

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 88 / Vol. 88

2022

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

О. К. Трунова, М. Ю. Русакова, Г. В. Артамонова, Т. О. Макотрик
СИНТЕЗ ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПЛЕКСІВ 3d-МЕТАЛІВ
ІЗ БІС(ФОСФОНОМЕТИЛ)АМІНОЯНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ 3

О. Й. Чорба, М. Й. Філеп, А. І. Погодін, Т. О. Малаховська, М. Ю. Сабов
ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТА УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ
СТРУКТУРИ Cu_3SbSe_3 25

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

М. В. Повідайчик, О. О. Шалімов, М. Ю. Онисько, П. П. Онисько
СИНТЕЗ СОЛЕЙ N-АЛІЛТРИХЛОРОАЦЕТАМІДІНІЙ ГЕКСАГАЛОГЕНОТЕЛУРАТУ 34

ЗЕЛЕНА ХІМІЯ

О. С. Бережницька, М. Д. Снігур, О. Е. Чигиринець, О. О. Роговцов
ЗЕЛЕНИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ТА ЇХНІ СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ . 41

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

O.K. Trunova, M.Yu. Rusakova, G.V. Artamonova, T.O. Makotryk
SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF 3d-METAL COMPLEXES
WITH BIS(PHOSPHONOMETHYL)AMINOSUNRIC ACID 3

O.J. Chorba, M.J. Filep, A.I. Pogodin, T.O. Malakhovska, M.Yu. Sabov
CRYSTALS GROWTH AND REFINEMENT OF THE Cu_3SbSe_3 CRYSTAL STRUCTURE. 25

ORGANIC CHEMISTRY

M.V. Povidaichik, O.O. Shalimov, M.Yu. Onisko, P. P. Onisko
SYNTHESIS OF SALTS OF N-ALLYLTRICHLOROACETAMIDINIUM
HEXAHALOGENOTELLURATE 34

GREEN CHEMISTRY

O.S. Berezhnytska, M.D. Snihur, O.E. Chygyrynets, O.O. Rohovtsov
GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES AND THEIR SPECTRAL PROPERTIES.... 41

СИНТЕЗ ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПЛЕКСІВ 3d-МЕТАЛІВ ІЗ БІС(ФОСФОНОМЕТИЛ)АМІНОЯНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ

О. К. Трунова^{*1}, М. Ю. Русакова², Г. В. Артамонова^{1,3}, Т. О. Макотрик¹

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

²Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса 65026, Україна;

³Київський науково-дослідний інститут судових експертиз, вул. Смоленська, 6, Київ 03057, Україна

*e-mail: trelkon@gmail.com

Синтезовано та досліджено комплекси Co(II), Ni(II) та Zn(II) з біс(фосфонометил)аміноянтарною кислотою у водних розчинах методом електронної спектроскопії поглинання. Встановлено утворення комплексних форм різного протонного складу загальної формули $[M(H_n B^m PMA)(OH)_m]$ ($n=4\div 0$, $m=1\div 0$), розраховано константи стійкості комплексів та побудовано діаграми розподілу комплексних форм залежно від рН розчину. У твердому стані одержано координаційні сполуки $Na_4[MBPMA]\cdot 4H_2O$, які вивчено методами ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії. Встановлено гідратний склад комплексів, термічні характеристики та запропоновано спосіб координації донорних груп біс(фосфонометил)аміноянтарної кислоти до катіонів. Проведено вивчення біологічної активності синтезованих сполук. Показано, що біс(фосфонометил)аміноянтарна кислота та її комплекси з 3d-металами проявляють стимулюючу дію на ріст грамнегативних бактерій роду *Pseudomonas*. Комплекси Co(II) здатні ініціювати синтез гормону росту – гетероауксину у *Pseudomonas fluorescens*.

Ключові слова: комплекси, амінокарбоксифосфонати, кобальт, нікель, цинк, синтез, біологічна активність.

ВСТУП. Комплекси металів на основі комплексонів – багатоосновних хелатуючих органічних кислот – відносяться до найбільш перспективних біологічно активних сполук, що зумовлено їхньою високою стійкістю, хорошою розчинністю у воді і, як наслідок, легкою засвоюваністю живими організмами [1–3]. На сьогодні увагу

дослідників зосереджено на модифікації молекул класичних поліамінополікарбонових кислот аліфатичного ряду шляхом включення до їхньої молекули другої кислотної групи – фосфонової, що призводить до зміни будови та властивостей як самих кислот, так і комплексів на їхній основі. З таких модифікованих комплексонів

найбільш цікавими є амінокарбоксифосфонові кислоти (АКФК), які поєднують властивості амінокарбонових і амінофосфонових кислот [1, 4–7]. Специфічність будови АКФК зумовлена наявністю в їхній молекулі біля донорного атома азоту двох різних типів ацидо-груп (карбоксильної COOH і фосфонові PO_3H_2), які відрізняються основністю, зарядом, електронодонорною здатністю, стереохімією і розміром, що дозволяє отримувати великий набір металоконкомплексів у розчинах та полімерні структури незвичайної будови у твердому стані. Координаційні сполуки на основі АКФК порівняно з амінокарбоксилатними комплексами характеризуються більшою стійкістю та стереохімічною різноманітністю за рахунок утворення додаткових хелатних циклів із фосфоновими групами, які мають більшу кількість протонованих форм (PO_3^{2-} , PO_3H^- , PO_3H_2) та відрізняються стеричними особливостями (викривлений тетраедр) порівняно з плоским карбоксилат-іоном.

Основними представниками амінокарбоксифосфонових кислот є похідні гліцину: фосфометилгліцин (гліфосат, H_3PMG), фосфометилімінодіоцтова кислота (H_4PMIDA), бісфосфометилгліцин (H_5BPMG), фосфометиламіноянтарна (H_4PMAS), біс(фосфометил)аміноянтарна (H_6BPMAS) кислоти [8–14]. У літературі досить детально досліджено амінокарбоксифосфонати 3d-металів, для яких зафіксовано найбільшу різноманітність комплексів [6, 7, 12–22]. Завдяки наявності в молекулах АКФК трьох функціональних груп (COOH , PO_3H_2 , NH), вони утворюють стійкі різнопротоновані комплекси, склад яких визначається значенням рН середовища і співвідношенням метал: ліганд.

Розглянуті хеланти проявляють комплексуючі властивості в широкому інтервалі рН та формують стійкі комплекси з 5-членними хелатними циклами.

Спільним для всіх вивчених на сьогодні комплексів із кислотами амінокарбоксифосфонового ряду є їхня макромолекулярна полімерна структура, у якій аніони АКФК служать містками між атомами металу. Кожен іон металу пов'язаний з кількома (від двох до чотирьох) ацидо-групами. Полімерно-ланцюжкові або шаруваті структури, що утворюються, зміцнюються за рахунок розгалуженої системи водневих зв'язків типу $\text{N-H}\cdots\text{O}$ та $\text{O-H}\cdots\text{O}$, в яких беруть участь усі атоми водню аміногрупи та молекули води, атоми кисню лігандів та води. Більшість амінофосфоноксидатів містять три 5-членні хелатні цикли (один гліциновий та два амінометилефосфоновий) з координацією іонів металів атомами азоту та кисню карбоксильних та фосфонових груп. Фосфорова група, завдяки не повністю реалізованій дентатності, здатна виступати містком між катіонами металів або утворює розгалужену систему водневих зв'язків. Для комплексонів, що містять дві COOH -групи, є можливим утворення додаткового гліцинового або 6-членного аланінового циклів.

Амінокарбоксифосфонати проявляють біологічну активність, є нетоксичними для ссавців і, що дуже важливо, здатні досить швидко розкладатися у навколишньому середовищі. Біологічні властивості комплексів біометалів на основі АКФК зумовлені тим, що ці сполуки є структурними фосфоромісними аналогами природних амінокислот, тому вони можуть брати участь у механізмі багатьох біопроцесів, мають низьку

токсичність і високу розчинність в умовах природного середовища [1, 22–27]. Амінокарбоксифосфонати мають гербіцидні та ростостимулюючі властивості. [1, 7, 28]. Так, N,N-біс(фосфометил)гліцин використовують для прискорення визрівання цукрової тростини та збільшення в ній вмісту цукру, а N-(фосфометил)гліцин, відомий як гербіцид «гліфосат», здатний селективно інгібувати синтез ферменту 5-енелпірувоїлшикімат-3-фосфат-синтатази, який хоч і відсутній у вищих організмах, але необхідний для синтезу ароматичних амінокислот у рослинах і мікроорганізмах. Препарати на основі гліфосату мають універсальність дії при контакті із зеленими рослинами за невисокої норми витрат, низьку фітотоксичність і швидко розкладаються в навколишньому середовищі в аеробних і анаеробних умовах з утворенням основного метаболіту амінометилфосфонові кислоти [1, 29–31]. Наявність ковалентного C-P зв'язку у структурі амінокарбоксифосфонових кислот, стійкого до фотолізу, хімічного гідролізу та температури, проте здатного руйнуватися за ферментативної дії мікроорганізмів, зумовлює їхні біологічні властивості [32, 33]. Здатність до біодеградації сполук із C-P зв'язком виявлено у багатьох бактерій роду *Escherichia*, *Pseudomonas*, *Agrobacterium*, *Klebsiella*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Rhizobium* [34, 35]. Деякі штами (наприклад, *Pseudomonas sp. LBr* і *Flavobacterium sp.*) більшу частину N-(фосфометил)гліцину трансформують в амінометилфосфонат або гліфосат-оксидоредуктазу [36, 37].

Особливу увагу привертає стимулююча дія амінокарбоксифосфонових кислот на ріст мікроорганізмів, які використовують у біотехнологіях. Відомо, що вплив

Pseudomonas spp. на розвиток сільськогосподарських культур може бути як позитивним, так і негативним. Деякі бактеріальні штами є фітопатогенними, інші, наприклад, сапрофітні псевдомонади, які широко населяють ризосферу рослин, відіграють важливу роль у їхньому захисті. Бактерії-антагоністи з роду *Pseudomonas* використовують як засоби біологічної боротьби із захворюваннями рослин бактеріальної та мікозної етіології. Також сапрофітні представники роду *Pseudomonas* є продуцентами великої кількості біологічно активних сполук, таких як пігменти, антибіотики, амінокислоти, полісахариди, токсини, вітаміни, а також інші органічні речовини, які використовують в імунології, медицині та сільському господарстві [38–40].

Метою цієї роботи є синтез та дослідження комплексів 3d-металів (Co(II), Ni(II), Zn(II)) з біс(фосфометил)аміноянтарною кислотою в розчинах і твердому стані та вивчення їхньої біологічної активності відносно непатогенних бактеріальних штамів культур *Pseudomonas*.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідні сполуки для синтезу комплексів використано хлорид кобальту(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), сульфат нікелю (II) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), нітрат цинку $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) та N,N'-біс(фосфометил)аміноянтарна кислота (рис. 1), яку синтезовано за методикою [14]. Робочі розчини H_6BPMAS необхідної концентрації готували за точно взятою наважкою. Концентрацію іонів металів у розчинах вихідних солей та в комплексах визначено методом комплексометричного титрування. Для дослідження процесів комплексоутворення у водних розчинах готували розчин солі

відповідного металу (Co(II), Ni(II), Zn(II)) ($C_{M(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) і розчин кислоти ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Одержували еквімолярні системи $M:H_6BiMAS = 1:1$, які залишали на 40 хв у темному місці для встановлення рівноваги. Необхідне значення рН розчину досліджуваної системи встановлювали розчинами кислот (HCl, H_2SO_4) або лугів (NaOH, KOH). Тверді металокомплекси виділяли з гарячих водних розчинів (45–50 °C) за допомогою ізотермічного методу (висолювання абсолютним етанолом) при рН~6 (максимальне накопичення депротонованих комплексів згідно діаграм розподілу). Вихід комплексів становить ~78%. Вміст H, C, N встановлено на CHN-аналізаторі Perkin Elmer – 2400. Вміст фосфору визначали методом гравіметрії.

Дослідження комплексоутворення у водних розчинах проводили методом електронної спектроскопії поглинання (ЕСП). Електронні спектри записували за різних значень рН на спектрофотометрі Specord M 40 в області 50 000–10 000 cm^{-1} у кварцевих кюветах ($l=1$ см). Для кількісної оцінки комплексоутворення проводили математичне оброблення даних ЕСП за допомогою програми CLINP 2.1 [41].

ІЧ-спектри досліджуваних сполук записували на приладі Specord-M 80 в області 4000–200 cm^{-1} у вигляді таблеток із KBr. KBr попередньо прокалювали для видалення кристалогідратної води.

Гідратний склад сполук та їхні термічні характеристики визначали за допомогою комплексу пристроїв – дериватографа NETZSCH STA 409 і квадрупольного мас-спектрометра QMS403/4 (Balzers), які дозволяють проводити водночас термічний і не кількісний мас-спектроскопічний аналіз, реєструючи збільшення парціального тиску газоподібних продуктів горіння.

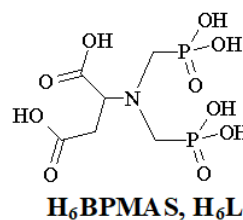


Рис. 1. Будова N,N'-біс(фосфонометил)аміноянтарної кислоти

Fig. 1. Structure of N,N'- bis(phosphonomethyl)aminosuccinic acid.

Дослідження комплексоутворення в розчинах

На рис. 2 (а, б, в) наведено ЕСП системи $M(II) - H_6BPMAS$ залежно від рН розчинів за співвідношення метал:ліганд = 1:1.

Як видно з рис. 2, комплексоутворення в системах $M(II)-H_6BPMAS$, незалежно від катіона, починається в кислому середовищі, про що свідчить збільшення оптичної густини розчинів і батохромний зсув максимумів поглинання (ν_{max}) $d-d$ переходів у комплексах відносно ν_{max} аква-іонів 3d-металів (19560 cm^{-1} → 19440 cm^{-1} для Co^{2+} , 25450 cm^{-1} → 24380 cm^{-1} для Ni^{2+}) [42]. Положення ν_{max} $d-d$ переходів іонів кобальту або нікелю відповідають їхньому октаедричному оточенню. Так, інтенсивний пік поглинання в системі $Co(II) - H_6BPMAS$ (рис. 2, а) при ~19000 cm^{-1} відносять до переходу ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ у високоспінових шестикординованих комплексах $Co(II)$. Невелике плече при 21000 cm^{-1} відповідає терму ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ і свідчить про тетрагональну деформацію октаедрів симетрії D_{4h} внаслідок досить значної спин-орбітальної взаємодії у збудженому стані ${}^4T_{1g}(P)$. Крім цього, при ~12000 cm^{-1} у спектрах фіксується дозволений ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ перехід внаслідок низької симетрії біс(фосфонометил)аміноянтарної кислоти.

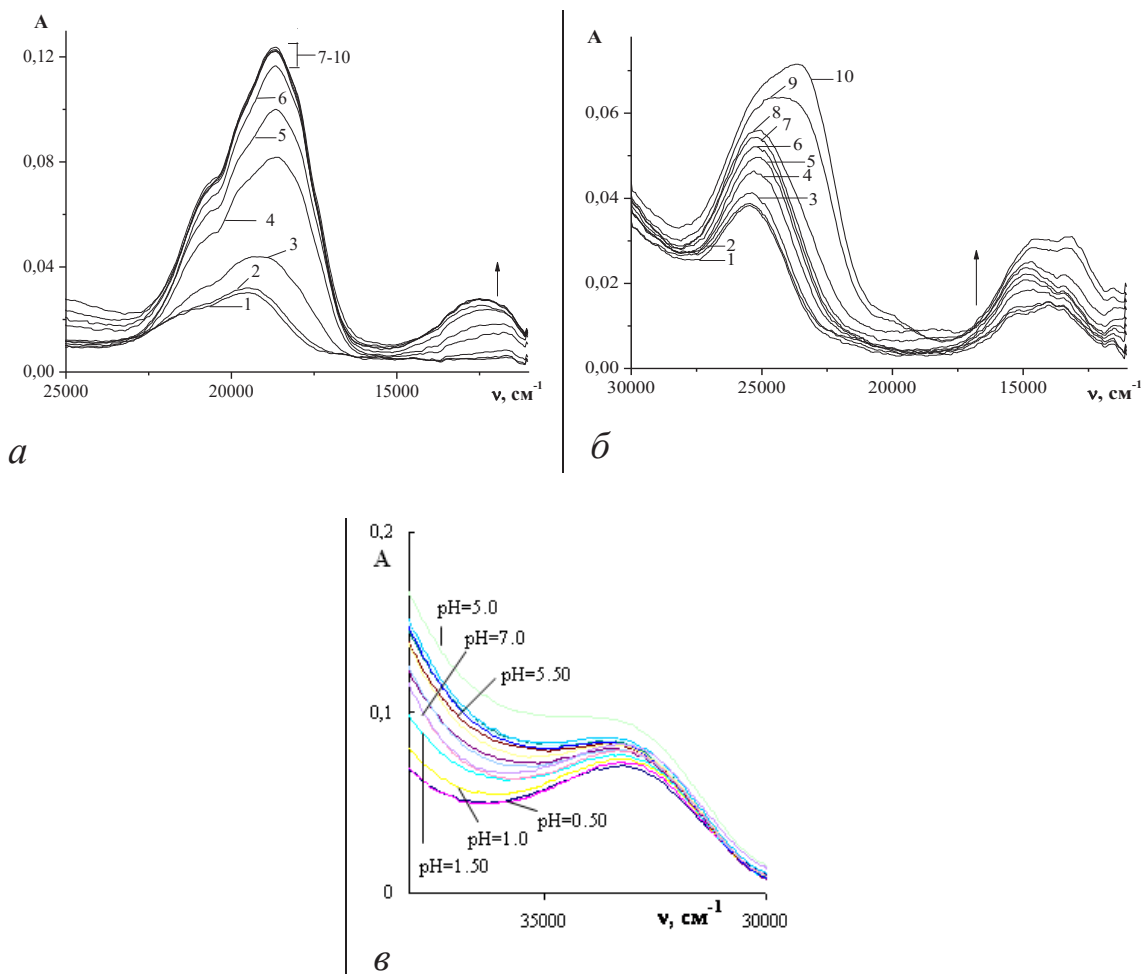


Рис. 2. Електронні спектри поглинання еквімолярних розчинів систем Co(II)- H₆BPMAS (а); Ni(II)-H₆BPMAS (б); Zn(II)- H₆BPMAS (в) залежно від рН розчину (порядковий номер спектрів відповідає значенню рН), $C_{M(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Fig. 2. UV-VIS spectra of equimolar solutions of systems Co(II)-H₆BPMAS (a); Ni(II)-H₆BPMAS (b); Zn(II)-H₆BPMAS (c) depending on the pH of the solution (the serial number of the spectra corresponds to the pH value), $C_{M(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

В ЕСП комплексів Ni(II) з H₆BPMAS (рис. 2, б) спостерігаються основні максимуми поглинання при $\sim 25\,450\text{ см}^{-1}$ та $\sim 13\,400\text{ см}^{-1}$, які відносяться до термів ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ та ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(P)$ відповідно. Зі збільшенням рН розчину відбувається роз-

щеплення останнього на декілька мультиплетів, що зумовлено близькістю енергій рівнів 1E_g і ${}^3T_{1g}$ при координації нікелю.

Комплекси Zn(II) поглинають УФ-випромінювання в спектральному діапазоні $34\,000\text{--}32\,000\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, в) і при збільшенні

pH максимуми поглинання зсуваються в область більших частот. Такий батохромний зсув зумовлено полегшенням $n \rightarrow \pi^*$ переходів в амінофосфоновому фрагменті АКФК [43].

Описана спектральна картина свідчить про утворення певного числа комплексів із

різнопротонованими аніонами ліганду залежно від pH розчину.

За даними ЕСП було розраховано константи стійкості різнопротонованих біс(фосфометил)аміносукцинатів 3d-металів (табл. 1) та побудовано діаграми розподілу комплексних форм залежно від pH (рис. 3, а, б, в).

Таблиця 1.

Значення констант стійкості та області існування комплексів 3d-металів із біс(фосфометил)аміноянтарною кислотою

Table 1.

Values of stability constants and regions of existence of 3-d metal complexes with bis(phosphonomethyl)aminosuccinic acid.

Форма комплексу*	Co ²⁺		Ni ²⁺		Zn ²⁺	
	lgK _{ст.}	область pH	lgK _{ст.}	область pH	lgK _{ст.}	область pH
MH ₄ L	2,09 ± 0,11	0,5 – 3,5	2,13 ± 0,11	0,5-4,0	2,97 ± 0,08	0,5-2,5
MH ₃ L	5,40 ± 0,08	0,5-7,0	4,7 ± 0,09	1,0-6,0	3,57 ± 0,11	0,5-4,0
MH ₂ L	12,49 ± 0,04	0,5-7,0	12,75 ± 0,14	1,0-7,0	7,96 ± 0,04	0,5-6,5
MHL	15,66 ± 0,20	2,5-8,5	15,24 ± 0,12	2,5-10	12,05 ± 0,20	
ML	19,90 ± 0,08	>5,0	19,08 ± 0,08	>5,0	13,81 ± 0,05	3,0-10,0
M(OH)L	18,04 ± 0,11	>6,8	17,95 ± 0,10	>6,5	12,92 ± 0,07	>6,5

* – формальні заряди комплексних іонів опущено;

* – formal charges of complex ions are omitted.

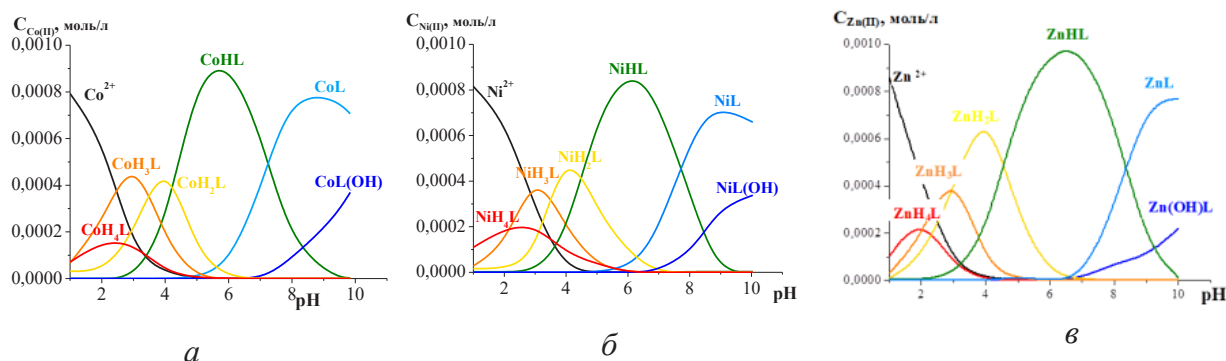


Рис. 3. Діаграми розподілу комплексних форм у системах Co(II)-H₆BPMAS (а); Ni(II)-H₆BPMAS (б); Zn(II)-H₆BPMAS (в) залежно від pH розчину

Fig. 3. Diagrams of the distribution of complex forms in the systems Co(II)-H₆BPMAS (a); Ni(II)-H₆BPMAS (b); Zn(II)-H₆BPMAS (c) depending on the pH of the solution.

Із даних табл. 1 видно, що 3d-метали утворюють із біс(фосфонометил)аміноянтарною кислотою стійкі комплекси різного протонного складу: від високопротонованих до повністю депротонованих (нормальних). При цьому практично для всіх досліджуваних комплексних форм, незалежно від металу, спостерігається поступове збільшення стійкості комплексів за їхньої послідовної депротонізації. Відмінність у константах стійкості комплексів різного ступеня протонування пов'язана з координацією різної кількості функціональних груп ліганду. Менша стійкість тетра- та трипротонованих комплексів зумовлена координацією лише кислотних груп H_6BPMAS (карбоксильних та/або фосфових) без зміни основності атома азоту. Підвищення стійкості комплексів при утворенні моно- та депротонованих форм пов'язано з координацією центральними атомами третинного атома нітрогену H_6BPMAS . Стійкість у розчині депротонованих комплексів для всіх досліджених металів завжди вища, ніж у разі протонованих форм для того самого катіона. Тобто, відбувається підвищення ефективної дентатності ліганду зі зменшенням ступеня протонування АКФК. При цьому для всіх досліджуваних металів зберігається координаційне число 6.

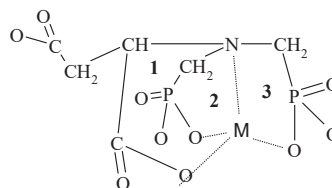
Близькі значення констант стійкості комплексів та однаковий порядок зміни в значеннях $\lg K_{ct}$ свідчить про однотипну будову їхньої внутрішньої координаційної сфери. Одержані дані щодо стійкості біс(фосфонометил)аміносукцинатів добре корелюють із рядом Ірвінга – Вільямса [44].

Аналіз діаграм розподілу комплексних форм показав, що в досліджуваних системах комплексоутворення починається

в дуже кислому середовищі. В області $1 < pH < 4$ стійкими є комплекси з H_4L^{-2} , H_3L^{-3} і H_2L^{-4} аніонами кислоти. Зі збільшенням pH розчину в системах накопичуються моно- і депротоновані комплекси, які існують у широкому діапазоні pH (4–9). При цьому максимальне накопичення спостерігається саме для комплексу MHL , який існує в широкому кислотному діапазоні (pH 2,5–10), що вказує на найбільшу реакційну здатність монопротонованої форми ліганду за рахунок згорнутої конформації [45].

У лужній області спостерігається утворення гідроксокомплексів $ML(OH)$, концентрація яких може зростати зі збільшенням pH розчинів. Але в цих умовах pH їхньому накопиченню перешкоджає утворення більш стійких нормальних комплексів ML .

Таким чином, дослідження комплексоутворення $M(II)$ з бісфосфонометиламіноянтарною кислотою показало, що в розчині в широкому діапазоні pH утворюються стійкі різнопротоновані комплекси загального складу $M(H_nL)(OH)_m$ ($n=4\div0$; $m=0, 1$), в яких іони металів знаходяться у викривленому октаедричному оточенні. Константи стійкості комплексів зменшуються в ряді $\lg K_{ML} > \lg K_{ML(OH)} > \lg K_{MHL} > \lg K_{MH_2L} > \lg K_{MH_3L} > \lg K_{MH_4L}$, що пов'язано з послідовною дисоціацією ліганду і координацією центральним атомом різних донорних груп $BPMAS$, а також утворенням в менш протонованих комплексах додаткових хелатних циклів: гліцинового (1) та двох фосфогліцинових (2, 3):



Для всіх біс(фосфонометил)аміносукцинатів 3d-металів домінування комплексу з однією формою ліганду відбувається приблизно в однакових областях рН.

Дослідження твердих комплексів

Результати хімічного аналізу синтезованих комплексів наведено в табл. 2.

Таблиця 2.

Результати елементного аналізу біс(фосфонометил)аміносукцинатів 3d-металів

Table 2.

Results of elemental analysis of bis(phosphonomethyl)aminosuccinates of 3d metals.

Сполука		Елемент (%)					
		M	Na	H	C	N	P
$\text{Na}_2[\text{CoL}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	знайдено	12,24	9,34	3,20	14,68	2,95	12,65
	розраховано	11,94	9,31	3,44	14,57	2,83	12,55
$\text{Na}_2[\text{NiL}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	знайдено	12,19	9,36	3,51	14,97	2,92	12,71
	розраховано	11,89	9,32	3,45	14,58	2,84	12,56
$\text{Na}_2[\text{ZnL}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	знайдено	14,35	10,16	2,72	16,01	3,20	13,77
	розраховано	14,00	10,14	2,65	15,88	3,09	13,67

Гідратний склад синтезованих сполук встановлено за допомогою методу ДТА. На рис. 4 для прикладу наведено термограму комплексу $\text{Na}_2[\text{ZnBPMAS}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Термічний розклад всіх синтезованих бісфосфонометиламіносукцинатів 3d-металів відбувається однотипно. Вони утворюють кристалогідрати і відщеплення кристалізаційної води для сполук MBPMAS ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) проходить в одну стадію в діапазоні температур 100–110 °C та супроводжується ендотермічними ефектами. При цьому на кривій мас-спектра для H_2O (з максимумами 104°C (CoBPMAS), 105 °C (NiBPMAS), 108°C (ZnBPMAS) фіксується відповідний сигнал. Низька температура дегідратації вказує на зовнішньосферне розташування молекул води. На основі кількісного розрахунку вмісту молекул води показано, що на стадії дегідратації для комплексів $\text{Na}_2[\text{MBPMAS}]$ втрата маси

залежно від катіона становить ~11–13%, що відповідає відщепленню 4 молекул води.

За температури >200°C відбувається поступове розкладання органічної частини комплексів, яке супроводжується декарбоксилуванням і деамінуванням у вигляді відповідних газоподібних оксидів, що підтверджується даними мас-спектрометричного аналізу. Ці процеси супроводжуються сильними екзоефектами при 410 °C, 376 °C і 381 °C для комплексів Co, Ni і Zn відповідно. На кривих мас-спектрів спостерігаються сигнали продуктів фрагментації: COO^- , N_2O ($m/z=44$); $(\text{PO}_2)^+$, $(\text{H}_2\text{PO}_3)^+$ та $(\text{P}_2\text{O}_5)^+$ ($m/z=63$; 81; 142 відповідно), $(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})^+$ ($m/z=73$); $(\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2\text{O})^+$ ($m/z=95$). В інтервалі температур 400–520 °C процес розкладання комплексів йде бурхливо з виділенням тепла (екзоефекти при $t \sim 380, 430, 470$ °C) і втратою маси ~ 6–8%. Кінцева температура розкладання комплексів становить

480–520 °С. Слід зазначити, що процес термодеструкції комплексів проходить без виділення фосфорвмісних летких продуктів, оскільки мас-спектрометрична крива, яка відповідає фосфору, залишається в усьому досліджуваному температурному інтервалі практично незмінною. Тому, ймовірно, кін-

цевими продуктами розкладання комплексів є нестехіометричні гідроксофосфати.

На основі аналізу характеристичних смуг поглинання ІЧ-спектрів комплексів М(II) з H_6BPMAS (табл. 3) одержано дані про спосіб координації іона металу в досліджених сполуках.

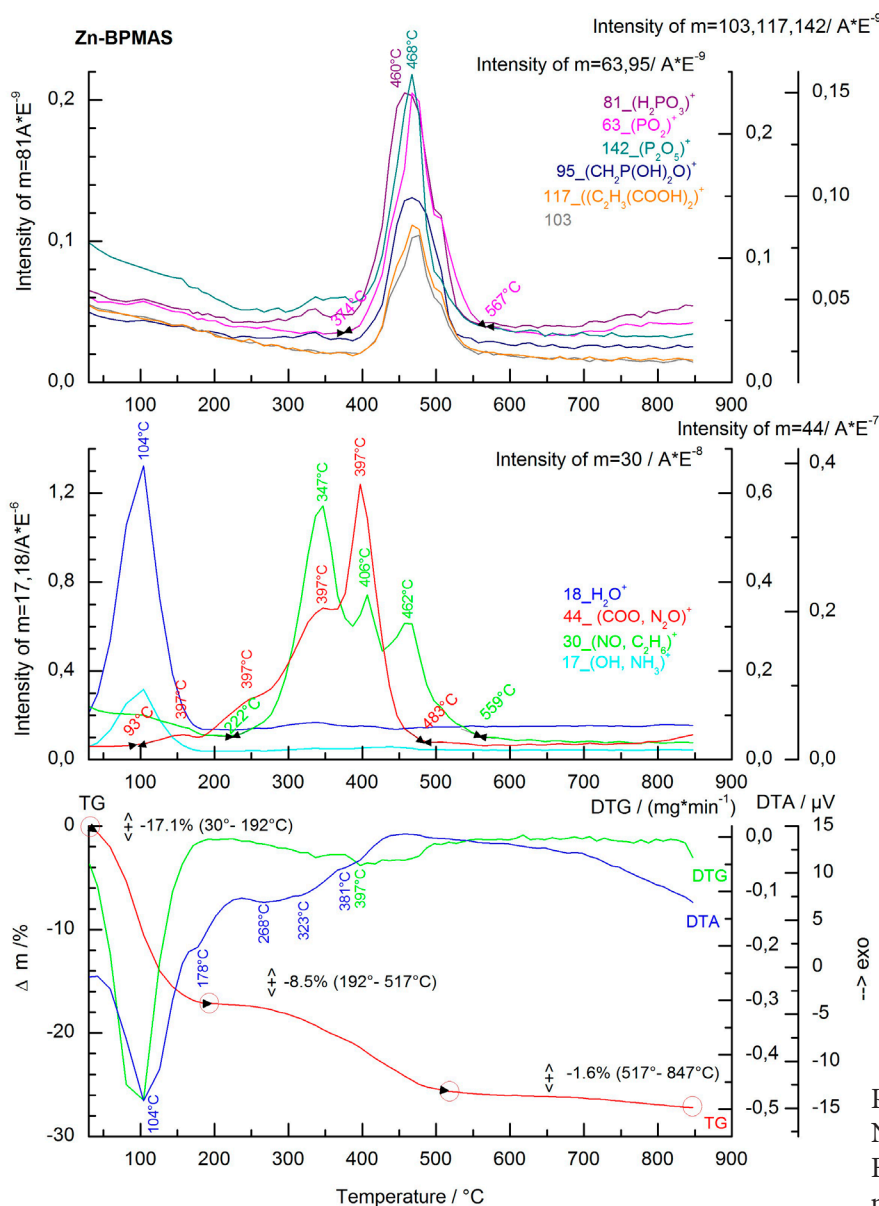


Рис. 4. Термограма комплексу $Na_4[ZnBiPMAS] \cdot 4H_2O$

Fig. 4. Thermogram of the complex $Na_4[ZnBiPMAS] \cdot 4H_2O$

Таблиця 3.

Основні частоти коливань (cm^{-1}) та їхнє віднесення в ІЧ-спектрах комплексів 3d-металів з H_6BPMAS

Table 3.

Basic vibrational frequencies (cm^{-1}) and their assignments in the IR spectra of complexes of 3-d metals with H_6BPMAS .

Смуга	H_6BiPMAS	$\text{Na}_4[\text{CoBPMAS}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4[\text{NiBPMAS}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_4[\text{ZnBPMAS}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{H O})_{\text{зобн.}}$	3392	3398	3428	3441
$\nu(\text{CH})$	3010	2885, 3008	2920	2880, 3009
$\nu(\text{COOH})$	1730	–	–	–
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1646	1624	1625	1629
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1468, 1434	1420	1407	1418, 1383
$\Delta\nu$		204	218	211
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	1166	1134	1142	1122
$\nu_{\text{s}}(\text{P=O})$	1066	1080	1066	1081
$\nu_{\text{as}}(\text{POH})$	940	992	990	995
$\nu(\text{M-O})$	–	683, 582	618, 590	671, 557
$\nu(\text{M-N})$	–	460	462	460

В ІЧ-спектрах комплексів відсутні валентні коливання вільних COOH -груп, які в спектрах H_6BPMAS спостерігаються при 1730 cm^{-1} , що свідчить про координацію центрального атома двома карбоксильними групами ліганду. Симетричні та асиметричні валентні коливання дисоційованих COO^- -груп для комплексів зміщені в область низьких частот відносно аналогічних смуг у спектрі чистої кислоти. Причому різниця в положенні смуг $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ та $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ в комплексах складає $\Delta\nu > 200 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про монодентатний характер зв'язування карбокси-груп з іоном металу [46].

Смути поглинання в області $1140\text{--}990 \text{ cm}^{-1}$ віднесено до коливань фосфонові групи АКФК, які при координації з іонами

металів батохромно зміщуються відносно відповідних смуг коливання вільного ліганду, що свідчить про координацію фосфонових груп у комплексах.

Смути поглинання в низькочастотній області ($\sim 700\text{--}560 \text{ cm}^{-1}$) відповідають валентним коливанням зв'язку M-O , а їхнє розщеплення підтверджує координацію іонів металів атомами кисню різних функціональних груп ліганду (карбоксильна, фосфонові).

Для всіх досліджених координаційних сполук при 460 та 457 cm^{-1} присутня смуга поглинання, яку віднесено до валентних коливань зв'язку метал – азот. На утворення зв'язку металів з атомом азоту вказує наявність в ІЧ-спектрах смуги валентних

коливань зв'язку сусіднього С–Н в області $\sim 3000\text{--}2700\text{ см}^{-1}$. Зазначене поглинання є одним із критеріїв утворення координаційного зв'язку М–N у комплексонатах [46]. Зменшення частоти $\nu(\text{CH})$ у комплексах $\sim 30\text{ см}^{-1}$ відбувається в результаті індукційного ефекту $\text{R}—\text{C}—\text{N} \rightarrow \text{M}$ внаслідок утворення координаційного зв'язку метал – азот.

В ІЧ-спектрах комплексів з H_6BPMAS присутня інтенсивна широка смуга при $\sim 3400\text{ см}^{-1}$, яка відноситься до ν коливань молекул води.

Для комплексів $\text{Na}_4[\text{CoBPMAS}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Na}_4[\text{NiBPMAS}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ було записано електронні спектри дифузного відбиття, які подібні до СДВ відповідних комплексів із фосфометиламіноянтарною кислотою [7]. У СДВ біс(фосфометил)аміносукцинатів спостерігаються смуги, які відповідають характерним $d-d$ -переходам для іонів металів в октаедричному оточенні. Слід відмітити, що положення максимумів поглинання в твердих зразках близькі до аналогічних смуг комплексів у розчинах. Так, у СДВ комплексу кобальту спостерігається інтенсивний максимум поглинання при $19\,640\text{ см}^{-1}$, який відповідає переходу ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, причому височастотне плече цієї смуги ($20\,120\text{ см}^{-1}$) виникає внаслідок спин-орбітальної взаємодії стану ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$. СДВ комплексу $\text{Na}_4[\text{NiBPMAS}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ має вигляд, типовий для шести координованих Ni^{2+} -іонів. Розщеплена смуга, яка спостерігається при $13\,600\text{ см}^{-1}$ і $14\,880\text{ см}^{-1}$, відноситься до переходів ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g(\text{D})$ і ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ відповідно, а максимум при $25\,200\text{ см}^{-1}$ зумовлений переходом ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ [42]. Структура спектрів та положення максимумів смуг $d-d$ -переходів

кристалічних комплексів схожі з відповідними спектрами поглинання комплексів у розчині, що свідчить про однотипність їхньої будови в розчині та твердому стані.

На підставі аналізу СДВ та ІЧ-спектрів, враховуючи дані [14, 45], для комплексів $\text{M}(\text{II})$ з H_6BPMAS можна запропонувати наступну будову (рис. 5):

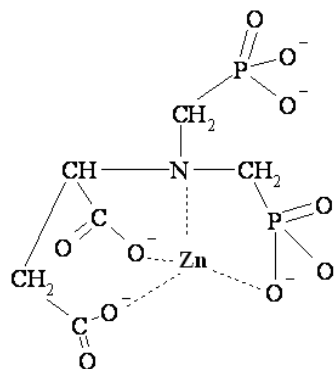


Рис. 5. Запропонована будова комплексів $\text{M}(\text{II})$ з H_6BPMAS

Fig. 5. The proposed structure of $\text{M}(\text{II})$ complexes with H_6BPMAS .

Іони 3d-металів зв'язані з атомами кисню карбоксильних та фосфонових груп і третинним атомом азоту ліганду. При цьому в біс(фосфометил)аміносукцинатах утворюються два 5-членних цикли (амінометиленфосфоновий і гліциновий) і один 6-членний (β -аланіновий) цикл.

Дослідження біологічної активності біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти та її комплексів із $\text{Ni}(\text{II})$ та $\text{Co}(\text{II})$

Дослідження біологічної активності біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти та її комплексів із $\text{Ni}(\text{II})$ та $\text{Co}(\text{II})$ проведено відносно бактеріальних видів культур *Pseudomonas* (*Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aureofaciens*), які було отримано з колекції культур мікроорганізмів кафедри

мікробіології і вірусології Одеського національного університету ім. І. І. Мечникова. Вивчення активності речовин проводили в рідкому стерильному середовищі Гіса, яке містило досліджуване похідне у концентрації 1, 10, 100 мкМ (дослід) або фізіологічний розчин (контроль). Попередньо бактеріальні культури вирощували протягом доби на скошеному поживному агарі, з якого за допомогою стерильного фізіологічного розчину змивали клітинну біомасу. Робочі

суспензії окремих видів *Pseudomonas spp.* містили по 1×10^6 КУО (колонієутворюючі одиниці)/мл. Облік результатів проводили після 24-х годин культивування мікроорганізмів у присутності досліджуваних речовин фотометричним методом за довжини хвилі 540 нм.

Додавання досліджуваних сполук до бактеріальних культур викликало зміни їхнього розвитку, а саме суттєву стимуляцію росту мікроорганізмів (рис. 6).

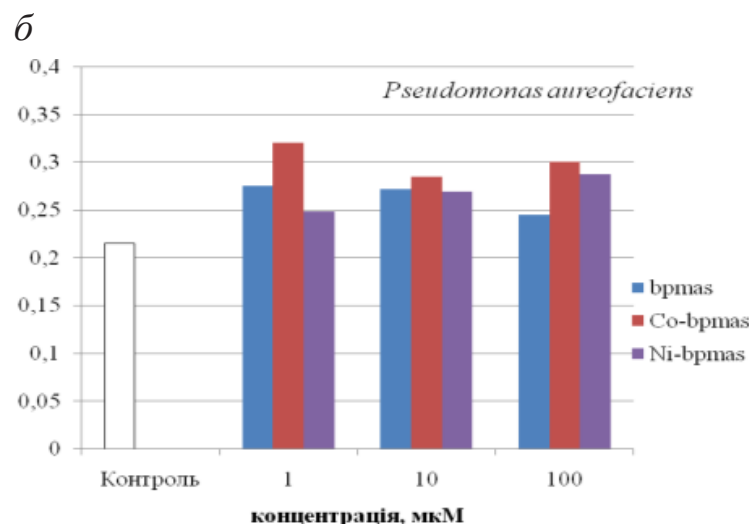
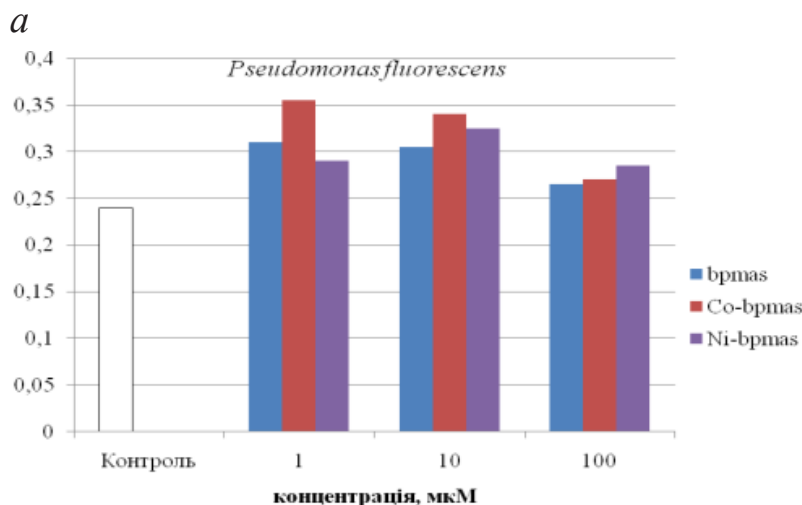


Рис. 6. Вплив досліджуваних сполук на культури *Pseudomonas spp.*
Fig. 6. Effect of the studied compounds on cultures of *Pseudomonas spp.*

Найбільше значення стимулюючої активності, що було виявлено для 1 мкМ H_6BPMAS , дорівнювало лише 29 % порівняно з приростом мікроорганізму у контролі. Більш вираженим цей ефект був для металокомплексів. Так, максимальний приріст *Pseudomonas fluorescens* (рис. 6, а) порівняно з контролем склав близько 50% (для 1 мкМ $Na_4[CoBPMAS] \cdot 4H_2O$) та 35 % (для 10 мкМ $Na_4[NiBPMAS] \cdot 4H_2O$). Тобто досліджувані сполуки за проявленим ефектом можна розташувати у ряд $CoBPMAS > NiBPMAS \geq H_6BPMAS$.

При цьому для сполук H_6BPMAS та $CoBPMAS$ найбільш активною виявилася найменша концентрація – 1 мкМ. Так, у випадку комплексу $Co(II)$ спостерігалось збільшення стимулюючої активності зі зменшенням його вмісту у середовищі: практично на 30 % при порівнянні концентрацій 10 та 100 мкМ.

При порівнянні впливу досліджуваних сполук на інтенсивність зростання *Pseudomonas aureofaciens* (рис. 6, б) було встановлено, що його прояв був схожим із таким самим у попереднього виду мікроорганізму. Але при цьому залежність стимулюючого ефекту від концентрації була менш вираженою. Наприклад, активність $CoBPMAS$ практично не змінювалася при зростанні концентрації у поживному середовищі. На відміну від *Pseudomonas fluorescens*, додавання $NiBPMAS$ до *Pseudomonas aureofaciens* призвело до прямо пропорційного збільшення оптичної густини суспензії клітин залежно від концентрації похідного зразка.

Таким чином, досліджувані сполуки характеризують стимулюючими властивостями щодо сапрофітних *Pseudomonas*

spp. Ступінь їхнього стимулювання був обумовлений наступними факторами:

- структурою сполуки: більш активними були металокомплекси;
- природою атома металу у комплексі: $CoBPMAS$ виявився найбільш ефективним стимулюючим агентом;
- концентрацією сполук: більшість сполук були більш активними при концентрації 1 мкМ.

Всі вивчені до цього часу механізми позитивного впливу псевдомонад на рослини можна умовно розділити на два типи: *пряма* (або безпосередня) стимуляція росту рослин за рахунок синтезу різних корисних для рослин метаболітів та *опосередкована* стимуляція їхнього росту за рахунок витіснення та пригнічення розвитку ґрунтових фітопатогенів.

Серед регуляторів росту рослин у сапрофітних псевдомонад найбільш вивченою є здатність до синтезу індол-3-оцтової кислоти (І-3-ОК, гетероауксин), яка, як відомо, стимулює розвиток кореневої системи рослин, а також може виступати у ролі стимулятора процесу розмноження самих мікроорганізмів [47]. Однак більшість штамів псевдомонад, що стимулюють ріст рослин, продукують І-3-ОК у досить незначних кількостях (3–5 мкг/мл), тоді як псевдомонади, які є фітопатогенами, продукують до 20 мкг/мл І-3-ОК.

У роботі було вивчено вплив найбільш активних досліджуваних речовин на здатність *Pseudomonas spp.* продукувати І-3-ОК.

Всі сполуки було взято у концентраціях, що, як це було виявлено у попередньому досліді, найбільш активно стимулювали розвиток мікроорганізмів. Визначення здатності *Pseudomonas spp.* до продукції

проводили згідно з [48]. Середовище, на якому відбувалося культивування мікроорганізмів, містило 10 г/л пептону; 5 г/л дріжджового екстракту; 5 г/л NaCl; 20 г/л агару; 5 mM L-триптофану; 0,06 % SDS; 1 % гліцерину. Додатково у це середовище було внесено 1 мкМ досліджуваних сполук. Суспензію добових культур мікроорганізмів, вирощених на скошеному поживному агарі, засівали на поверхню зазначеного середовища. Далі чашки накривали стерильним паперовим фільтром. Інкубацію культур

проводили впродовж 3 днів, після чого паперовий фільтр знімали і обробляли реактивом Салковського: 2 % 0,5 моль/л FeCl_3 в 35 % HClO_4 . Продукцію I-3-ОК виявляли за характерним червоним кольором фільтру навколо відбитків колоній.

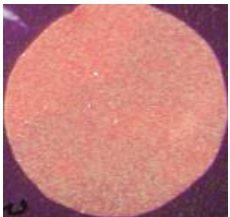
У табл. 4 представлено результати проведеного експерименту для комплексу CoBPMAS, який виявив найбільшу стимулюючу активність щодо представників сапрофітних псевдомонад.

Таблиця 4.

Вплив біс(фосфонометил)аміносукцинату Co(II) на здатність *Pseudomonas spp.* продукувати гормон росту гетероауксин

Table 4.

The influence of bis(phosphonomethyl)aminosuccinate Co(II) on the ability of *Pseudomonas spp.* produce the growth hormone heteroauxin.

Сполука	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Pseudomonas aureofaciens</i>
Контроль		
$\text{Na}_4[\text{CoBPMAS}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		

Як можна побачити, вихідні культури використаних у дослідженні псевдомонад не мали здатності продукувати I-3-ОК. Після внесення у поживне середовище, в якому відбувалося вирощування мікроор-

ганізмів, комплексу $\text{Na}_4[\text{CoBPMAS}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, у випадку *Pseudomonas fluorescens* спостерігалось утворення I-3-ОК, про що свідчив розвиток інтенсивного червоного забарвлення паперового фільтра. Що стосується

Pseudomonas aureofaciens, то жодних змін після додавання комплексу, порівняно з розвитком культури за його відсутності, зафіксовано не було.

Таким чином, можна зробити припущення, що досліджувані речовини здатні не тільки стимулювати розмноження клітин представників роду *Pseudomonas*, але й ініціювати синтез ними одного з найбільш поширеного гормону росту гетереауксину у *Pseudomonas fluorescens*.

ВИСНОВКИ. Вивчено комплексоутворення в системах $M(II):H_6BPMAS$ у водних розчинах залежно від рН та встановлено утворення комплексів загальної формули $[M(H_nBPMAS)(OH)_m]$ ($n=4\div0$, $m=1\div0$). Розраховано константи стійкості та визначено області існування різнопротонованих комплексів залежно від рН середовища. Показано, що найбільш повно процес комплексоутворення проходить в області $pH > 4$.

Синтезовано тверді комплекси складу $Na_4[MBPMAS] \cdot 4H_2O$, для яких отримано термічні характеристики та запропоновано їхню будову. Комплекси мають будову викривленого октаедра, в якому іони 3d-металів зв'язані з атомами кисню карбоксильних та фосфонових груп і третинним атомом азоту ліганду.

Встановлено, що біс(фосфометил)аміноянтарна кислота та її комплекси з 3d-металами проявляють ростостимулюючу активність відносно штамів грамнегативних мікроорганізмів роду *Pseudomonas*. Максимально стимулюючу дію на ріст бактеріальних культур проявляє комплекс $Co(II)$, який здатен ініціювати синтез одного з найбільш важливих гормонів росту – гетереауксину.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми «Створення нових гетерополюадерних та різнолігандних комплексів 3d- та 4f-металів із фосфор- та тіовмісними комплексонами, β-дикетонами для отримання композитних та гібридних матеріалів із біохімічними, електропровідними, люмінесцентними властивостями». Державний реєстраційний номер роботи – 0115U002223.

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF 3d-METAL COMPLEXES WITH BIS(PHOSPHONOMETHYL)AMINOSUNRIC ACID.

**O.K. Trunova^{*1}, M.Yu. Rusakova²,
G.V. Artamonova^{1,3}, T.O. Makotryk¹**

¹*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,*

32/34 Academic Palladin ave., 03142 Kyiv, Ukraine

²*I.I. Mechnikov National University of Odessa, 2 Dvoryanska Street, 65026 Odessa, Ukraine*

³*Kyiv Scientific Research Institute of Forensic Expertise, 6 Smolenska Street,*

03057 Kyiv, Ukraine

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

New complexes of 3d-metals (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) with bis(phosphonomethyl)aminosuccinic acid (H_6BPMAS) have been synthesized. The complexes were studied in aqueous solutions at ratios $M^{2+}:H_6BPMAS = 1:1$ in a wide pH range ($1\div10$). Regardless of the nature of the metal, the formation of complexes of the

general composition $[M(H_nBPMAS)(OH)_m]$ ($n=4\div 0$, $m=1\div 0$) is shown. The stability constants of the formed differently protonated complexes are calculated and diagrams of their distribution are plotted. It is shown that the process of complexation takes place most completely in the region of $pH > 4$. For all *bis*(phosphonomethyl)aminosuccinates of 3d-metals, the dominance of the complex with one form of the ligand occurs in approximately the same pH ranges. A close order of change in the values of $\lg K_{st}$ complexes testifies to the same type of structure of their internal coordination sphere.

Solid complexes of the composition $Na_4[MBPMAS] \cdot 4H_2O$ were synthesized. Their composition, structure, and thermal characteristics were determined by the set of methods such as diffuse reflectance spectroscopy, IR spectroscopy, DTA and non-quantitative mass spectrometry. It is proved that the complexes have the structure of a distorted octahedron, in which the 3-d metal ions are bound to the oxygen atoms of the carboxyl and phosphonic groups and the tertiary nitrogen atom of the ligand. At the same time, two 5-membered (aminomethylenephosphonic and glycine) and one 6-membered (β -alanine) metal-locycles are formed in *bis*(phosphonomethyl)aminosuccinates.

The biological activity of H_6BPMAS and its complexes with Ni(II) and Co(II) against non-pathogenic bacterial species of microorganisms *Pseudomonas fluorescens* and *Pseudomonas aureofaciens* was studied. The study of the activity of substances was carried out in a liquid sterile Hiss medium. The maximum stimulating effect on the growth of bacterial cultures for the studied compounds was recorded at a concentration of 1 μM in

24 hours after the start of cultivation of microorganisms. The highest growth of microorganisms was recorded for metal complexes (50% $Na_4[CoBPMAS] \cdot 4H_2O$ and 35% $Na_4[NiBPMAS] \cdot 4H_2O$). The maximum stimulating effect on the growth of bacterial cultures is shown by the Co(II) complex, which is able to initiate the synthesis of one of the most important growth hormones - heteroauxin.

Keywords: complexes, aminocarboxyphosphonates, cobalt, nickel, zinc, synthesis, biological activity.

ЛІТЕРАТУРА

1. Nowack B., VanBriesen J.M. Biogeochemistry of Chelating Agents. *ACS Symposium Series*, American Chemical Society. 2005. **910**. 458 p.
2. Cao H. Q., Li J. K., Zhang F. G., Cahard D., Ma J. A. Asymmetric Synthesis of Chiral Amino Carboxylic-Phosphonic Acid Derivatives. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2021. **363**(3): 688.
<https://doi.org/10.1002/adsc.202001345>.
3. Naydenova E.D., Todorov P.T., Troev, K.D. Recent synthesis of aminophosphonic acids as potential biological importance. *Amino acids*. 2010. **38** (1). 23 p.
<https://doi.org/10.1007/s00726-009-0254-7>.
4. Clearfield A. Recent advances in metal phosphonate chemistry II. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2002. **6**(6): 495.
[https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00151-1](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00151-1)
5. Kiss T., Lázár I., Kafarski P. Chelating Tendencies of Bioactive Aminophosphonates. *Met. Based Drugs*. 1994. **1** (2–3). pp. 247–264.
6. Трунова Е. К., Шовковая А. В., Русакова М. Ю., Гудима А. О., Галкин Б. Н. Комплексообразующая способность и биологическая активность фосфометиламиноянтарной кислоты. *Укр. хим. журн.*, 2012. **78** (7). 36 p.

7. Trunova O.K., Shovkova G.V., Gerasimchuk A.I., Večerníková E., Bezdička P., Šubrt J. Novel complexes of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+} with N-(phosphonomethyl)amino-succinic acid: synthesis, thermal, spectroscopic, and coordination aspects. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014. **115** (1). 697 p. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3191-3>.
8. Кухарь В. П., Солоденко В. А. Фосфорные аналоги аминокислот. *Успехи химии*, 1987. **56** (9). pp.1504.
9. Аблятіпова А., Бєруашвілі Т., Губіна К. ІЧ-спектрометричні та термогравіметричні дослідження комплексів кобальту, купруму та цинку на основі гліфосату. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. 2018. **1**(55): 31. [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).7](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).7)
10. Galanski M., Slaby S., Jakupec M. A., Keppler, B. K. Synthesis, Characterization, and in Vitro Antitumor Activity of Osteotropic Diam(m)ineplatinum(II) Complexes Bearing a N,N-Bis(phosphonomethyl)glycine Ligand. *J. Medicinal Chemistry*. 2003. **46** (23). 4946 p. <https://doi.org/10.1021/jm0308040>.
11. Zhou J., Li J., An R., Yu F. Study on new synthesis approach of glyphosate. *J. Agric. Food. Chem.* 2012. **60** (25): 6279. <https://doi.org/10.1021/jf301025p>.
12. Clearfield, A., & Demadis, K. (Eds.). *Metal phosphonate chemistry: From synthesis to applications*. Royal Society of Chemistry, 2012.
13. Gudima A.O., Shovkova G.V.; Trunova O.K., Grandjean F., Long G J., Gerasimchuk N. Sodium-centered Dodecanuclear Co(II) and Ni(II) Complexes With 2-(phosphonomethylamino) succinic Acid: Studies of Spectroscopic, Structural and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.*, 2013. **52**, (13). 7467. <https://doi.org/10.1021/ic400355u>.
14. Трунова О. К., Шовкова Г. В., Гудима А. О., Макотрик Т. О. Вечернікова І., Осадча О. В. Комплекси міді (II) з біс(фосфонометил)аміноянтарною кислотою. *Укр.хім. журн.*, 2015. **81** (7). 38 с.
15. Wiwasuku, T., Boonmak, J., Burakham, R., Hadsadee, S., Jungsuttiwong, S., Bureekaew, S., ... Youngme, S. Turn-on fluorescent probe toward glyphosate and Cr^{3+} based on Cd(II)-metal organic framework with Lewis basic sites. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2021. **8**(4): 977 <https://doi.org/10.1039/d0qi00947d>
16. Sawada K., Duan W., Ono M., Satoh K. Stability and structure of nitrilo(acetate- methylphosphonate)complexes of the alkaline-earth and divalent transition metal ions in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000. (6). 919 p. <https://doi.org/10.1039/A909207B>.
17. Sharma C. K., Clearfield A., Cabeza A., Aranda M. A., Bruque S. Deprotonation of Phosphonic Acids with M^{2+} Cations for the Design of Neutral Isostructural Organic – Inorganic Hybrids. *J. American Chemical Society*, 2001. **123** (12). 2885 p. <https://doi.org/10.1021/ja0032430>.
18. Paschevskaya N.V., Bolotin S.N., Sklyar A.A., Trudnikova N.M., Bukov N.N., Panyushkin V.T. Binary and ternary complexes of copper(II) with N-phosphonomethylglycine and valine. *J. Mol. Liq.*, 2006. **126**. 89 p. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2005.11.032>.
19. Prenesti E., Daniele P.G., Berto S., Toso S. Spectrum–structure correlation for visible absorption spectra of copper(II) complexes showing axial co-ordination in aqueous solution. *Polyhedron*, 2006. **25** (15). 2815 p. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.04.026>
20. Mateescu A., Gabriel C., Raptis R.G., Baran P., Salifoglou A. pH-Specific synthesis, spectroscopic, and structural characterization of an assembly of species between Co (II) and N, N-bis (phosphonomethyl) glycine. Gaining insight into metal-ion phosphonate interactions in aqueous Co (II)–organophosphonate systems. *Inorganica chimica acta.*, 2007. **360** (2). 638 p.

- <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.001>.
21. Ma K.R., Xu J.N., Ning D.K., Shi J., Zhang D.J., Fan Y., Song, T.Y. Solvothermal syntheses, characterizations and properties of two new Ni^{II}-PMIDA phosphonates. *Inorganic Chemistry Communications*, 2009. **12** (2). 119 p. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.11.022>.
 22. Defarge N., Spiroux de Vendômois J., Séralini G. E. Toxicity of formulants and heavy metals in glyphosate-based herbicides and other pesticides. *Toxicology Reports*. 2018. **5**: 156–163 <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.12.025>
 23. Galezowska J., Gumienna-Kontecka E. Phosphonates, their complexes and bio-applications: A spectrum of surprising diversity. *Coordination Chemistry Reviews*, 2012. **256** (1–2). 105 c. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.07.002>
 24. Kukhar V.P., ed. *Aminophosphonic and aminophosphinic acids: Chemistry and biological activity*. Wiley, 2000.
 25. Valsami-Jones, E. (Ed.). (2004). *Phosphorus in Environmental technology*. IWA publishing.
 26. Zhu J., Wang S., Li H., Qian J., Lv L., Pan B. Degradation of phosphonates in Co (II)/peroxymonosulfate process: Performance and mechanism. *Water Research*, 2021. **202**. 117397.
 27. Haney R.L., Senseman S.A., Hons F.M., Zuberer D.A. Effect of glyphosate on soil microbial activity and biomass. *Weed Sci.*, 2000. **48** (1). 89. <http://www.jstor.org/stable/4046161>.
 28. Franz J.E. N-phosphonomethyl-glycine phytotoxicant composition U.S. Patent. 1974. – 3.799.758.
 29. Kwiatkowska M., Huras B., Bukowska B. The effect of metabolites and impurities of glyphosate on human erythrocytes (in vitro). *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2014. **109**. 34 p. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2014.01.003>.
 30. Nandula V. K. (Ed.). *Glyphosate resistance in crops and weeds: history, development, and management*. John Wiley & Sons, 2010.
 31. Quinn J.P., Kulakova A.N., Cooley N.A., McGrath J.W. New ways to break an old bond: the bacterial carbon-phosphorus hydrolases and their role in biogeochemical phosphorus cycling. *Environ. Microbiol.*, 2007. **9** (10). 2392. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2007.-01397.x>.
 32. Kafarski P. Phosphonates: Their Natural Occurrence and Physiological Role. *Contemporary Topics About Phosphorus in Biology and Materials*. 2020: 1. <https://doi.org/10.5772/intechopen.87155>.
 33. Matys S.V., Laurinavichius K.S., Krupyanko V.I., Nesmeyanova M.A. Optimization of degradation of methylphosphonate – analogue of toxic pollutants with direct C–P bond by *Escherichia coli*. *Proc. Biochem.* 2001. **36** (8–9). 821 p. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00294-6](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00294-6).
 34. Fox E.M., Mendz G.L. Phosphonate degradation in microorganisms. *Enz. Microb. Technol.*, 2006. **40** (1). 145 p. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.10.047>.
 35. Lipok J., Wieczorek D., Jewgiński M., Kafarski P. Prospects of in vivo ³¹P NMR method in glyphosate degradation studies in whole cell system. *Enz. Microb. Technol.*, 2009. **44** (1). 11 p. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2008.09.011>.
 36. Castro jr J.V., Peralba M.C.R., Ayub M.A.Z. Biodegradation of the herbicide glyphosate by filamentous fungi in platform shaker and batch bioreactor. *J. Environ. Sci. Health. Part B.*, 2007. **42** (8). 883 p. <https://doi.org/10.1080/03601230701623290>.
 37. Tsui M.T.K., Wang W.-X., Chu L.M. Influence of glyphosate and its formulation (Roundup®) on the toxicity and bioavailability of metals to *Ceriodaphnia dubia*. *Environ. Pollut.*, 2005. **138**, (1). 59. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.02.018>.
 38. Sonoki Sh., Ikezawa Hi. Studies on Phospholipase C from *Pseudomonas aureofaciens* II. Further Studies on the Properties of the Enzyme. *Journal of Biochemistry*, 1976. **80** (2).

361 p. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.jbchem.a131284>.

39. Боронин А. М. Ризосферные бактерии рода *Pseudomonas*, способствующие росту и развитию растений. *Соровский образовательный журнал*, 1998. (10). 25 с.
40. Еськов А. И., Никольский К. С., Рябков В. В., Кузина А. Ф. Влияние органогенных материалов и бактериальных препаратов на биотехнологический процесс компостирования и эффективность органобактериальных удобрений. *Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук*, 2009. (5). 33 с.
41. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио, 2000. С. 264–281.
42. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987.
43. McConnell J.S., McConnell R.M., Hossner L.R. Ultraviolet Spectra of Acetic Acid, Glycine, and Glyphosate. *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 1993. **47** (1). 73 p. <https://scholarworks.uark.edu/jaas/vol47/iss1/19>
44. Irving H., Williams R. J. P. 637. The stability of transition-metal complexes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1953. 3192. <https://doi.org/10.1039/jr9530003192>.
45. Трунова Е. К., Шовковая А. В. Некоторые аспекты координационной химии аминокарбоксифосфоновых комплексонов. *Укр. хим. журн.*, 2016. **82** (11). 3 с.
46. Накамото, К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*: пер. с англ. М.: Мир. 1991.
47. Лутова Л. А. Современные аспекты генетики развития растений. *Вавиловский журнал генетики и селекции*, 2013. **17** (4/2). 1003.
48. Bric J.M., Bostock R. M., Silverstone S. E. Rapid in situ assay for indoleacetic Acid production by bacteria immobilized on a nitro-cellulose membrane. *Appl. Environ Microbiol.*, 1991. **57** (2). С. 535–538. <https://doi.org/10.1128/aem.57.2>.

REFERENCES

1. Nowack B., VanBriesen J.M. Biogeochemistry of Chelating Agents. *ACS Symposium Series*, American Chemical Society. 2005. **910**: 458.
2. Cao H. Q., Li J. K., Zhang F. G., Cahard D., Ma J. A. Asymmetric Synthesis of Chiral Amino Carboxylic-Phosphonic Acid Derivatives. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2021. **363**(3): 688. <https://doi.org/10.1002/adsc.202001345>.
3. Naydenova E.D., Todorov P.T., Troev, K.D. Recent synthesis of aminophosphonic acids as potential biological importance. *Amino acids*. 2010. **38**(1): 23. <https://doi.org/10.1007/s00726-009-0254-7>.
4. Clearfield A. Recent advances in metal phosphonate chemistry II. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2002. **6**(6): 495. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00151-1](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00151-1)
5. Kiss T., Lázár I., Kafarski P. Chelating Tendencies of Bioactive Aminophosphonates. *Met. Based Drugs*. 1994. **1**(2–3): 247–264.
6. Trunova O.K., Shovkova G.V., Rusakova M.Yu., Gudima A.O., Galkin B.N. Complexing ability and biological activity of phosphonomethyl amino succinic acid. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2012. **78**(7): 36.
7. Trunova O.K., Shovkova G.V., Gerasimchuk A.I., Večerníková E., Bezdička P., Šubrt J. Novel complexes of Co²⁺, Ni²⁺, and Cu²⁺ with N-(phosphonomethyl)amino-succinic acid: synthesis, thermal, spectroscopic, and coordination aspects. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014. **115** (1): 697. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3191-3>.
8. Kukhar' V. P., Solodenko V.A. The Phosphorus Analogues of Aminocarboxylic Acids. *Russian*

- Chemical Reviews*. 1987. **56**(9): 859. <https://doi.org/10.1070/RC1987v056n09ABEH003310>
9. Аблятіпова А., Бєруашвілі Т., Губіна К. ІЧ-спектрометричні та термогравіметричні дослідження комплексів кобальту, купруму та цинку на основі гліфосату. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. 2018. **1**(55): 31. [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).7](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).7)
 10. Galanski M., Slaby S., Jakupec M. A., Keppler, B. K. Synthesis, Characterization, and in Vitro Antitumor Activity of Osteotropic Diam(m)ineplatinum(II) Complexes Bearing a N,N-Bis(phosphonomethyl)glycine Ligand. *J. Medicinal Chemistry*. 2003. **46**(23): 4946. <https://doi.org/10.1021/jm0308040>.
 11. Zhou J., Li J., An R., Yu F. Study on new synthesis approach of glyphosate. *J. Agric. Food. Chem.* 2012. **60**(25): 6279. <https://doi.org/10.1021/jf301025p>.
 12. Clearfield, A., & Demadis, K. (Eds.). *Metal phosphonate chemistry: From synthesis to applications*. Royal Society of Chemistry. 2012.
 13. Gudima A.O., Shovkova G.V.; Trunova O.K., Grandjean F., Long G J., Gerasimchuk N. Sodium-centered Dodecanuclear Co(II) and Ni(II) Complexes With 2-(phosphonomethylamino) succinic Acid: Studies of Spectroscopic, Structural and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* 2013. **52**(13): 7467. <https://doi.org/10.1021/ic400355u>.
 14. Trunova O.K., Shovkova G.V., Gudima A.O., Makotryk T.O. Vechernikova I., Osadcha O.V. Copper (II) complexes with bis phosphonomethylaminosuccinic acid. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2015. **81**(7): 38.
 15. Wiwasuku, T., Boonmak, J., Burakham, R., Hadsadee, S., Jungsuttiwong, S., Bureekaew, S., ... Youngme, S. Turn-on fluorescent probe toward glyphosate and Cr³⁺ based on Cd(II)-metal organic framework with Lewis basic sites. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2021. **8**(4): 977 <https://doi.org/10.1039/d0qi00947d>
 16. Sawada K., Duan W., Ono M., Satoh K. Stability and structure of nitrilo(acetate- methylphosphonate)complexes of the alkaline-earth and divalent transition metal ions in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000. (6): 919. <https://doi.org/10.1039/A909207B>.
 17. Sharma C. K., Clearfield A., Cabeza A., Aranda M. A., Bruque S. Deprotonation of Phosphonic Acids with M²⁺ Cations for the Design of Neutral Isostructural Organic– Inorganic Hybrids. *J. American Chemical Society*. 2001. **123** (12): 2885. <https://doi.org/10.1021/ja0032430>.
 18. Paschevskaya N.V., Bolotin S.N., Sklyar A.A., Trudnikova N.M., Bukov N.N., Panyushkin V.T. Binary and ternary complexes of copper(II) with N-phosphonomethylglycine and valine. *J. Mol. Liq.* 2006. **126**: 89. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2005.11.032>.
 19. Prenesti E., Daniele P.G., Berto S., Toso S. Spectrum–structure correlation for visible absorption spectra of copper(II) complexes showing axial co-ordination in aqueous solution. *Polyhedron*. 2006. **25** (15): 2815. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.04.026>
 20. Mateescu A., Gabriel C., Raptis R.G., Baran P., Salifoglou A. pH-Specific synthesis, spectroscopic, and structural characterization of an assembly of species between Co (II) and N, N-bis (phosphonomethyl) glycine. Gaining insight into metal-ion phosphonate interactions in aqueous Co (II)–organophosphonate systems. *Inorganica chimica acta*. 2007. **360**(2): 638. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.001>.
 21. Ma K.R., Xu J.N., Ning D.K., Shi J., Zhang D.J., Fan Y., Song, T.Y. Solvothermal syntheses, characterizations and properties of two new Ni^{II}-PMIDA phosphonates. *Inorganic Chemistry Communications*. 2009. **12**(2): 119. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.11.022>.
 22. Defarge N., Spiroux de Vendômois J., Séralini G. E. Toxicity of formulants and heavy metals in glyphosate-based herbicides and other pesticides. *Toxicology Reports*. 2018. **5**: 156–163

- <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.12.025>
23. Galezowska J., Gumienna-Kontecka E. Phosphonates, their complexes and bio-applications: A spectrum of surprising diversity. *Coordination Chemistry Reviews*, 2012. **256**(1–2): 105. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.07.002>
24. Kukhar V.P., ed. *Aminophosphonic and aminophosphinic acids: Chemistry and biological activity*. Wiley, 2000.
25. Valsami-Jones, E. (Ed.). (2004). *Phosphorus in Environmental technology*. IWA publishing.
26. Zhu J., Wang S., Li H., Qian J., Lv L., Pan B. Degradation of phosphonates in Co (II)/peroxymonosulfate process: Performance and mechanism. *Water Research*, 2021. **202**: 117397.
27. Haney R.L., Senseman S.A., Hons F.M., Zuberer D.A. Effect of glyphosate on soil microbial activity and biomass. *Weed Sci.* 2000. **48**(1): 89. <http://www.jstor.org/stable/4046161>.
28. Franz J.E. N-phosphonomethyl-glycine phytotoxicant composition U.S. Patent. 1974. 3.799.758.
29. Kwiatkowska M., Huras B., Bukowska B. The effect of metabolites and impurities of glyphosate on human erythrocytes (in vitro). *Pesticide Biochemistry and Physiology*. 2014. **109**: 34. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2014.01.003>.
30. Nandula V. K. (Ed.). *Glyphosate resistance in crops and weeds: history, development, and management*. John Wiley & Sons. 2010.
31. Quinn J.P., Kulakova A.N., Cooley N.A., McGrath J.W. New ways to break an old bond: the bacterial carbon-phosphorus hydrolases and their role in biogeochemical phosphorus cycling. *Environ. Microbiol.* 2007. **9** (10): 2392. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2007.-01397.x>.
32. Kafarski P. Phosphonates: Their Natural Occurrence and Physiological Role. *Contemporary Topics About Phosphorus in Biology and Materials*. 2020: 1. <https://doi.org/10.5772/intechopen.87155>.
33. Matys S.V., Laurinavichius K.S., Krupyanko V.I., Nesmeyanova M.A. Optimization of degradation of methylphosphonate – analogue of toxic pollutants with direct C–P bond by *Escherichia coli*. *Proc. Biochem.* 2001. **36**(8–9): 821. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00294-6](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00294-6).
34. Fox E.M., Mendz G.L. Phosphonate degradation in microorganisms. *Enz. Microb. Technol.* 2006. **40**(1): 145. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.10.047>.
35. Lipok J., Wieczorek D., Jewgiński M., Kafarski P. Prospects of in vivo ³¹P NMR method in glyphosate degradation studies in whole cell system. *Enz. Microb. Technol.* 2009. **44**(1): 11. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2008.09.011>.
36. Castro jr J.V., Peralba M.C.R., Ayub M.A.Z. Biodegradation of the herbicide glyphosate by filamentous fungi in platform shaker and batch bioreactor. *J. Environ. Sci. Health. Part B*. 2007. **42** (8): 883. <https://doi.org/10.1080/03601230701623290>.
37. Tsui M.T.K., Wang W.-X., Chu L.M. Influence of glyphosate and its formulation (Roundup®) on the toxicity and bioavailability of metals to *Ceriodaphnia dubia*. *Environ. Pollut.* 2005. **138**(1): 59. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.02.018>.
38. Sonoki Sh., Ikezawa Hi. Studies on Phospholipase C from *Pseudomonas aureofaciens* II. Further Studies on the Properties of the Enzyme. *Journal of Biochemistry*. 1976. **80**(2): 361. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.jbchem.a131284>.
39. Boronin A. M. Plant growth-promoting rhizobacteria *Pseudomonas*. *Sorovsky educational journal*. 1998. (10): 25.
40. Eskov A.I., Nikolsky K.S., Ryabkov V.V., Kuzina A.F. Influence of organogenic materials and bacterial preparations on the biotechnological process of composting and the efficiency of organobacterial fertilizers. *Russian agricultural sciences*. 2009. (5): 33.
41. Kholin Yu.V. *Quantitative physicochemical analysis of complexation in solutions and on the*

- surface of chemically modified silicas: meaningful models, mathematical methods and their applications. Kharkiv: Folio. 2000 [in Russian].
42. Liver E. *Electronic spectroscopy of inorganic compounds*. Moscow: Mir. 1987 [in Russian].
43. McConnell J.S., McConnell R.M., Hossner L.R. Ultraviolet Spectra of Acetic Acid, Glycine, and Glyphosate. *Journal of the Arkansas Academy of Science*. 1993. 47(1): 73. <https://scholarworks.uark.edu/jaas/vol47/iss1/19>
44. Irving H., Williams R. J. P. 637. The stability of transition-metal complexes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1953. 3192. <https://doi.org/10.1039/jr9530003192>.
45. Trunova E.K., Shovkova A.V. Some aspects of coordination chemistry aminocarboxyphosphonic complexons. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2016. 82(11): 3.
46. Nakamoto K. *Infrared Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds*. Moscow: Mir. 1991 [in Russian].
47. Lutova L. A. Modern aspects of genetics of plant development. *Vavilovskii Zhurnal Genetiki i Seleksii*. 2013. 17 (4/2): 1003.
48. Bric J.M. , Bostock R. M., Silverstone S. E. Rapid in situ assay for indoleacetic Acid production by bacteria immobilized on a nitrocellulose membrane. *Appl. Environ Microbiol*. 1991. 57(2): 535. <https://doi.org/10.1128/aem.57.2.535-538.1991>.

Стаття надійшла 20.09.2022.

ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТА УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ Cu_3SbSe_3

О. Й. Чорба¹, М. Й. Філеп^{1,2*}, А. І. Погодін¹, Т. О. Малаховська¹, М. Ю. Сабов^{1,2}

¹Ужгородський національний університет, кафедра неорганічної хімії, вул. Підгірна, 46, Ужгород 88000, Україна;

²Закарпатський угорський інститут імені Ференца Ракоці II, кафедра біології та хімії, пл. Кошута, 6, Берегово 90202, Україна.
e-mail: mfilep23@gmail.com

Вперше здійснено успішне вирощування монокристала тернарного селеніду Cu_3SbSe_3 з інконгруентним характером плавлення методом спрямованої кристалізації. Одержаний монокристал досліджено диференційно-термічним та рентгенівським фазовим аналізами. Використовуючи повнопрофільний метод Рітвельда, здійснено уточнення кристалічної структури. Встановлено, що Cu_3SbSe_3 володіє каркасною структурою та кристалізується в орторомбічній сингонії, ПГ Pnma з параметрами ґратки $a = 7.9668 \text{ \AA}$, $b = 10.65870 \text{ \AA}$, $c = 6.8207 \text{ \AA}$, $Z = 4$.

Ключові слова: селеніди, монокристали, кристалічна структура.

ВСТУП. Технологія термоелектричних перетворювачів, що ґрунтується на ефектах Пельтьє та Зеебека, забезпечує зворотній процес перетворення теплової та електричної енергій [1–3]. Це відкриває перспективи створення як термоелектричних охолоджувачів, так і термоелектричних генераторів. Термоелектрична генерація електричного струму дає можливість для рекуперації відпрацьованого тепла, результатом чого є заощадження викопних енергоносіїв та зменшення викидів CO_2 . Сучасні термоелектричні пристрої вже знайшли обмежене використання, а ширше впровадження цієї технології стримується через низьку ефективність сучасних термоелектричних

пристроїв та екологічність використаних термоелектричних матеріалів [2, 3].

Наразі комерційне поширення отримали термоелектричні перетворювачі на основі бінарних телуридів важких металів (PbTe , Bi_2Te_3) та твердих розчинів на їхній основі ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$) [1–5]. Добротність зазначених об'ємних телур-вмісних термоелектричних матеріалів знаходиться на рівні $ZT = 1.3 \div 1.5$ [6]. Вищі значення ZT отримують за рахунок використання наноструктурованих матеріалів, що помітно здорожчує процес їхнього отримання. Тому науковці активно проводять дослідження нових складних сполук – інтерметалідів,

халькогенідів, силіцидів, оксидів [4, 5] як перспективних термоелектричних матеріалів. Найбільш дослідженим класом термоелектричних матеріалів є складні халькогеніди. Останнім часом активно проводять дослідження купрум-вмісних халькогенідів, що охоплюють як бінарні (Cu_2S , Cu_2Se) [7, 8], так і складніші фази ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, CuGaTe_2 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) [6, 7].

Ефективність процесу термоелектричного перетворення характеризують безрозмірною величиною добротності $ZT = S^2 \times \sigma \times T / \kappa_{\text{зар}}$, що враховує такі транспортні властивості матеріалу, як коефіцієнт Зеебека (S), електропровідність (σ) та загальну теплопровідність ($\kappa_{\text{зар}}$), яка є сумою електронної ($\kappa_{\text{ел}}$) та фононної ($\kappa_{\text{фон}}$) складової теплопровідності. Оскільки величини S , σ та $\kappa_{\text{ел}}$ визначаються зонною структурою матеріалу і вони є взаємопов'язаними між собою [6], то одним із сучасних напрямів досліджень термоелектричних матеріалів є пошук матеріалів із низькими значеннями фононної теплопровідності $\kappa_{\text{фон}}$.

Нещодавно було повідомлено про високу термоелектричну ефективність бінарного Cu_{2-x}Se , що володіє високими значеннями ZT та низькими $\kappa_{\text{фон}}$ [9,10]. На основі Cu_{2-x}Se реалізують значну кількість квазібінарних перерізів, які характеризують утворенням тернарних сполук. У потрійній системі Cu-Sb-Se повідомляють про існування трьох фаз CuSbSe_2 , Cu_3SbSe_3 та Cu_3SbSe_4 . Серед цих сполук найнижчу теплопровідність має фаза Cu_3SbSe_3 (0.33 Вт/мК) [11]. Дослідження електрофізичних параметрів Cu_3SbSe_3 здійснювали на полікристалічних (пресованих) та нанокристалічних зразках, про одержання об'ємних монокристалів не було повідомлень. З огляду на сказане,

метою цієї роботи є отримання об'ємного монокристалічного зразка Cu_3SbSe_3 .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Квазібінарну систему $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ досліджували не одноразово [12]. Cu_3SbSe_3 формується у системі $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ за перитектичною реакцією $L + \beta\text{-Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ при 535°C [12] та володіє вузькою областю гомогенності. Cu_3SbSe_3 кристалізується у орторомбічній сингонії, ПГ Pnma з параметрами ґратки $a = 8.099 \text{ \AA}$, $b = 10.672 \text{ \AA}$, $c = 6.936 \text{ \AA}$, $Z = 4$ [13]. Враховуючи, що купрум (I) селенід є фазою змінного складу, то синтез Cu_3SbSe_3 вирішено здійснити з елементарних компонентів. Синтез полікристалічного сплаву Cu_3SbSe_3 здійснювали з використанням високочистих (не менше 99.999%) Cu , Sb та Se , взятих у стехіометричних кількостях. Синтез проводили у вакуумованих (0.13 Па) кварцових ампулах однотемпературним двостадійним процесом. Температурну витримку за 400°C протягом 4 годин було проведено для попередження різкого зростання тиску у системі із-за парів селену. Максимальна температура синтезу становила 1150°C (витримка 8 год). Гомогенізацію сплаву проводили за температури 250°C упродовж 168 годин. Одержаний сплав ідентифікували методом рентгенівського фазового (РФА, дифрактометр Proto AXRD Benchtop, гібридний детектор DECTRIS MYTHEN2 R 1D, геометрія зйомки – Бреґг – Брентано $\theta/2\theta$, випромінювання $\text{CuK}\alpha$, Ni -фільтр, $\Delta 2\theta = 0.0199^\circ$ при експозиції 0.5 та 1 с) та диференційного термічного аналізів (ДТА, термopара типу K, швидкість нагріву $12^\circ\text{C}/\text{хв}$, еталон Al_2O_3). Фазовий аналіз одержаного сплаву не виявив рефлексів вихідних компонентів та інших фаз, що вказує на

повноту проходження синтезу. Результати термічного аналізу добре узгоджуються з літературними даними.

Вирощування монокристала Cu_3SbSe_3 проводили з використанням методу спрямованої кристалізації у вертикальній двозонній печі з розчину-розплаву у вакуумованих (0.13 Па) конічних кварцових ампулах. Процес росту здійснювали у двозонній печі опору. Температура зони розплаву становила 580°C , а зони відпалу – 355°C . Формування монокристалічного зародку у конусоподібній частині ампули проходило протягом 48 год. Швидкість переміщення фронту кристалізації становила 0.8 мм/год . Відпал монокристала Cu_3SbSe_3 здійснювали за вище вказаної температури протягом 72 год. Швидкість охолодження до кімнатної температури складала 10°C/год . У результаті було одержано монокристал темно-сірого кольору з металевим блиском, без дефектів, довжиною $\sim 40\text{ мм}$ та діаметром 12 мм (Рис. 1).



Рис. 1. Загальний вигляд монокристала Cu_3SbSe_3

Fig. 1. General appearance of a single crystal Cu_3SbSe_3 .

Зразок одержаного монокристала Cu_3SbSe_3 було досліджено методом ДТА. Крива нагріву містить один ендотермічний

ефект за 530°C , що відповідає процесу перитектичного розкладання Cu_3SbSe_3 . Ефект, що відповідає плавленню всіх компонентів у контейнері, не зафіксовано. Однак він є чітко помітним на кривій охолодження за 712°C . Екзотермічний ефект кристалізації Cu_3SbSe_3 (503°C) є чітким та різким, його спостерігають із переохолодженням $\Delta T = 27^\circ\text{C}$ (Рис. 2).

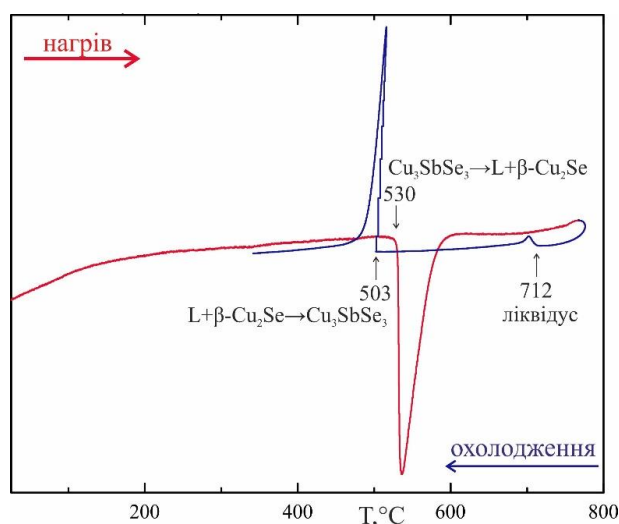


Рис. 2. Термограма монокристала Cu_3SbSe_3
Fig. 2. Thermogram of a single crystal Cu_3SbSe_3 .

Для підтвердження монокристалічності одержаного зразка Cu_3SbSe_3 здійснено дослідження методом РФА поверхні природнього сколу (Рис. 3). На дифрактограмі спостерігаємо два чіткі рефлекси, що відповідають площинам (200) та (400) за кутів 22.27° та 45.42° відповідно. Наявність низькоінтенсивних рефлексів зумовлено тим, що для дослідження обрано природній скол, який не володіє досконалою спайністю, а додаткову орієнтацію кристала не проводили.

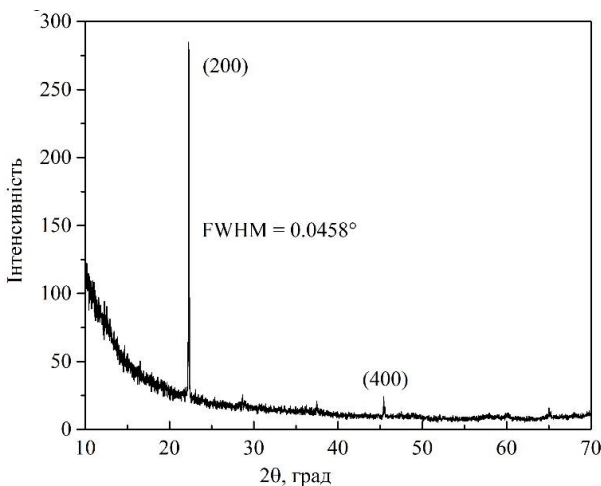


Рис.3. Дифрактограма природньої грані Cu_3SbSe_3

Fig. 3. A diffractogram of a natural face Cu_3SbSe_3 .

Кристалічну структуру одержаного монокристала Cu_3SbSe_3 досліджено рентгено-структурним аналізом із використанням повнопрофільного методу Рітвельда [14] (Рис. 4). Розрахунок та уточнення моделі проводили з використанням програми EXPO2014 [15], а візуалізацію – за допомогою програми VESTA 3.5.7 [16].

Для уточнення кристалічної структури Cu_3SbSe_3 як структурну модель використано відому структуру Cu_3SbSe_3 [13]. У результаті уточнення спостерігаємо хороше узгодження експериментальної та розрахованої дифрактограм (Рис. 4), на що вказує параметр результуючої кривої $R_{\text{wp}} = 4.84\%$. Тернарний селенід Cu_3SbSe_3 кристалізується у ПГ Pnma з параметрами ґратки $a = 7.9668 \text{ \AA}$, $b = 10.65870 \text{ \AA}$, $c = 6.8207 \text{ \AA}$, $Z = 4$ (Рис. 5). Структурні параметри сполуки Cu_3SbSe_3 представлено у табл. 1.

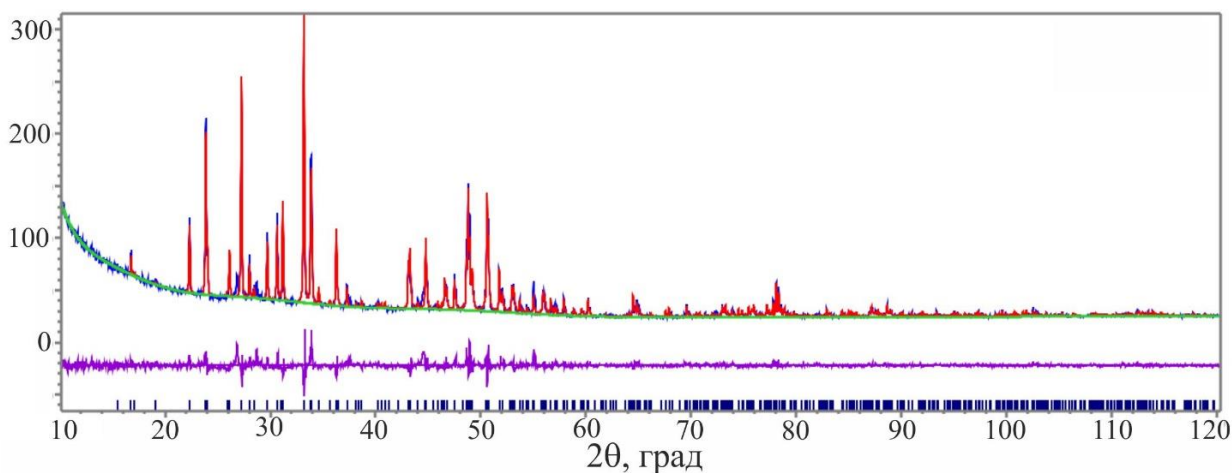


Рис. 4. Експериментальна (синя лінія), розрахована (червона лінія) та різницева (фіолетова) дифрактограми монокристала Cu_3SbSe_3

Fig. 4. Experimental (blue line), calculated (red line) and difference (purple) diffraction patterns of a single crystal Cu_3SbSe_3 .

Таблиця 1.

Уточнені структурні дані (позиції Вайкоффа, координати атомів, анізотропні теплові параметри (B_{iso}) та коефіцієнт заповнення позицій (КЗП), фіксовані дані позначено *) сполуки Cu_3SbSe_3

Table 1.

Refined structural data (Wyckoff positions, atomic coordinates, anisotropic thermal parameters (B_{iso}) and position filling factor, fixed data is marked*) compounds Cu_3SbSe_3 .

Атом	Позиція Вайкоффа	Координати атомів			$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	КЗП
		x	y	z		
Sb	4c	0.2511	0.2500	0.1068	0.500*	1.000
Cu1	8d	0.0967	0.0467	0.2450	3.219	1.000
Cu2	4c	0.1962	0.2500	0.4219	3.339	1.000
Se1	4c	0.0051	0.2500	0.1405	0.960	1.000
Se2	8d	0.1595	0.0670	0.6557	0.500*	1.000

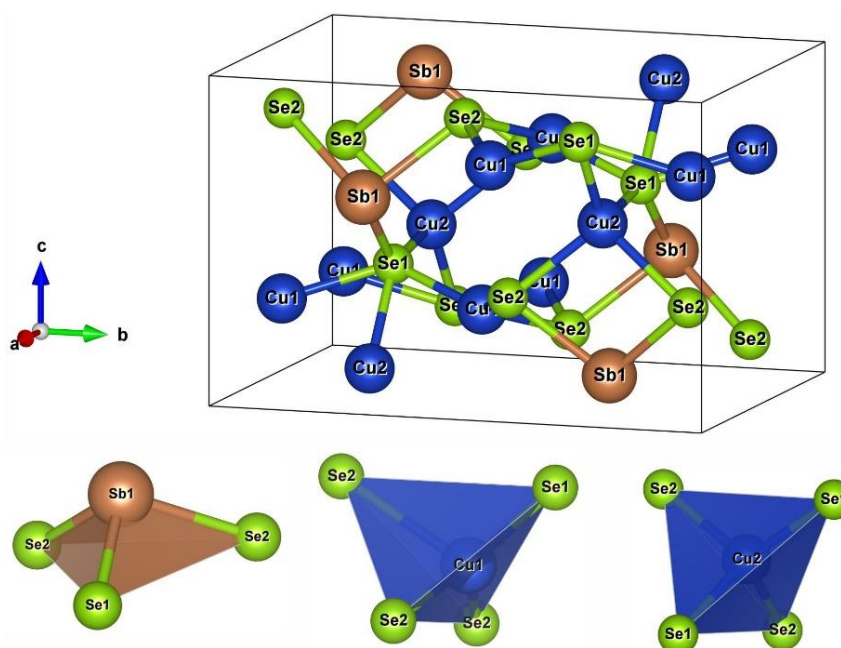


Рис. 5. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі Cu_3SbSe_3
Fig. 5. Unit cell and coordination polyhedra in the structure Cu_3SbSe_3 .

У структурі Cu_3SbSe_3 існує декілька координаційних поліедрів (Рис. 5). Так, атом Sb координований трьома атомами Se та формує деформовану тригональну піраміду (Табл. 2). Піраміди $[\text{SbSe}_3]$ орієнтуються у елементарній комірці у двох протилежних напрямках вздовж осі *a*. Обидва атоми купруму Cu1 і Cu2, що займають різні кристалографічні позиції, є тетраедрично координовані атомами селену. Координаційний

тетраедр $[\text{CuSe}_4]$ навколо атома Cu1 є більш деформованим порівняно з Cu2-вмісним тетраедром. Причиною цього є значне зміщення атома Cu1 до однієї з граней тетраедра (Se1Se2Se2). Це зміщення відображається як у різних довжинах зв'язків у межах тетраедра $[\text{CuSe}_4]$, так і у зменшенні значень ефективного координаційного числа (Табл. 2). Координаційний тетраедр $[\text{CuSe}_4]$ навколо атома Cu2 є симетрично деформованим.

Таблиця 2.

Довжини зв'язків та типи координаційних поліедрів у структурі Cu_3SbSe_3

Table 2.

Bond lengths and types of coordination polyhedra in the structure Cu_3SbSe_3 .

Деякі довжини зв'язків (Å)		Координаційний поліедр	Ефективне координаційне число
Sb1–Se1	2.5858	Тригональна піраміда	2.994
Sb1–Se2×2	2.6288		
Cu1–Se1	2.3818	Тетраедр	3.236
Cu1–Se2	2.4645		
Cu1–Se2	2.8537		
Cu1–Se2	2.3649		
Cu1–Se1×2	2.4975	Тетраедр	3.976
Cu2–Se2×2	2.5263		

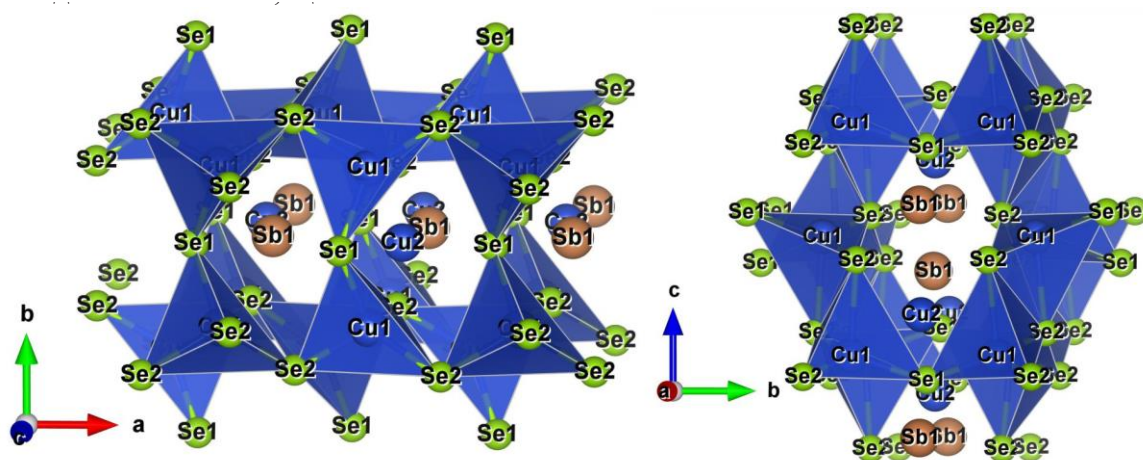


Рис.6. Тривимірний каркас, утворений поліедрами ${}^3_{\infty}[\text{CuSe}_{4/3}]$ у структурі Cu_3SbSe_3

Fig. 6. The three-dimensional framework is formed by polyhedra ${}^3_{\infty}[\text{CuSe}_{4/3}]$ in the structure Cu_3SbSe_3 .

Структура Cu_3SbSe_3 формується на основі тривимірного каркасу з тетраедрів $[\text{CuSe}_4]$, координованих навколо атома Cu1 (Рис. 6). У результаті в структурі Cu_3SbSe_3 утворюються канали вздовж осей а та с, що займають атоми Sb та Cu2 .

Поліедри $[\text{SbSe}_3]$ безпосередньо не сполучені між собою. Вони є частиною ланцюжків, що утворені чергуванням груп $[\text{SbSe}_3]$ та тетраедрів $[\text{CuSe}_4]$ на основі атома Cu2 . Кожен такий ланцюжок розміщений в окремому каналі.

ВИСНОВКИ. Методом спрямованої кристалізації з розчину-розплаву вирошено об'ємний монокристал тернарного селеніду Cu_3SbSe_3 довжиною ~ 40 мм та діаметром 12 мм. Розроблено близькі до оптимальних технологічні умови росту якісних монокристалічних зразків Cu_3SbSe_3 . Здійснено уточнення кристалічної структури Cu_3SbSe_3 повнопрофільним методом Рітвельда. Встановлено, що Cu_3SbSe_3 володіє каркасною структурою та кристалізується у орторомбічній сингонії, ПГ Pnma з параметрами ґратки $a = 7.9668 \text{ \AA}$, $b = 10.65870 \text{ \AA}$, $c = 6.8207 \text{ \AA}$, $Z = 4$.



Дослідження здійснені в рамках науково-дослідного проекту, які фінансуються в межах фонду державного бюджету «Ефективні екологічно безпечні термоелектричні матеріали в багатокомпонентних селенідних системах», державний реєстраційний номер: 0120U102245.

CRYSTALS GROWTH AND REFINEMENT OF THE Cu_3SbSe_3 CRYSTAL STRUCTURE

**O.J. Chorba¹, M.J. Filep^{1,2*}, A.I. Pogodin¹,
T.O. Malakhovska¹, M.Yu. Sabov^{1,2}**

¹*Uzhhorod National University,*

46 Pidgirna Street, 88000 Uzhhorod, Ukraine

²*Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian College of Higher Education,*

6 Kossuth Sq., 90200 Beregovo, Ukraine

e-mail: mfilep23@gmail.com

The technology of thermoelectric converters, based on the Peltier and Seebeck effects, provides a reversible process of converting thermal and electrical energy. This opens up prospects for the creation of both thermoelectric coolers and thermoelectric generators. The most widely studied class of thermoelectric materials are complex chalcogenides. In recent years, copper-containing chalcogenides have been actively researched as new highly effective and ecologically friendly thermoelectric materials. The Cu-Sb-Se ternary system are characterized by the existence of three phases CuSbSe_2 , Cu_3SbSe_3 and Cu_3SbSe_4 . Among these compounds, the Cu_3SbSe_3 phase is characterized by the lowest thermal conductivity.

The synthesis of the Cu_3SbSe_3 polycrystalline alloy was carried out using high purity elementally components. The synthesis was carried out in vacuumed quartz ampoules by a one-temperature, two-stage process. Taking into account the incongruent melting of Cu_3SbSe_3 , the single crystal growth was carried out by the method of vertical zone crystallization from a solution-melt in vacuumed conical quartz ampoules. As a result, the grown single

crystal was dark gray color with metallic luster, without defects with length ~ 40 mm and diameter 12 mm.

Obtained single crystalline sample of Cu_3SbSe_3 was investigated by DTA method. The heating curve contains one endothermic effect at 530°C , which corresponds to the process of peritectic decomposition of Cu_3SbSe_3 . The effect corresponding to the melting of all components in the quartz container is not fixed. However, it is clearly visible on the cooling curve at 712°C . The exothermic effect of crystallization of Cu_3SbSe_3 (503°C) is clear and sharp and is observed with supercooling $\Delta T = 27^\circ\text{C}$. To confirm the single crystallinity of grown Cu_3SbSe_3 sample, an XRD analysis of the natural surface was carried out. The diffraction pattern shows two clear and narrow diffraction peaks corresponding to the (200) and (400) planes at angles of 22.27° and 45.42° , respectively. The crystal structure of the obtained Cu_3SbSe_3 single crystal was investigated by XRD analysis using the Rietveld full-profile refinement method. Established that Cu_3SbSe_3 crystallize in orthorhombic crystal system, SG Pnma with lattice parameters: $a = 7.9668 \text{ \AA}$, $b = 10.65870 \text{ \AA}$, $c = 6.8207 \text{ \AA}$, $Z = 4$.

Keywords: selenides, single crystals, crystal structure.

ЛІТЕРАТУРА

- Shi X., Chen L. Thermoelectric materials step up. *Nature Mater.* 2016, **15**. P. 691–692.
- Bell L.E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*. 2008, **321**. P. 1457–1461.
- Zeier W.G., Zevalkink A., Gibbs Z.M., Hautier G., Kanatzidis M.G., Snyder G.J. Thinking like a chemist: intuition in thermoelectric materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2016, **55**: P. 6826–6841.
- Yang J., Xi L., Qiu W., Wu L., Shi X., Chen L., Yang J., Zhang W., Uher C., Singh D.J. On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory–experiment perspective. *npj Computational Materials*. 2016, **2**(1). P. 15015.
- He J., Tritt T.M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science*. 2017, **357**(6358). 9997.
- Masood K.B., Kumar P., Singh R.A., Singh J. Odyssey of thermoelectric materials: foundation of the complex structure. *J. Phys. Commun.* 2018, **2**(6). P. 062001.
- Wei T.R., Wu C.F., Li F., Li J.F. Low-cost and environmentally benign selenides as promising thermoelectric materials. *J. Materiomics*, 2018, **4**(4). P. 304–320.
- Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials. *Energy Storage Mater.* 2016, **3**. P. 85–97.
- Byeon D., Sobota R., Delime-Codrin K., Choi S., Hirata K., Adachi M., Takeuchi T. Discovery of colossal Seebeck effect in metallic Cu_2Se . *Nat. Commun.* 2019, **10**(1). P. 1–7.
- Peng P., Gong Z.N., Liu F.S., Huang M.J., Ao W.Q., Li Y., Li J.Q. Structure and thermoelectric performance of $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ doped with Fe, Ni, Mn, In, Zn or Sm. *Intermetallics*. 2016, **75**: P. 72–78.
- Wei T.-R., Wu C.-F., Sun W., Pan Y., Li J.-F. Is Cu_3SbSe_3 a promising thermoelectric material? *RSC Adv.* 2015, **5**. P. 42848–42854.
- Ostapyuk T.A., Yermiyuk I.M., Zmiy O.F., Olekseyuk I.D. Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{Se}\text{-SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$. *Chem. Met. Alloys*. 2009, **2**: P. 164–169.
- Pfützner A. Cu_3SbSe_3 : Synthese und Kristallstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995, **621**. P. 685–688.
- Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, **2**. P. 65–71.

15. Altomare A., Cuocci C., Giacobazzo C. et al. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* 2013, **46**(4). P. 1231–1235.
16. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, **44**. P. 1272–1276.

REFERENCES

1. Shi X., Chen L. Thermoelectric materials step up. *Nature Mater.* 2016. **15**: 691–692.
2. Bell L.E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*. 2008. **321**: 1457–1461.
3. Zeier W.G., Zevalkink A., Gibbs Z.M., Hautier G., Kanatzidis M.G., Snyder G.J. Thinking like a chemist: intuition in thermoelectric materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2016. **55**: 6826–6841.
4. Yang J., Xi L., Qiu W., Wu L., Shi X., Chen L., Yang J., Zhang W., Uher C., Singh D.J. On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory–experiment perspective. *npj Computational Materials*. 2016. **2**(1): 15015.
5. He J., Tritt T.M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward. *Science*. 2017. **357**(6358): eaak9997.
6. Masood K.B., Kumar P., Singh R.A., Singh J. Odyssey of thermoelectric materials: foundation of the complex structure. *J. Phys. Commun.* 2018. **2**(6): 062001.
7. Wei T.R., Wu C.F., Li F., Li J.F. Low-cost and environmentally benign selenides as promising thermoelectric materials. *J. Materiomics*, 2018. **4**(4): 304–320.
8. Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials. *Energy Storage Mater.* 2016. **3**: 85–97.
9. Byeon D., Sobota R., Delime-Codrin K., Choi S., Hirata K., Adachi M., Takeuchi T. Discovery of colossal Seebeck effect in metallic Cu₂Se. *Nat. Commun.* 2019. **10**(1):1–7.
10. Peng P., Gong Z.N., Liu F.S., Huang M.J., Ao W.Q., LiY., Li J.Q. Structure and thermoelectric performance of β -Cu₂Se doped with Fe, Ni, Mn, In, Zn or Sm. *Intermetallics*. 2016. **75**: 72–78.
11. Wei T.-R., Wu C.-F., Sun W., Pan Y., Li J.-F. Is Cu₃SbSe₃ a promising thermoelectric material? *RSC Adv.* 2015. **5**: 42848–42854.
12. Ostapyuk T.A., Yermiyuchuk I.M., Zmiy O.F., Olekseyuk I.D. Phase equilibria in the quaternary system Cu₂Se–SnSe₂–Sb₂Se₃. *Chem. Met. Alloys*. 2009. **2**:164–169.
13. Pfitzner A. Cu₃SbSe₃: Synthese und Kristallstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1995. **621**: 685–688.
14. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969. **2**: 65–71.
15. Altomare A., Cuocci C., Giacobazzo C. et al. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* 2013. **46**(4): 1231–1235.
16. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* 2011. **44**: 1272–1276.

Стаття надійшла 01.10.2022.

СИНТЕЗ СОЛЕЙ N-АЛІЛТРИХЛОРОАЦЕТАМІДІНІЙ ГЕКСАГАЛОГЕНОТЕЛУРАТУ

М. В. Повідайчик¹, О. О. Шалімов², М. Ю. Онисько¹, П. П. Онисько²

¹ Ужгородський національний університет, Ужгород, пл. Народна, 3;

² Інститут органічної хімії НАН України, Київ, вул. Мурманська, 5.
e-mail: tuonysko@gmail.com

N-аліл-N-метил-N'-(триметилсіліл)-2,2,2-трихлороетанідамід синтезовано з N-аліл-N-метил-2,2,2-трихлороетанідамиду дією триметилсіліл хлориду в присутності основи триетиламіну. Для дослідження регіохімії електрофільної циклізації алільного ацетамідину було обрано електрофіл у вигляді рівноважної системи тетрагалогенід телуру – гексагалогенотелуратна кислота з використанням у ролі розчинника як оцтової кислоти, так і хлороформу. Встановлено, що за взаємодії N-аліл-N-метил-N'-(триметилсіліл)-2,2,2-трихлороетанідамиду з діоксидом телуру в галогеноводневій кислоті протоно- чи телуро-індукована циклізація не відбувається, а утворюються солі гексагалогенотелурату N-аліл-N-метил-2,2,2-трихлороетанідамідінію незалежно від полярності розчинника.

Ключові слова: алілтрихлороетанідамід, гексагалогенотелуратна кислота, N-аліл-N-метилтрихлороетанідамідіній, гексагалогенотелурат.

ВСТУП. Амідини з трихлорометильною групою проявляють властивості інотропних агентів [1]. Функціоналізовані амідини проявляють протиракову [2–4] та антидіабетичну [5] активність, їх досліджено як антигіпертензивні [6], протипаразитарні [7, 8] засоби, використовують як скафолди в синтезі аза-гетероциклів та ліганди для комплексоутворення [9, 10]. Тому синтез нових функціональних похідних таких амідинів є, безумовно, актуальним завданням. Вихідні амідини є синтетично доступними, причому можна варіювати замісники біля амідного чи імідного нітрогену та зміню-

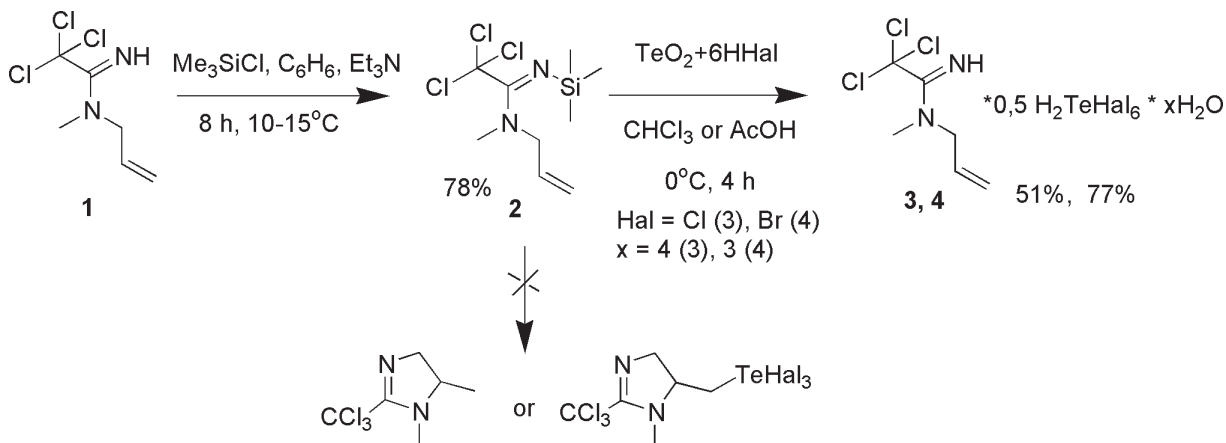
вати трихлорометильну групу на трифторометильну, що може впливати на їхню реакційну здатність та біологічну активність. Введення алкенільного замісника та наявність кількох нуклеофільних центрів в амідині створює передумови для проходження електрофільної циклізації. В літературі зустрічаються одиничні дані з галогенування таких амідинів [11]. Дані про використання як електрофільних агентів халькогенгалогенідів у реакціях з алкенільними амідинами відсутні. Натомість відомо, що алкенільні аміни та тіоетери гетероциклів зазнають телуроіндукованої циклізації [12–14].

Метою цієї роботи є дослідження реакцій *N*-аліл-*N*-метил-*N'*-(триметилсіліл)-2,2,2-трихлороетанімідаміду з телургалогенідами.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідний *N*-аліл-*N*-метил-*N'*-(триметилсіліл)-2,2,2-трихлороетанімідамід **2** синтезовано з *N*-аліл-*N*-метил-2,2,2-трихлороетанімідаміду **1** дією триметилсіліл хлориду в присутності основи триетиламіну. *N*-аліл-*N*-метил-*N'*-(триметилсіліл)-2,2,2-трихлороетанімідамід **2** містить декілька нуклеофільних центрів для реакції з електрофільними реагентами: алільний замісник, імідний та амідний атоми нітрогену. Це створює передумови для проходження електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації (ЕВЦ) під дією тетрагалогенідів телуру. З літератури відомо про використання в таких реакціях індивідуальних тетрагалогенідів телуру та тетрагалогенідів телуру у сильнокислому середовищі, які отримували *in situ* з діоксиду телуру та шестикратного надлишку галогеноводневої кислоти. В іншому випадку утворюється гексагалогенотелуратна кислота H_2TeHal_6 , яка знаходиться в рівновазі тетрагалогенідом телуру. При використанні такого електрофільного реа-

гента в реакціях ЕВЦ може відбуватися як телуро-індукована, так і протонно-індукована циклізація. Іншим фактором, що впливає на природу електрофільного реагента, що безпосередньо бере участь у електрофільній атаці, є вибір розчинника. Так, при використанні оцтової кислоти очікуваною є протонноіндукована, а в хлороформі чи діетиловому етері – телуроіндукована циклізація. Для дослідження виду та регіохімії ЕВЦ алільного ацетамідину ми обрали електрофіл у вигляді рівноважної системи з використанням в ролі розчинника як оцтової кислоти, так і хлороформу.

Реакцію *N*-аліл-*N*-метил-*N'*-(триметилсіліл)-2,2,2-трихлороетанімідаміду **2** з діоксидом телуру в галогенідній кислоті проводили при охолодженні до 0°C в оцтовій кислоті чи хлороформі. Після 4-годинного перемішування (контроль ТШХ) виділено термічно стабільні аквакомплекси гексагалогенотелурату *N*-аліл-*N*-метил-2,2,2-трихлороетанімідамінію **3**, **4**. Слід зазначити, що, незалежно від полярності використаного розчинника, не вдалося виділити очікувані продукти протонно- чи телуроіндукованої циклізації, ймовірно, внаслідок протонування імідного нітрогену.



Елементний аналіз підтверджує, що у складі комплексів електрофільний реагент перебуває у своїй кислотній формі, а саме гексагалогенотелуратної кислоти. Спектри ЯМР ^1H отриманих комплексів вказують на відсутність ЕВЦ – зберігається спінова картина сигналів протонів алільного замісника, характерна для вихідних сполук, але сигнали зміщені на 0.3–0.6 м. ч. Також слід відмітити відсутність сигналів протонів триметилсільного замісника, що свідчить про зняття ТМС групи в зазначених умовах. Наявність розширеного синглету при 9.90–10.02 м. ч. вказує на наявність протонів кислотного характеру. Вочевидь, відбувається протонування не за кратним алкелільним зв'язком, а, ймовірно, за імідним атомом нітрогену. На основі елементного аналізу визначено склад утвореного комплексу: N-аліл-N-метил-2,2,2-трихлороетанімідамін: гексагалогенотелуратна кислота як 1:0.5, який містить 4 чи 3 молекули води. В літературі відомо, що солі гексагалогенотелурату утворювалися при взаємодії аліламініотриазолтіону з гексагалогенотелуратними кислотами, де підтверджено протонування триазольного нітрогену методом РСД [15].

Спектр ЯМР ^1H та ^{13}C виміряно на спектрометрі Mercury-400 з робочою частотою 400 МГц та 100 МГц. Точки топлення вимірювали на приладі Stuart Melting Point 30. Елементний аналіз проводили на приладі Elementar Vario MICRO. Амідин **1** синтезовано за методикою [16].

N-аліл-N-метил-N'-(триметилсіліл)-2,2,2-трихлороетанімідамін 2. До розчину триметилсіліл хлориду (0.2 моль) у безводному бензені (50 мл) за 10–15 °C додають частинами розчин N-аліл-N-метил-

2,2,2-трихлороетанімідаміну (0.1 моль) і триетиламіну (0.2 моль) у безводному бензені (600 мл). Реакційну суміш нагрівають 8 годин. Осад відфільтровували, розчинник видаляли перегонкою за атмосферного тиску, а залишок переганяли під вакуумом. Вихід 78%, ткип 82–85 °C (0.1 мм. рт. ст). ^1H ЯМР (400 Гц, $\text{C}_6\text{H}_6\text{-d}_6$): δ (м. ч.) 0.31 (с, 9H), 2.74 (с, 3H), 3.72 (д, 2H), 4.92 (д, 2H), 5.54 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (100 Гц, $\text{C}_6\text{H}_6\text{-d}_6$): δ (м. ч.) 2.85, 38.9; 55.8; 96.5; 117.0; 133.3; 143.4.

Синтез аквакомплексів гексагалогенотелурату N-аліл-N-метил-2,2,2-трихлороетанімідамінію 3, 4 (загальна методика)

До розчину N-аліл-N-метил-N'-(триметилсіліл)-2,2,2-трихлороетанімідаміну (0,0018 моль) у хлороформі чи оцтовій кислоті (10 мл) за 0 °C додають частинами розчин телур (IV) оксиду (0,0018 моль) у концентрованій галогеноводневій кислоті. Реакційну суміш перемішують 4 год за 0 °C. Осад відфільтровували, промивали хлороформом чи оцтовою кислотою, а потім діетиловим етером.

Гексахлоротелурат N-аліл-N-метил-2,2,2-трихлороетанімідамінію тетрагідрат 3. Вихід 51%. Ттопл 117–118 °C. ^1H ЯМР (400 Гц, DMCO-d_6): δ (м. ч.) 3,34 (с, 3H), 4,64 (д, 2H), 5,37 (д, 2H), 5,89 (м, 1H), 10,02 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 Гц, DMCO-d_6): δ (м. ч.) 39.5; 58.4; 99.8; 120.3; 134.5; 146.7. Знайдено для $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{Te}_{0.5}$: % C, 14.98; H 3.75; N 5.88. Вираховано, %: C 15.69; H 3.92; N 6.10.

Гексабромотелурат N-аліл-N-метил-2,2,2-трихлороетанімідамінію тригідрат 4. Вихід 77%. Ттопл 153–155 °C. ^1H ЯМР (400 Гц, DMCO-d_6): δ (м. ч.) 3,33 (с, 3H), 4,45 (д, 2H), 5,37 (д, 2H), 5,88 (м, 1H), 9,90

(с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 Гц, DMSO-d_6): δ (м. ч.) 37.8; 57.9; 98.4; 119.5; 136.4; 145.3. Знайдено для $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{Te}_{0.5}$: % С 12.31; Н 2.71; N 4.79. Вирахувано, %: С, 12.53; Н, 2.79; N, 4.87.

ВИСНОВОК. У результаті взаємодії N-аліл-N-метил-N'-(триметилсіліл)-2,2,2-трихлороетанімідаміду з тетрагалогенідами телуру у сильноокислому середовищі телуро- чи протоніндукована циклізація не відбувається, а утворюються аквакомплекс гексагалогенотелурату N-аліл-N-метил-2,2,2-трихлороетанімідамінію незалежно від полярності розчинника.



Дослідження виконано в рамках проекту ДБ-915П «Функціональні та конденсовані азоли і азини як нові високоефективні бактерицидні й фунгіцидні засоби»

SYNTHESIS OF SALTS OF N-ALLYLTRICHLOROACETAMIDINIUM HEXAHALOGENOTELLURATE

*M. V. Povidaichik¹, O. O. Shalimov²,
M. Yu. Onysko¹, P. P. Onysko²*

¹ *Uzhgorod National University,
Uzhgorod, 3 ave. Narodna;*

² *Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine,
Kyiv, 5 Str. Murmanska.
e-mail: muonysko@gmail.com*

Amidines with a trichloromethyl group exhibit the properties of inotropic agents, which are used as scaffolds in synthesizing aza-heterocycles and ligands for complex formation.

Functionalized amidines show anticancer, and antidiabetic activity, and are antihypertensive and antiparasitic agents. The synthesis of new functional derivatives of such amidines is definitely an urgent task. The introduction of an alkenyl substituent and several nucleophilic centers in the amidine creates prerequisites for electrophilic cyclization. This work aims to study the reactions of N-allyl-N-methyl-N'-(trimethylsilyl)-2,2,2-trichloroethanimidamide with tellurium halides.

The starting N-allyl-N-methyl-N'-(trimethylsilyl)-2,2,2-trichloroethanimidamide was synthesized from N-allyl-N-methyl-2,2,2-trichloroethanimidamide by the action of trimethylsilyl chloride in the presence of triethylamine base. The reaction of N-allyl-N-methyl-N'-(trimethylsilyl)-2,2,2-trichloroethanimidamide with tellurium dioxide in hydrohalic acid was carried out while cooling to 0°C. Elemental analysis confirms that the electrophilic reagent is in its acidic form in the complex. The ^1H NMR spectra of the obtained complexes indicate the absence of EVC - the spin pattern of the proton signals of the allylic substituent, characteristic of the starting compounds, is preserved, but the signals are shifted by 0.3–0.6 ppm. The absence of proton signals of the trimethyl salt substituent indicates the removal of imide protection under these conditions. The presence of a broadened singlet in a weak field indicates the presence of acidic protons. Apparently, protonation does not take place on the alkenyl multiple bonds, but, presumably, on the imide nitrogen atom. Based on elemental analysis, the composition of the formed complex was determined: N-allyl-N-methyl-2,2,2-trichloroethanimidamide: hexahalogenotelluric acid as 1:0.5, which contains 4 or 3 water molecules. So

the interaction of N-allyl-N-methyl-N'-(trimethylsilyl)-2,2,2-trichloroethanimidamide with tellurium tetrahalides in a strongly acidic environment, tellurium- or proton-induced cyclization does not occur, but hexahalogenotellurate N-allyl-N-methyl-2,2,2-trichloroethaneimidamidinium regardless of the polarity of the solvent.

Key words: allyltrichloroethanimidamide, hexahalogenotelluric acid, N-allyl-N-methyl-trichloroethaneimidamidinium, hexahalogenotellurate.

ЛІТЕРАТУРА

1. Saari W.S., Freedman M.B., Huff J.R., King S.W., Raab A.W., Bergstrand S.J., Engelhardt E.L. Trichloroacetamidines, a new class of positive inotropic agents. *J. Med. Chem.* 1978; 12: P. 1283–1290. doi: 10.1021/jm00210a021.
2. Arias F., Franco-Montalban F., Romero M., Carrión M. D., Camacho M. E. Synthesis, bioevaluation and docking studies of new imidamide derivatives as nitric oxide synthase inhibitors. *Bioorg. Med. Chem.* 2021; 44: P. 116294. doi: 10.1016/j.bmc.2021.116294.
3. Nafie M.S., Arafa K., Sedky N.K., Alakhdar A.A., Arafa R.K. Triaryl dicationic DNA minor-groove binders with antioxidant activity display cytotoxicity and induce apoptosis in breast cancer. *Chem. Biol. Interact.* 2020; 324: P. 109087. doi: 10.1016/j.cbi.2020.109087.
4. Papastergiou A., Perontsis S., Gritzapis P., Koumbis A.E., Koffa M., Psomas G., Fylaktakidou, K.C. Evaluation of O-alkyl and aryl sulfonyl aromatic and heteroaromatic amidoximes as novel potent DNA photo-cleavers. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2016; 15: P. 351–360. doi: 10.1039/c5pp00439j.
5. Dastjerdi H.F., Naderi N., Nematpour M., Rezaee E., Mahboubi-Rabbani M., Ebrahimi M., Hosseinipoor S., Hosseini O., Tabatabai S.A. Design, synthesis and anti-diabetic activity of novel 1,2,3-triazole-5-carboximide derivatives as dipeptidyl peptidase-4 inhibitors, *J. Mol. Struct.* 2020; 1221: P. 128745. doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128745.
6. Aksamitowski P., Wieszczycka K., Wojciechowska A., Wojciechowska I., Framski G. Efficient synthesis of long-chain N'-hydroxy-N-alkyl-and-N, N-dialkylpyridinecarboximides. *Mod. Org. Chem. Res.* 2017; 2: P. 17–24. doi: 10.22606/mocr.2017.21004.
7. Keurulainen L., Heiskari M., Nenonen S., Nasereddin A., Kopelyanskiy D., Leino T.O., Kiuru P. Synthesis of carboxyimidamide-substituted benzo [c][1, 2, 5] oxadiazoles and their analogs, and evaluation of biological activity against *Leishmania donovani*. *Med. Chem. Comm.* 2015; 6: P. 1673–1678. doi: 10.1039/c5md00119f.
8. Bobba V., Li Y., Afrin M., Dano R., Zhang W., Li B., Su B. Synthesis and biological evaluation of imidamide analogs as selective anti-trypanosomal agents. *J. Med. Chem.* 2022; 61: P. 116740. doi: 10.1016/j.bmc.2022.116740.
9. Suvankar Debbarma, Sourav Sekhar Bera, Modhu Sudan Maji. Cp*Rh(III)-Catalyzed Low Temperature C–H Allylation of N-Aryltrichloro Acetimidamide. *J. Org. Chem.* 2016; 81: P. 11716–11725. doi: 10.1021/acs.joc.6b02150.
10. Shikhaliyev N.G., Maharramov A.M., Muzailevskiy V.M., Nenajdenko V.G., Khrustalev V.N. [N-(1-Azanidyl-2,2,2-trichloroethylidene)-2,2,2-trichloroethanimidamide]-copper(II). *Acta Cryst.* 2012; 68: P. 1220–1221. doi:10.1107/S1600536812036124.
11. Hunt P.A., May C., Moody C.J. Iodocyclisations of allyl- amidines and -ureas. *Tetrahedron Lett.* 1988; 29(24): P. 3001–3002. doi: 10.1016/0040-4039(88)85071-8.

12. Fizer M., Slivka M., Baumer V. Efficient synthesis of substituted [1,3]thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazol-7-ium hexabromotellurates. *J. Organomet. Chem.* 2021; 952: P. 122044. doi: 10.1016/j.jorganchem.2021.122044.
13. Kut D.Zh., Kut M.M., Onysko M.Yu., Balog I.M., Lendel V.G. Chalcogenation of N-alkenyl derivatives of 2-thioxo-2,3-dihydro quinaldine-4(1H)-one. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2021; 45: P. 90–94. (In Ukrainian). doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.90-94.
14. Kut M.M., Onysko M.Y., Lendel V.G. Tellurocyclisation of condensed N-alkenyl derivative 4-oxopyrimidine-2-tion. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2018; 40: P. 46–48. (In Ukrainian). doi: 10.24144/2414-0260.2018.2.46-48.
15. Fizer M., Slivka M., Sidey V., Baumer V., Fizer O. On the protonation of a polysubstituted 1,2,4-triazole: A structural study of a hexabromotellurate salt. *J. Mol. Struct.* 2021; 1241: P. 130632. doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130632
16. Dunsford J.J., Camp J.E. Platinum-catalysed synthesis of trichloroamidines. *Tetrahedron Lett.* 2013; 54: P. 4522–4523. doi: 10.1016/j.tetlet.2013.06.062.
1. Saari W.S., Freedman M.B., Huff J.R., King S.W., Raab A.W., Bergstrand S.J., Engelhardt E.L. Trichloroacetamidines, a new class of positive inotropic agents. *J. Med. Chem.* 1978. 12: 1283–1290. doi: 10.1021/jm00210a021.
2. Arias F., Franco-Montalban, F., Romero, M., Carrión, M. D., Camacho, M. E. Synthesis, bioevaluation and docking studies of new imidamide derivatives as nitric oxide synthase inhibitors. *Bioorg. Med. Chem.* 2021. 44: 116294. doi: 10.1016/j.bmc.2021.116294.
3. Nafie M. S., Arafa K., Sedky N. K., Alakhdar A. A., & Arafa R. K. Triaryl dicationic DNA minor-groove binders with antioxidant activity display cytotoxicity and induce apoptosis in breast cancer. *Chem. Biol. Interact.* 2020. 324. 109087. doi: 10.1016/j.cbi.2020.109087.
4. Papastergiou A., Perontsis S., Gritzapis P., Koumbis A. E., Koffa M., Psomas G., & Fylaktakidou K. C. Evaluation of O-alkyl and aryl sulfonyl aromatic and heteroaromatic amidoximes as novel potent DNA photo-cleavers. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2016. 15(3): 351–360. doi: 10.1039/c5pp00439j.
5. Dastjerdi H.F., Naderi N., Nematpour M., Rezaee E., Mahboubi-Rabbani M., Ebrahimi M., Hosseinipoor S., Hosseini O., Tabatabai S.A. Design, synthesis and anti-diabetic activity of novel 1, 2, 3-triazole-5-carboximidamide derivatives as dipeptidyl peptidase-4 inhibitors. *J. Mol. Struct.* 2020. 1221. 128745. doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128745.
6. Aksamitowski P., Wieszczycka K., Wojciechowska A., Wojciechowska I., & Framski G. Efficient synthesis of long-chain N'-hydroxy-N-alkyl-and-N, N-dialkylpyridinecarboximidamides. *Mod. Org. Chem. Res.* 2017. 2 (1): 17. doi: 10.22606/mocr.2017.21004.
7. Keurulainen L., Heiskari M., Nenonen S., Nasereddin A., Kopelyanskiy D., Leino T. O., ... & Kiuru P. Synthesis of carboxyimidamide-substituted benzo [c][1, 2, 5] oxadiazoles and their analogs, and evaluation of biological activity against *Leishmania donovani*. *Med. Chem. Comm.* 2015. 6(9): 1673–1678. doi: 10.1039/c5md00119f.
8. Bobba V., Li, Y., Afrin M., Dano R., Zhang W., Li B., & Su B. Synthesis and biological evaluation of imidamide analogs as selective anti-trypanosomal agents. *J. Med. Chem.* 2022. 61: 116–740. doi: 10.1016/j.bmc.2022.116740.
9. Suvankar Debbarma, Sourav Sekhar Bera, Modhu Sudan Maji. Cp*Rh(III)-Catalyzed Low Temperature C–H Allylation of N-Aryltrichloro Acetimidamide. *J. Org. Chem.* 2016. 81: 11716–11725.

REFERENCES

- doi: 10.1021/acs.joc.6b02150.
10. Shikhaliyev N.G., Maharramov A.M., Muza-levskiy V.M., Nenajdenko V.G., Khrustalev V.N. [N-(1-Azanidyl-2,2,2-trichloroethyl-idenе)-2,2,2-trichloroethanimidamide]-cop-per(II). *Acta Cryst.* 2012. E68. 1220–1221. doi: 10.1107/S1600536812036124.
 11. Peter A. Hunt, Christopher May, Christo-pher J. Moody. Iodocyclisations of allyl- ami-dines and -ureas. *Tetrahedron Lett.* 1988. 29 (24): 3001–3002. doi: 10.1016/0040-4039(88)85071-8.
 12. Fizer M., Slivka M., Baumer V. Efficient syn-thesis of substituted [1,3]thiazolo[3,2-b][1,2,4]triazol-7-ium hexabromotellurates. *J. Organomet. Chem.* 2021. 952. 122044. doi: 10.1016/j.jorganchem.2021.122044.
 13. Kut D.Zh., Kut M.M., Onysko M.Yu., Balog I.M., Lendel V.G. Chalcogenation of N-alke-nyl derivatives of 2-thioxo-2,3-dihydro quina-zoline-4(1H)-one. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2021. 45(1): 90–94. doi: 10.24144/2414-0260.2021.1.90-94.
 14. Kut M.M., Onysko M.Y., Lendel V.G. Telluro-cyclisation of condensed N-alkenyl derivative 4-oxopyrimidine-2-tion. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2018. 40 (2): 46–48. doi: 10.24144/2414-0260.2018.2.46-48.
 15. Fizer M., Slivka M., Sidey V., Baumer V., Fi-zer O. On the protonation of a polysubstituted 1,2,4-triazole: A structural study of a hexa-bromotellurate salt. *J. Mol. Struct.* 2021. 1241. 130632. doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130632
 16. Dunsford J. J., Camp J. E. Platinum-catalysed synthesis of trichloroamidines. *Tetrahedron Lett.* 2013. 54 (34): 4522–4523. doi:10.1016/j.tetlet.2013.06.062.

Стаття надійшла 07.10.2022.

GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES AND THEIR SPECTRAL PROPERTIES

O.S. Berezhnyska^{1,2}, M.D. Snihur², O. E. Chygyrynets, O.O. Rohovtsov¹

¹ V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine,
32/34 Acad. Palladin Avenue, 03142 Kyiv, Ukraine;

² National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»,
37 Peremohy Ave., 03056 Kyiv, Ukraine.
Email: olekberez@gmail.com

Spherical silver nanoparticles were synthesized by the chemical condensation method using aloe vera or chamomile extracts as a reducing agent. Depending on the type of extracts and its concentration, the size of AgNpcs varied from 7 to 50 nm by simply adjusting the ratio of the starting reagents. These extracts show reducing properties due to the presence of carbonyl compounds in their composition, in particular organic acids. It is shown that regulation of concentrations and synthesis conditions allows control of particle size. A change in the synthesis conditions affects the position of the surface plasmon resonance band, and therefore the optical properties of the studied systems. It has been proven that the synthesized silver nanoparticles do not require additional stabilization. Agglomeration processes occur only with a significant increase in concentration and heating time.

Keywords: silver nanoparticles, optical properties, dispersion, aloe vera, chamomile.

INTRODUCTION. The development of nanotechnologies is constantly moving forward, and the creation of new methods of synthesis of nanoparticles of noble metals, or the improvement of existing ones, by replacing raw materials in order to optimize and reduce the price of final products, is an urgent task of modern science [1–3]. It has been discovered that silver nanoparticles (AgNPs) stop the growth and reproduction of many bacteria, such as *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Citrobacter koseri*, *Salmonella typhii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Klebsiella*

pneumonia, *Vibrio parahaemolyticus* and the fungus *Candida albicans*, which defines their use in medicine, cosmetic industry and biotechnology. AgNPs have other physico-chemical properties, in particular, high electrical and thermal conductivity, surface combined scattering, chemical stability, catalytic activity, and nonlinear optical behavior [4]. These properties allow them to be used in inks, microelectronics and medical imaging [5–6], renewable energy sources, etc. Today, AgNPs are introduced into the composition of plastics, soaps, toothpastes, food and textile,

which is a marketing ploy and allows increase their market value [7–9].

The relevance of this research is evidenced by numerous publications on the synthesis and research of the properties of silver nanoparticles. The synthesis of dispersed systems is based on condensation and dispersion methods. Among the physical methods, the evaporation-condensation approach and the laser ablation technique are popular. These methods make it possible to obtain monodisperse systems of high purity, and exclude additional loading of the system with a solvent. Of the chemical methods, the main and most common is the method of chemical condensation. Sodium citrate, sodium borohydride, EDTA, glycerin, ethylene glycol, glucose, etc. are used as reducing agents [6,10–14]. The use of plant extracts as sources of reducing substances for the synthesis of AgNPs attracts attention due to the environmental friendliness and practicality of this method [1, 2, 12–21]. The main advantage of this synthesis is a natural reducing agent that simultaneously acts as a stabilizer. Waste from the processing of fruit and berry crops and plant raw materials is a promising source of substances (ascorbic acid, polyphenols, carbohydrates, amino acids, glycosides, and others) for use in the processes of obtaining metal nanoparticles. The studied extracts of aloe and chamomile include flavonoids (rutin, apigenin, quercetin, luteolin, etc.), glycoproteins, some acids, vitamins B, C, E, beta carotene [15, 16, 22–29]. Nanoparticles of the required size can be obtained by selecting a plant extract. The disadvantages of this method include the presence of secondary compounds and metabolites, temperature limitations characteristic of enzymes, but the advantage is the stability of such systems. Of course, each method has

its advantages and disadvantages, which can be avoided by analyzing the studied systems in detail. The choice of method depends on the field of further application of the obtained AgNPs. If we focus on the application of silver nanoparticles in the cosmetic and medical industry, the green method of synthesis is of particular interest. It is not only a modern and promising method of synthesis, but also avoids the use of additional stabilizers, which reduces the chemical and toxic load on the body, skin or hair. Thus, nanosystems obtained by reducing silver with natural extracts are biologically active dispersed systems of a wide range of applications.

The choice of the extract depends on the field of application of the synthesized nanoparticles. There are already many products on the market of cosmetic products, including creams, shampoos, lotions, shaving gels, which contain AgNPs, which increases their antibacterial activity. The idea of this work is the synthesis and additions of AgNPs into the composition of hair dye in order to intensify the color and reduce the irritation of the scalp. This will confirm the thesis regarding the sensitizing action of AgNPs. Taking into account the fact that the obtained colloids are planned to be used in hair products, the extracts were selected with this in mind. Natural alcohol extracts aloe vera and *Matricaria chamomilla* with a concentration of active components $C = 4\%$ were chosen as starting reagents.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. For the study, water-alcohol-glycerin extracts of *aloe vera*, *matricaria chamomilla* produced by the company "Vilarus" were taken. The starting solutions consist from extract 4.0%, glycerol 10%, ethyl alcohol 20%, sodium benzoate 0.08%, water >20%. One of the conditions for obtaining stable dispersed systems

is realization of synthesis in dilute solutions, which will prevent solvation of particles of the dispersed phase and rapid growth of their nuclei. Immediately before use, the extracts were diluted 10 times, so the concentration of the initial extracts for synthesis was 0.4%.

The synthesis was carried out in a water-alcohol environment. The concentration of the initial solution of argentum nitrate in ethanol was 1.0%. The initial ratio of alcoholic solution of silver nitrate: extract was 1:1 and 1:2, the concentration ratio was 2.5:1 and 5:1, respectively. 1 ml of 0.4% extract solution was added to 1 ml of 1% solution of argentum nitrate, the resulting mixture was brought up to 10 ml with water. To achieve pH=7.5, 1–3 drops (depending on the extract) of 0.1M NaOH aqueous solution were added dropwise to the mixture while stirring. After establishing the required pH level, 40 ml of boiling distilled water was added to the solution with intensive stirring and heated for 20–40 min, depending on the selected reductant extract. A sign of the formation of a colloidal silver solution is the appearance of color (the color depends on the extract). The fastest recovery occurred in the system with aloe vera extract, when heated. The resulting dispersed systems have a bright light brown color, which is due to the presence of AgNpcs in the system. All synthesized systems were investigated by the method of electronic absorption spectroscopy and by electron microscopy.

Absorption spectra of solutions were recorded on a Specord M40 spectrophotometer in the range of 300–600 nm.

The presence of a surface plasmon resonance (SPR) band in electronic absorption spectra, which is a collective vibration of metal particles smaller in size than the wavelength of electromagnetic radiation, indicates the presence

of nanoparticles in the system [13, 26–28]. Silver nanoparticles with plasmon resonance (PR) have found application in nanobiotechnology and nanomedicine. Thanks to the ability to adjust the spectral position and amplitude of the PR by changing the nature of the metal, the size, shape, structure of the particles and their dielectric environment. The latter means both the local environment formed by the adsorbed biomolecules and the global dielectric properties due to the buffer medium or metal/dielectric substrate on which the molecules can be adsorbed. Such PR changes induced by the adsorption of biomolecules are usually quite small, they are successfully used for the detection of biospecific binding of macromolecules and clinical rapid diagnostics. In addition, the shape and position of this band can be used to draw conclusions about the dispersion and morphology of the particles [26–29].

In order to investigate the influence of the nature of the extract on the dispersion of the system, 2 hours after synthesis, the electronic absorption spectra (EAS) of all samples were recorded and the SPR band was identified. The obtained result of spectral studies is in good agreement with the experiment in Fig. 1.

The figure shows the maximum intensity, the smallest half-width of the line (60 nm) and $\lambda_{\max} = 420$ nm, which is characteristic of Ag-NPs obtained by reducing aloe (Fig. 1, curve 1). As mentioned above, recovery in this system occurred the fastest, the solution acquired a rich yellow-cognac color. This fact is apparently related to the higher content of ascorbic acid in the aloe extract compared to the chamomile extract [26] used for the study. For chamomile extract (Fig. 1, curve 4) against the background of lower intensity and shift of the band maximum by 15 nm, $\lambda_{\max} = 436$ nm, there is also a

rather narrow line (width of 65 nm). The shift of the band maximum to the long-wavelength region may indicate the formation of larger particles. At first, a high opalescence was observed in the solutions, after which they acquired a pink color, and only after a few hours for the chamomile extract and after a day, a change in color was observed. It is obvious that the different renewable activity of the extracts is due to their different chemical composition, so the stability and dispersion of the systems requires detailed research and analysis. However, there is no doubt that the studied extracts are not only effective silver reducers, but also stabilizers of the resulting dispersed systems.

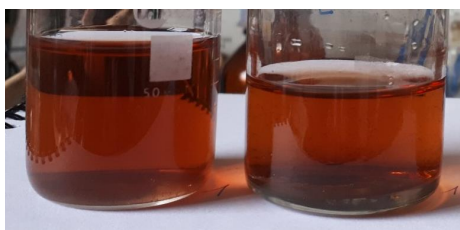
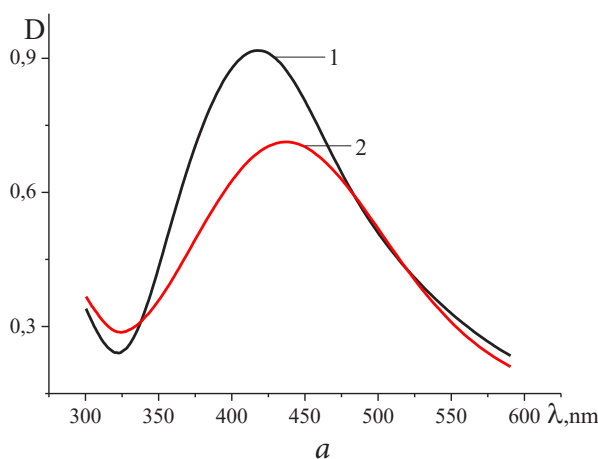


Fig. 1a Position of the SPR band of silver colloidal solutions obtained by reduction with alcohol extracts (AgNO_3 : extract ratio 2.5:1): 1 – aloe, 2 – chamomile, 2.5 hours after synthesis, 1b – obtained colloidal solutions of aloe (left) and chamomile (right).

For a final conclusion about the effectiveness of the studied extracts, it is necessary to investigate the properties of the system, in particular its stability over time. The hermetically closed solutions were left, after which the electronic absorption spectra of the studied colloidal solutions were recorded for a month. As can be seen from Figure 2, curve 2 after 14 days did not shift the band maximum, but the shape changed, in particular, the intensity of the band decreased and the half-width increased to 70 nm. After 25 days, the shape of the band and the position of the maximum remained unchanged, but against the background of a slight increase in intensity, there is an increase in the half-width of the line up to 80 nm. Obviously, during the entire studied period, processes of recovery and recrystallization occur in the system, which contributes to the increase in the polydispersity of this system.

The microphotographs of dried solutions were taken on a Mira 3 Tescan electron microscope. The results of the microscopic analysis confirm the above theses. As can be seen from fig. 2a, 2d, spherical particles with a size of 9 nm are formed in the system, which is in good agreement with the shape and position of the SPR band (Fig. 1, 2, curve 1). After 25 days (Fig. 3b, 3e), the morphology of the particles is disturbed, but the dispersity practically does not change (Fig. 2, curve 2). After 2 months, significantly more significant agglomeration processes are visible, the concentration of small particles becomes smaller, particles of 30–50 nm appear, Fig. 3c, 3d. As a result of the recrystallization of small particles and their subsequent adsorption on larger particles, not only the dispersion changes, but also the morphology, the spherical symmetry of the particles is broken, they already have a slightly de-

formed shape. These results also correlate well with the position and shape of the SPR band (Fig. 2 curve 3.)

The obtained results of EAS and microscopic studies indicate the high reducing activity of aloe extract, which is an effective silver reducer.

Considering the high reductive ability of aloe extract, attempts were made to obtain dispersed silver systems by reduction without

heating. The process was much slower, and after 3 hours the solution acquired a barely noticeable color, and a broad SPR band of low intensity was recorded in the electronic spectra. However, after a day, the color of the solution became quite saturated, but with noticeable opalescence, and it was possible to record the SPR band (Fig. 2 curve 4) 1.3 times higher in intensity compared to the colloidal solution obtained by heating the reaction mixture.

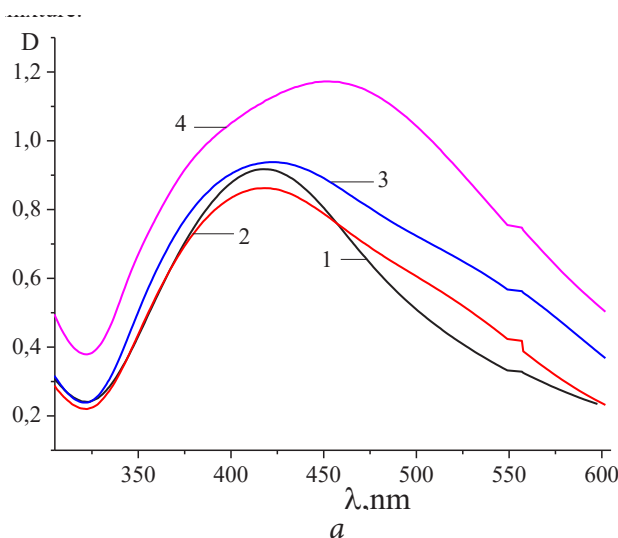


Fig. 2 The position of the SPR band of colloidal silver solutions obtained by reduction with alcoholic aloe extract (ratio AgNO_3 : aloe extract 2.5:1): 1 – after 2.5 hours, 2 – after 14 days, 3 – after 25, 4 – after 1 day without heating of the original system – a, obtained colloidal solutions with a ratio of 2.5:1 – b, a ratio of 5:1 – c.

The band maximum is shifted to the long-wavelength region $\lambda_{\text{max}}=455$, and the half-width of the line is 90 nm. Which indicates a large particle size and polydispersity of the system. A week later, a precipitate formed at the bottom of the beaker, and the SPR band was not observed in the solution obtained without heating.

Much worse results were observed for colloidal solutions obtained with a significant excess of silver nitrate to the extract, a ratio of 5:1, respectively. As can be seen from Figure 3,

curve 1, the maximum of the band is shifted by 25 nm ($\lambda_{\text{max}}=445$ nm) compared to the systems obtained with a smaller excess of argentum salt, and the half-width of the line is 85 nm. Already after a week, significant changes in the color of the solution were noticeable, and the results of the spectroscopic study showed a decrease in intensity and a shift of the maximum of this band to the long-wave region (Fig. 4, curve 2). This indicates that a ratio of 2.5:1 is optimal for reduction with aloe extract.

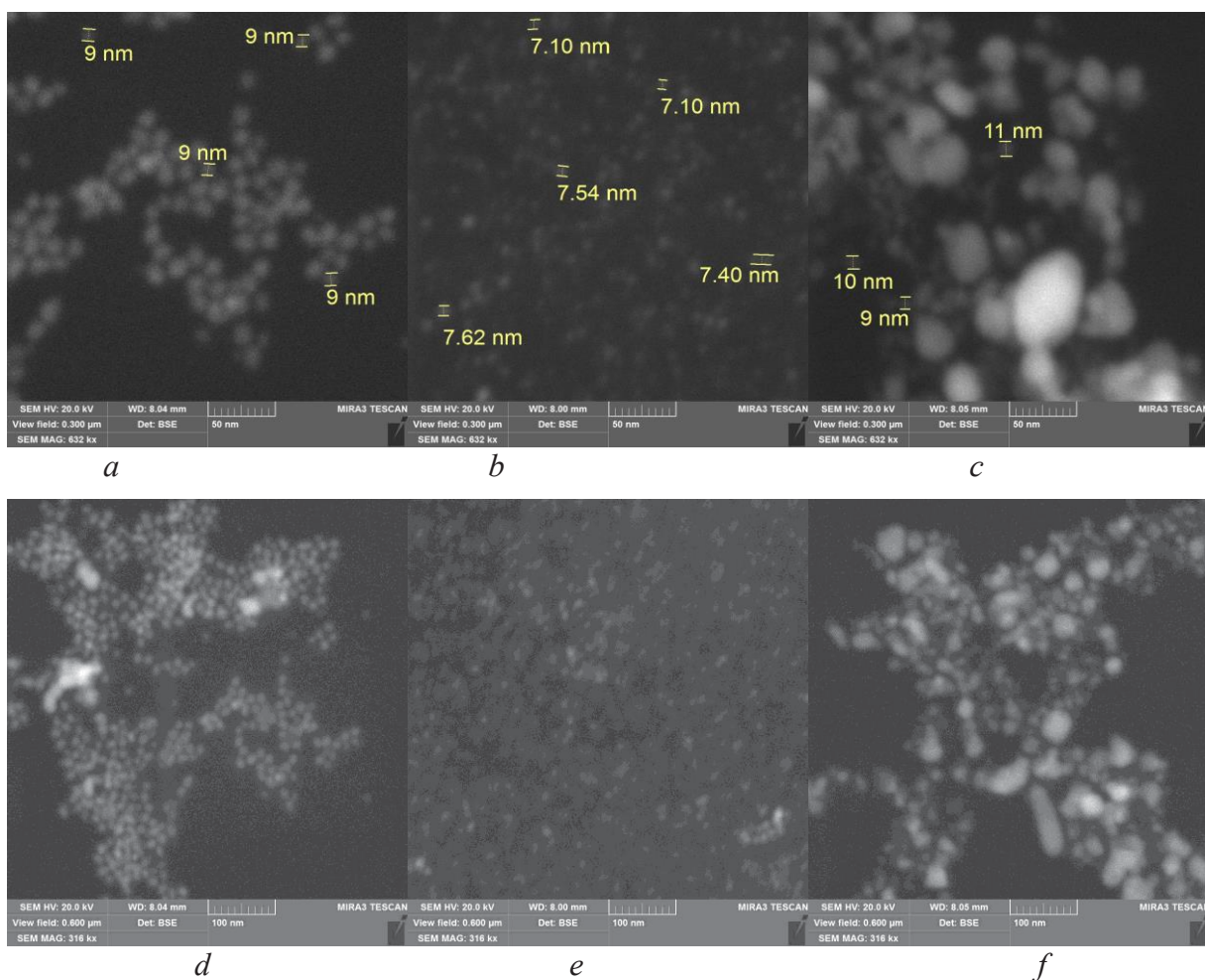


Fig. 3 SEM analysis of microphotographs of samples over time, reducing agent – aloe extract: *a, d* – 2 days after synthesis, *b, e* – after 14 days, *c, f* – after 25 days, scale mark *a, b, c* – 50 nm, *d, e, f* – 100 nm.

A completely different process was observed when chamomile extract was used as a reducing agent. In the first hours, this colloidal solution was inferior to the system based on aloe, the maximum of the band was shifted to the long-wave region (Fig. 1 curve 2, Fig. 5 curve 1) ($\lambda_{\max}=436$ nm), however, over time the solution became increasingly transparent and saturated, which was reflected in EAS. As can be seen from the figure, the intensity of the band increased over time (Fig. 5, curve 2), and

the position of the maximum ($\lambda_{\max}=436$ nm) and the half-width of the line did not change. The highest intensity of the band was observed on the 25th day (Fig. 5, curve 3), thereafter the SPR band remained practically unchanged, which is also confirmed by electron microphotographs of this system. Thus, colloidal silver solutions based on chamomile extract do not need additional stabilization, however, to avoid agglomeration processes, special storage conditions must be observed (a cool place, no

direct sunlight). The systems obtained with a 5-fold excess of argentic nitrate are unstable, because immediately upon mixing the components, the solution acquires a grayish hue, which is reflected in the EAS (Fig. 5, curve 4). After a day, a black sediment appears at the bottom, which indicates an intensive recovery of silver.

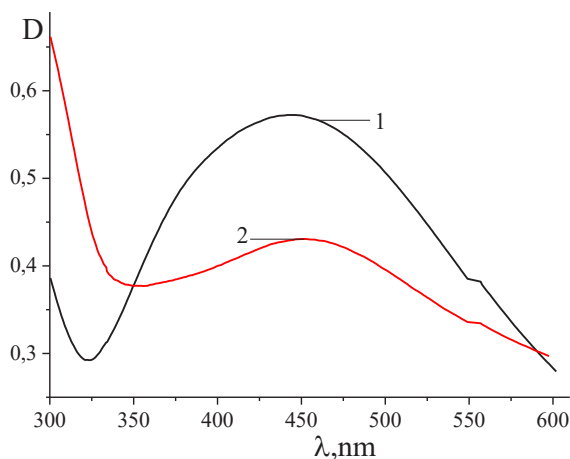


Fig. 4 The position of the SPR band of colloidal silver solutions obtained by reduction with alcohol extracts (AgNO_3 :aloe extract ratio 5:1): 1 – after 2.5 hours, 2 – after 7 days.

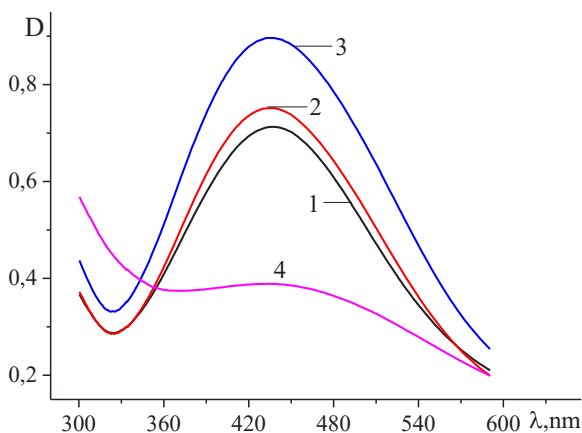


Fig. 5 Position of the SPR band of silver colloidal solutions obtained by reduction with chamomile alcohol extract: 1 – after 2.5 hours, 2 – after 14 days, 3 – after 25 (AgNO_3 : extract ratio 2.5:1), 4 – after 2.5 hours with a ratio of AgNO_3 : extract 5:1.

It can be seen from the microphotographs (Fig. 6) that when chamomile extract is used as a reducing agent, spherical particles are formed, but their size differs significantly and is in the range of 7–10 nm (Fig. 6a, f). After 25 days, the size of the particles increases somewhat, which is due to the processes of recrystallization of small particles (Fig. 6b), but all particles have the correct spherical shape (Fig. 6e). After 2 months, the number of small particles decreases, 20 nm particles appear, the slight difference in morphology is due to agglomeration processes (Fig. 6c, e), which confirms the increase in the half-width of the SPR line. Thus, the optical properties and stability of the studied nanosystems depend on the reducing extract, the ratio and concentration of the starting reagents.

CONCLUSION. The results of the conducted research showed that, in addition to high biological activity, the studied extracts have a pronounced reducing ability, which made it possible to use these extracts as reducing agents in the synthesis of silver nanoparticles by the chemical condensation method. Green synthesis of spherical silver nanoparticles using extracts of aloe vera, *Matricaria chamomilla* allows quick, simple and effective synthesis of nanoparticles with the required optical properties. Depending on the extract and its concentration, the size of AgNpcs was varied from 7 to 50 nm by simply adjusting the ratio of the starting reagents. These extracts show reducing properties due to the presence of carbonyl compounds in their composition, in particular organic acids. The conducted studies showed the high efficiency of natural extracts of aloe vera and *Matricaria chamomilla*. Aloe extract has the best regenerative properties, which is probably due to the presence of salicylic and

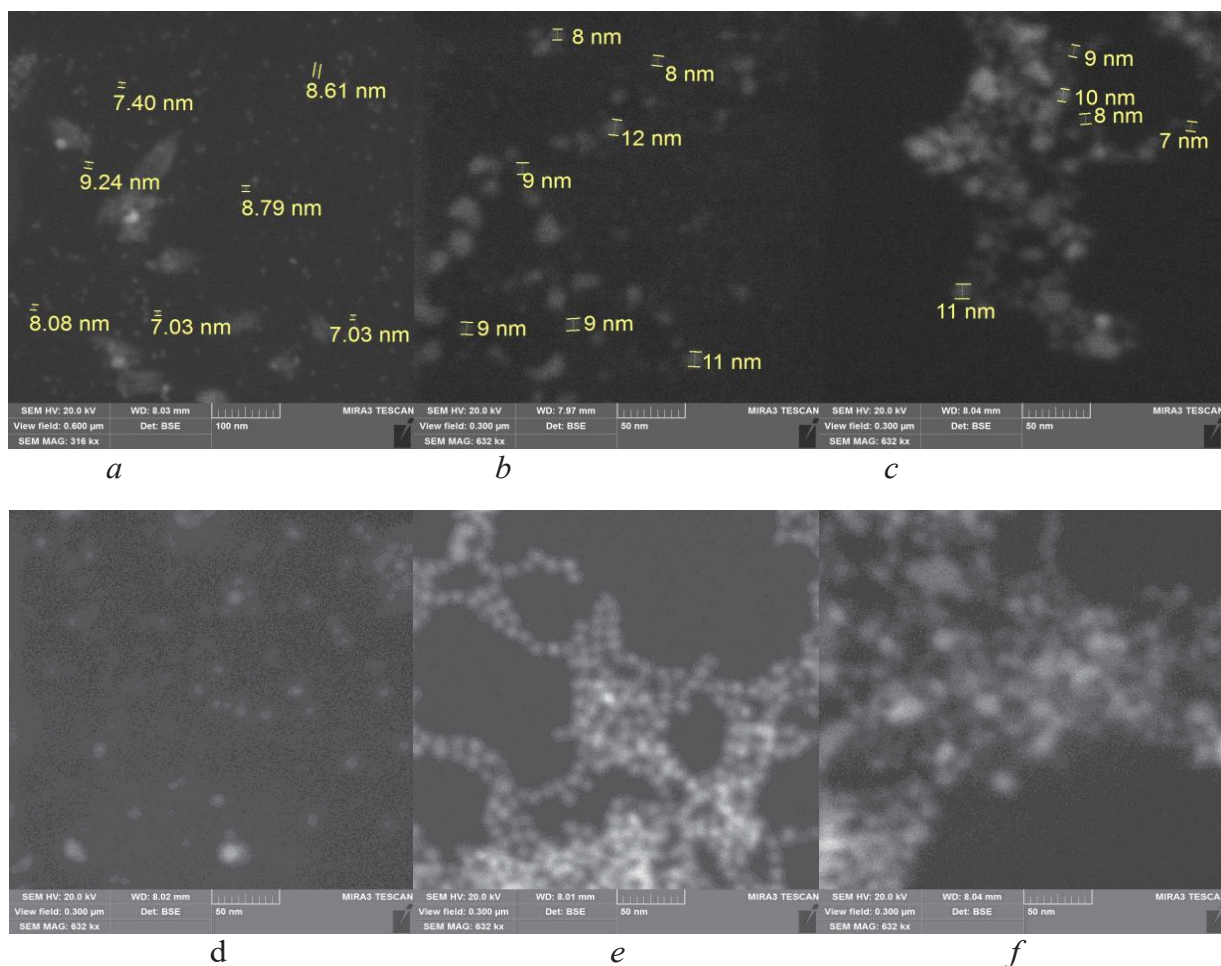


Fig. 6 SEM analysis of microphotographs of samples over time, reducing agent - chamomile extract: *a, d* – 2 days after synthesis, *b, e* – after 25 days, *c, f* – after 2 months, scale mark *a* – 100 nm, *b, c, d, e, f* – 50 nm.

acetylsalicylic acids in its composition. A comparison of the stability over time of the studied systems indicates a higher stability of dispersed systems based on chamomile extract, which indicates the effectiveness of this extract, and a high ability of the dispersed system to self-stabilize.

Thus, the presence of biologically active compounds with high reducing properties in the extracts, in particular flavonoids, glycoproteins, salicylic and ascorbic acids, make them prom-

ising for the synthesis of silver nanoparticles by the chemical condensation method. The use of natural extracts expands the range of practical applications of the obtained AgNpcs.



The study was carried out within the framework of the project "Functionally oriented nanoscale heterostructures based on compounds of transition metals with antiviral, antitumor and antibacterial action" No. 31/20-H

ЗЕЛЕНИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ТА ЇХНІ СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ

**О. С. Бережницька, М. Д. Снігур,
О. Е. Чигиринець, О. О. Роговцов**

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

²Національний технічний університет Ук-
раїни "Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського",
просп. Перемоги, 37, Київ 03056, Україна.
Email: olekberez@gmail.com

Хімічною конденсацією синтезовано сферичні наночастинки срібла з використанням екстрактів алое вера та ромашки лікарської як відновників. Наявність у складі екстрактів біологічно активних сполук із високими відновними властивостями, зокрема флаваноїдів, глюкопротеїдів, саліцилової та аскорбінової кислот, роблять їх перспективними при синтезі наночастинок срібла методом хімічної конденсації. Залежно від екстракту та його концентрації розмір AgNpcs змінювався від 7 до 50 нм шляхом простого регулювання співвідношення вихідних реагентів. Вочевидь різні відновлювана активність екстрактів зумовлена їхнім різним хімічним складом. Кращі відновні властивості має екстракт алое вера, що, ймовірно, зумовлено наявністю в його складі не лише аскорбінової, а й саліцилової та ацетилсаліцилової кислот. Вже в перші години формується монодисперсна система з розміром наночастинок 9 нм. Екстракт ромашки, вочевидь, містить мен-

ші концентрації відновників, тому процес трохи зміщений в часі і в перші години після синтезу утворюється полідисперсна система з розміром 7–10 нм, проте з часом відбувається рекристалізація частинок і, як наслідок, зменшується полідисперсність – на 25 день розмір частинок стає 9 нм. Зміна концентрацій та умов синтезу дозволяє керувати розміром частинок. Зміна умов синтезу впливає на положення смуги поверхнево плазмонного резонансу, а отже, і на оптичні властивості досліджуваних систем. Форма та положення смуг в електронних спектрах поглинання та електронні мікрофотографії свідчать про утворення сферичних AgNpcs. Доведено, що синтезовані наночастинки срібла не вимагають додаткової стабілізації при дотриманні зазначених умов. Крім цього, електронні мікрофотографії зразків через кілька тижнів після синтезу свідчать про формування з часом стійких дисперсних систем. Для уникнення агломераційних процесів потрібно не допускати потрапляння прямих сонячних променів, які сприятимуть подальшому фотовідновленню наночастинок та перепадів температур, які викликать коагуляційні процеси. За тривалого зберігання розчинів у дисперсних системах протікають процеси відновлення та рекристалізації, що зумовлює полідисперсність зазначеної системи, проте на її стійкість не впливає, оскільки розподіл за розмірами в межах однієї системи не перевищує 10 нм. Використання висококонцентрованих розчинів для синтезу викликає агломераційні процеси та руйнування систем. Зелений синтез сферичних AgNpcs із використанням екстрактів алое вера (*Aloe vera*) та ромашки лікарської (*Matricaria chamomilla*) дозволяє

швидко, просто та ефективно синтезувати наночастинки з регульованими оптичними властивостями. Застосування природних екстрактів розширює спектр практичного застосування отриманих AgNpcs.

Ключові слова: наночастинки срібла, оптичні властивості, дисперсність, алое вера, ромашка.

REFERENCES

1. Tianhao L., Da Rae Baek, Jae Seok Kim, Sang-Woo Joo, Jong Kuk Lim. Green Synthesis of Silver Nanoparticles with Size Distribution Depending on Reducing Species in Glycerol at Ambient pH and Temperatures. *ACS Omega*. 2020. 5(26): 16246–16254. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02066>.
2. Mousavi-Khattat M., Keyhanfar M., Razmjou A. A comparative study of stability, antioxidant, DNA cleavage and antibacterial activities of green and chemically synthesized silver nanoparticles. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*. 2018. 46(3): S1022–S1031.
3. Kumar H., Venkatesh N., Bhowmik H., Kula A. Metallicnanoparticle: a review. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*. 2018. 4(2): 3765–3775.
4. Mrinmoy De, Partha S. Ghosh, and Vincent M. Rotello* Adv. Mater. Applications of Nanoparticles in Biology. 2008. 20: 4225–4241. <https://doi.org/10.1002/adma.2007031832>
5. Ghosh Chaudhuri R, Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* 2012. 112(4): 2373. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>.
6. Heuer-Jungemann A., Feliu N., Bakaimi I., Hamaly M., Alkilany A., Chakraborty I. Masood A., Casula M. F., Kostopoulou A., Oh E., Susumu K., Stewart M. H., Medintz I. L., Stratakis E., Parak W. J., Kanaras A. G. The Role of Ligands in the Chemical Synthesis and Applications of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* 2019. 119: 4819–4880. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00733.
7. Lee S.H., Jun B.H. Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine. *International journal of molecular sciences*. 2019. 20(4): 865.
8. Iravani S., Korbekandi H., Mirmohammadi SV., Zolfaghari B. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Res Pharm Sci*. 2014. 9(6): 385–406.
9. Ramanathan S., Gopinath S.C.B. Potentials in synthesizing nanostructured silver particles. *Microsystem Technologies*. 2017. 23: 4345–4357.
10. Mavani K., Shah M. Synthesis of silver nanoparticles by using sodium borohydride as a reducing agent. *International Journal of Engineering Research & Technology*. 2013. 2(3): 1–5.
11. Tatarchuk V.V., Sergievskaya A.P., Korda T.M., Druzhinina I.A., Zaikovskiy V.I. Kinetic factors in the synthesis of silver nanoparticles by reduction of Ag⁺ with hydrazine in reverse micelles of triton N–42. *Chemistry of Materials*. 2013. 25(18): 3570–3579.
12. QuangHuy Tran, Van Quy Nguyen, Anh-Tuan LeSilver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2013. 4: 033001–033021. doi:10.1088/2043-6262/4/3/033001
13. Berezhnytska O., Viktoriia S., Karyna S., Kamenska T., Khrokalo L., & Trunova O. Synthesis and properties of new nanosystems of argentum. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. 87(2): 95–106. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.02.2021>.
14. Almatroudi A. Silvernanoparticles: synthesis, characterisation and biomedical applications. *Open Life Sciences*. 2020. 15: 819–839. <https://doi.org/10.1515/biol-2020-0094>.
15. Srikar S.K., Giri D.D., Pal D.B., Mishra P.K.,

- Upadhyay S.N. Green synthesis of silver nanoparticles: a review. *Green and Sustainable Chemistry*. 2016. 6(1): 34–56.
16. Ahmed S., Ahmad M., Swami B.L., Ikram S. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise. *Journal of advanced research*. 2016. 7(1): 17–28.
 17. Siddiqi K. S., Husen A., & Rao, R. A. A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. *Journal of nanobiotechnology*. 2018. 16(14):1–28.
<https://doi.org/10.1186/s12951-018-0334-5>
 18. Husen A., Siddiqi K.S. Phytosynthesis of nanoparticles: concept, controversy and application. *NanoResLett*. 2014. 9: 229.
 19. Madeira J.M., Gibson D.L., Kean W.F., Klegeris A. The biological activity of auranofin: implications for novel treatment of diseases. *Inflammopharmacology*. 2012. 20(6): 297–306.
 20. Srikar S.K., Giri D.D., Pal D.B., Mishra P.K. and Upadhyay S.N. Green Synthesis of Silver Nanoparticles: A Review. *Green and Sustainable Chemistry*. 2016. 6: 34–56.
 21. Mousavi-Khattat M., Keyhanfar M., Razmjou A. A comparative study of stability, antioxidant, DNA cleavage and antibacterial activities of green and chemically synthesized silver nanoparticles. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*. 2018. 46(3): S1022–S1031.
 22. Gupta V. Pharmacological Potential of *Matricaria recutita*-review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research*. 2010. 2(1): 12–16.
 23. Pervishyna H.H. On the issue of the content of biologically active substances of chamomile (*Chamomilla recutita*) and fragrant chamomile (*Chamomile suaveolens*), growing in the Krasnoyarsk Territory. *Chemistry of plant raw materials*. 2002. 3: 21–24 [in Russian].
 24. Romanenko E. A. Phytochemical breeding of extracts of dog's nettle for the creation of new medicinal products. *Disser. Kharkiv*. 2020. 185 (in Ukrainian).
 25. Bereska M.O., Ezerska O.I. Grounding for the development of a hepatoprotective medicinal product on the basis of the scientific research /“Theoretical and practical aspects of medical plants research”. II International Scientific and Practical Internet Conference March 21–23. 2016. Kharkiv. Ukraine. 45.
 26. Chandran S.P., Chaudhary M., Pasricha R., Ahmad A., Sastry M. Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using *Aloe vera* plant extract. *Biotechnol. Prog.* 2006. 22: 577. DOI: 10.1021/bp0501423
 27. Bogatyrev V.A., Dykman L.A., Khlebtsov N.G. Methods for the synthesis of nanoparticles with plasmon resonance. *Saratov*. 2009. 35 [in Russian].
 28. Krutyakov Yu.A., Kudrinsky A.A., Olenin A. Yu., Lisichkin G.V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects”. *Russian Chem. Reviews*. 2008. 77(3): 233–257 [in Russian].
 29. Shankar S., Shiv R., Akhilesh A., Absar S., Controlling the Optical Properties of Lemon-grass Extract Synthesized Gold Nanotriangles and Potential Application in Infrared-Absorbing Optical Coatings. *Chemistry of Materials*. 2005. 17(3): 566–572.
doi:10.1021/cm048292g.

Стаття надійшла 13.10.2022.