\overrightarrow{f_0}(X, a = a_0)dx = \\ = \int H_{eff}f_1(X, a = a_1)dx. \quad (5)$$

In the case of the correct choice of equilibrium, $\vec{T}(a) \geq T$, that is, to maintain states in which $a = a_0$, the system needs additional heat. When using the Gibbs distribution for the renormalized function $\overrightarrow{f_0}$ for the Boltzmann equation transforms to:

$$\overrightarrow{f_0}(x) = exp\frac{F_{eff}(\vec{T}) - H_{eff}(x)}{k\vec{T}} \quad (6)$$

the Boltzmann – Gibbs – Shannon entropy equation [8, 9] already includes two renormalizable functions ie this state is non-equilibrium:

$$\overrightarrow{S_0} = -\int ln\left(\bar{f}_0(X)\right)\bar{f}_0(X)dx. \quad (7)$$

As the number of variable parameters increases, the deviation from this state should increase, but only under conditions if H_{eff} is constant. It is the case when dynamic instability and exponential trajectory divergence under conditions of uncontrolled external influences allow trajectories to mix in phase space. It means the formation of the conditions for a "continuous medium". Such media is the background for aligning parameters at infinitesimal scales. So, ΔS will be defined as:

$$\overrightarrow{S_0} - S_1 = -\int \left(ln\frac{f_1(x)}{\bar{f}_0}\right)f_1(x)dx \geq 0 \ , \quad (8)$$

$$\vec{T}(a) \geq 1.$$

It is a formal description of the effect of temperature on the increase in the entropy of the system and testifies the low informativeness of the Boltzmann H-theorem [17] without taking into account the direction of components' movement of the system and its ability to create of certain internal structures [10]. To describe these phenomena, concepts of the degradation and self-organization are used. They based on the possibility of normalizing chaos with the S-theorem [8, 9]. In many cases, the degree of the chaos of the ecological system does not provide an answer about its state (degradation or self-organization). Because the capability to live in ecological systems does not base on the thermal equilibrium. It bases on the ability to fluctuate near a state with a certain degree of chaos. Therefore, the degree of chaos is a necessary factor, but not sufficient [8–12, 18]. In this case, it proposes to use additional parameters, namely the direction of movement and the type of movement The paper [8] presents rather interesting calculations of the degree of chaos in water under turbulent and

laminar flow conditions. Calculations indicate the appearance of the new structures of water (Bernall – Fowler cells) in the turbulent flow [19]. Such structures significantly decrease the entropy in turbulent flow relatively to laminar flow. It means, that turbulence is a factor that forms new structures in the "continuous media' and decreases the full entropy of system. Why? If the laminar flow is selected as a level of physical chaos, the role of effective Hamiltonian plays the middle kinetic energy of the laminar flow. According to Boltzmann law, to fulfilling the equilibrium between kinetic energies of laminar and turbulence flows, the laminar flow must be "heated", i.o. that flow needs an energy dotation.

$$k_B T_{lam} = k_B T_{turb} + \frac{m}{3}\langle(\delta u)^2\rangle \gg k_B T_{turb} \,. \quad (9)$$

In this case, the temperature difference determined as a sum of squared diagonals of the Reynolds stress tensor. However, the Reynolds stresses have collective degrees of freedom, and part of the laminar flow is replaced by collective degrees of freedom in the transition to turbulent:

$$T(S_{lam} - S_{turb})\frac{mn}{2}\langle(\delta u)^2\rangle \geq 0. \quad (10)$$

So, by increasing the degree of the turbulence system loses entropy and changes the degree of chaos.

From another hand, changing the properties of one "continuous media" forms the new "continuous media" with lower entropy as in the nonequilibrium second genus phase transformation. It means that such a system generates gradients of energy and mass transfers (fig. 1). In this case, we can't use only thermodynamics parameters due to the formation of kinetics components. That is why, for saving the thermodynamics conditions, it is necessary to change the gradients into tensors for a linear multicomponent algebraic object in a vector space of finite dimension.

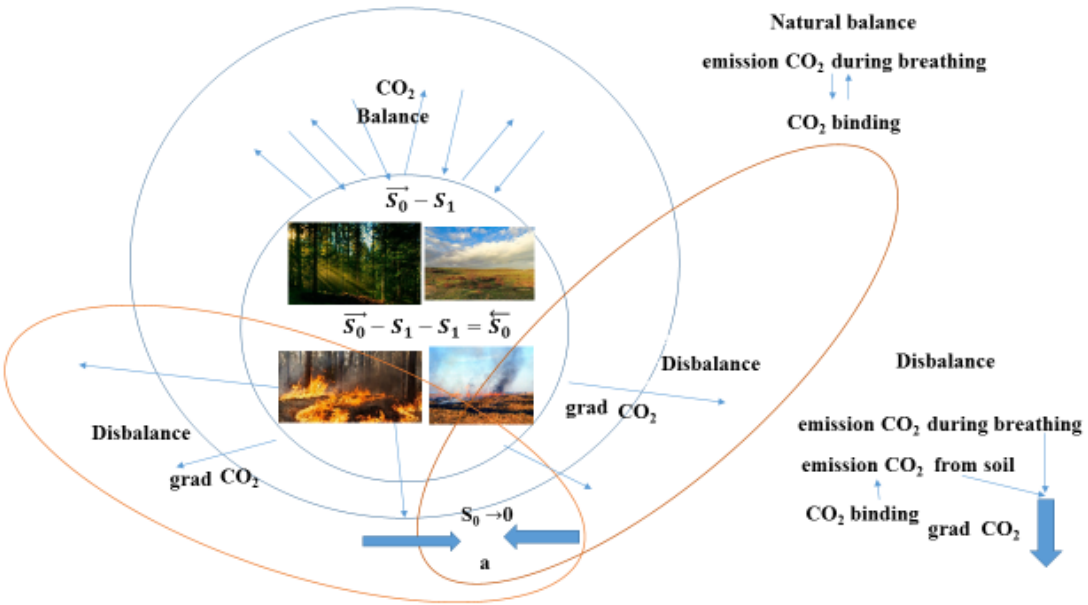


Fig.1. Scheme of turbulent flows impact after burning on the formation of entropy decrease gradients for ecological system.

ISSN 2708-129X. Укр. хім. журн., 2022

Taking into account the presence of the sum of squared diagonals of the Reynolds stress tensor, in this case, there may generate a new system of coordinates that can have counter tensors. The presence of such tensor, according to Einstein's rule, increases the distance of impact. From another hand, the counter tensor in equation 8, should reduce entropy to the side of the zero value (fig.1 a). So, the system loses chaos and moves to the side of an equilibrium state.

At the same time, increasing the distance of impact raises the probability of the formation zone with low entropy located outside the region where there were turbulent phenomena. Thus, the presence of only one territory with direct fluxes of chemical compounds (in our case – carbon dioxide) leads to environmental consequences, which form a region with minimal entropy (the region without the capability to recover by itself). So, the level of entropy loss is the factor assigning the level of destroy the ecological system.

THE MODEL OF THE REGION DURING AND AFTER WARFARE. Now let's look at the sustainable state model of any region (fig. 2). This state is formed by the equiprobable overlap of the three components (ecology, economy, and social sector) [20]. Such overlap can take place only in the case of the spherical symmetry of these components. In this case, a certain area is formed with a uniform overlap of these states (Table1, fig. 2, a).Violation of such symmetry in the basic ecological system leads to the destruction of the model of sustainable development in the region with warfare. And also sharply increases the likelihood of violation of the such development in neighboring regions (fig. 2, b).

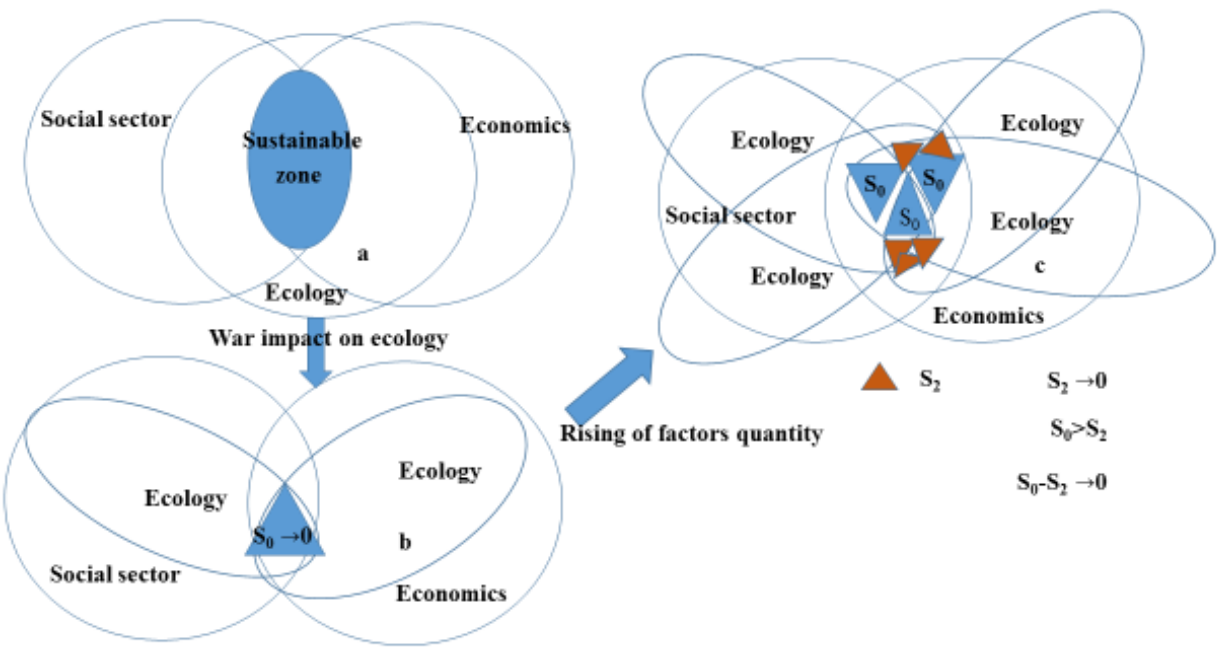


Fig. 2. Scheme of changing the model of sustainable state of the region under warfare, taking into account two and four factors of influence.

What happens to the environmental component of such a system in the presence of only fires due to hostilities. It leads to the loss of spherical symmetry of the ecological base and the appearance of areas with low entropy All this leads to a loss of the possibility of forming any stable zone (Fig. 2, b). With increasing the number of factors (such as nitrogen compounds or other toxic chemicals), there is a high probability of additional zones with even lower entropy values formation. In this case, another "steady-state" area is formed. And this region has no the own ability to function (fig. 2, c). Moreover, with the increase in the number of influencing factors, especially in large areas, the probability of loss and narrowing of regions with a stable state in neighboring regions increases sharply. All these factors make it impossible to implement the model of sustainable development not only in regions with war but also in neighboring regions.

CONCLUSIONS. The physical sense of the "negentropy" as the direction of spontaneous transformation in the ecological system is discribed. Using the changing of entropy (ΔS) as a measure of chaos was shown that level of entropy decreasing correlated with the level of the ecological system destruction. By implementation of the Reynolds stress tensor and collective degrees of freedom, the model of decreasing entropy in turbulence flow was proposed. The phenomenological model for the description impact of warfare on the sustainability of regions was received using the change of entropy after burning plants and soils. The destruction of the region's sustainable development was described use the spherical symmetry of the components in the sustainable development model and its violation.

ЩО ТАКЕ НЕГАТИВНА ЕНТРОПІЯ І ЯК ВОНА ВПЛИВАЄ НА СТІЙКІСТЬ РЕГІОНІВ ПІД ЧАС ВІЙНИ.

***К. Д. Першина*[1]**

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

Вплив війни в одному регіоні на інші регіони було показано за допомогою базових фундаментальних законів термодинаміки та тенденцій зниження ентропії. Фізичний зміст негентропії на основі хімічної термодинаміки було описано як напрям спонтанного перетворення в екологічній системі. Використовуючи як основний параметр величину зміни ентропії за неконтрольованої дії на знищення рослин і ґрунтів, отримано рівняння та феноменологічна модель для опису впливу бойових дій на екологічну частину регіону. Відповідно до цієї моделі система, в якій немає рослин і всі ґрунти зруйновано, вже переходить у стан, коли неможливо реалізувати реакції окислення ΔH <0 і реакції фотосинтезу ΔS <O. Така система без зовнішніх додаткових факторів не може існувати. Наявність зони з турбулентними потоками дуже підвищує схильність утворення станів із меншою ентропією, ніж ентропія в критичному стані. При збільшенні кількості факторів (наприклад, виділення сполук азоту або інших токсичних хімічних речовин) існує висока ймовірність появи додаткових зон зі ще нижчими значеннями ентропії. Збільшується ще одна «постійна» зона з відсут-

ністю можливості власного функціонування. Формування цієї зони буде розташовуватися за межами регіону, де відбувалися турбулентні явища за рахунок утворення спрямованих потоків речовин. Зі збільшенням кількості факторів впливу, особливо на великих територіях, різко зростає ймовірність звуження та повної втрати стабільного стану територій у сусідніх регіонах.

Ключові слова: негентропія, війна, стійкість, термодинаміка, відкрита система, довкілля.

REFERENCES

1. Report of the United Nations Conference on Environment and Development in June 1992 in Rio de Janeiro–Documents–Agenda 21 (Ed.: Bundesministerium f¸r Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), Bonn, o.J.
2. Plan of Implementation of the World Summit on Sustainable Development http://www.un.org/esa/sustdev
3. A/CONF.151/26 (Vol. I) REPORT OF THE UNITED NATIONS CONFERENCE ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT http://www.un.org/documents/ga/conf151/aconf15126-1annex1.htm 3/5
4. Vernadsky V. I. Problems of biogeochemistry II. *Trans. Conn. Acad. Arts Sci*. 1944. **35**: 493–494.
5. Schrödinger E. *Statistical thermodynamics*. Courier Corporation. 1989.
6. Schrodinger E. *What is life? The physical aspect of the living cell*. At the University Press. 1951.
7. Prigogine I. Why irreversibility? The formulation of classical and quantum mechanics for nonintegrable systems. *International journal of bifurcation and chaos*. 1995. **5**(01): 3–16.
8. Klimontovich Y. L. Turbulent Motion. The Structure of Chaos. In *Turbulent Motion and the Structure of Chaos*. Springer, Dordrecht. 1991. 329–371.
9. Klimontovich Y. L. Transition from Generalized Kinetic Equation to Equations of Gas Dynamics. In *Statistical Theory of Open Systems*. Springer, Dordrecht. 1995. 235–257.
10. Rio L. D., Åberg J., Renner R., Dahlsten O., & Vedral V. The thermodynamic meaning of negative entropy. *Nature*. 2011. **474**(7349): 61–63.
11. Jacob E. B., Shapira Y., & Tauber A. I. Seeking the foundations of cognition in bacteria: From Schrödinger's negative entropy to latent information. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2006. **359**. 495–524.
12. Shear D. An analog of the Boltzmann H-theorem (a Liapunov function) for systems of coupled chemical reactions. *Journal of theoretical biology*.1967. **16**(2): 212–228.
13. Kesselmeier J., Ciccioli P., Kuhn U., Stefani P., Biesenthal T., Rottenberger S., ... & Andreae M. O. Volatile organic compound emissions in relation to plant carbon fixation and the terrestrial carbon budget. *Global Biogeochemical Cycles*. 2002. **16**(4): 73–1.
14. Field C. B., Behrenfeld M. J., Randerson J. T., & Falkowski P. (1998). Primary production of the biosphere: integrating terrestrial and oceanic components. *Science*. **281**(5374): 237–240.
15. Ozeki M., & Heki K. Ionospheric holes made by ballistic missiles from North Korea detected with a Japanese dense GPS array. *Journal of Geophysical Research: Space Physics*. 2010. **115** (A9).

16. Kim Y., & Tanaka N. Effect of forest fire on the fluxes of CO_2, CH_4 and N_2O in boreal forest soils, interior Alaska. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2003. **108** (D1), FFR-10.
17. Jaynes E. T. Violation of Boltzmann's H theorem in real gases. *Physical Review A*. 1971. *4* (2). 747.
18. Stahl A. Entropy and environment. In *Statistical Physics and Thermodynamics of Nonlinear Nonequilibrium Systems*. 1993. 207–214.
19. Pershina E. D., & Kazdobin K. A. Conductivity of water media as an alternative of electronic and ionic transfer. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2008. **30**(6): 358–367.
20. Levett R. Sustainability indicators–integrating quality of life and environmental protection. *Journal of the Royal Statistical Society: Series A (Statistics in Society)*. 1998. **161**(3): 291–302.

Стаття надійшла 14.03.2022