

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 89 / Vol. 89

2023

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

В. І. Пехньо, Л. Б. Коваль, А. О. Омельчук
ДО 150-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ АКАДЕМІКА
ПЛОТНІКОВА ВОЛОДИМИРА ОЛЕКСАНДРОВИЧА 71

В. О. Смілик, С. С. Фоманюк, Г. Я. Колбасов, І. А. Русецький, М. О. Данилов
СИНТЕЗ ТА ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК
КОМПОЗИТУ $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}_3\text{VO}_4$ 83

Р. А. Пантелеймонов, І. М. Щербатюк, К. Д. Першина
УТВОРЕННЯ АКТИВНОЇ ІНТЕРФАЗИ НА ЧАСТИНКАХ ЗАЛІЗА В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ
СИСТЕМАХ C/PVDF. 91

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

В. Я. Черній, І. М. Третьякова, Н. М. Федосова, І. М. Денисенко,
Я. М. Довбій, В. Б. Ковальська
ДИГІДРОКСОФТАЛОЦІАНІНАТИ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ:
МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ. 100

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

І. П. Шаранов, Ю. Л. Сломінський
СИНТЕЗ ТА СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ ІНДОТРИКАРБОЦІАНІНОВИХ БАРВНИКІВ
З ЕЛЕКТРОНОДОНОРНИМИ ЗАМІСНИКАМИ В МЕЗО-ПОЛОЖЕННІ
ПОЛІМЕТИНОВОГО ЛАНЦЮГА 109

Contents

PHISICAL CHEMISTRY

V.I. Pekhno, L.B. Koval, A.O. Omelchuk

TO THE 150TH ANNIVERSARY OF THE BIRTH ACADEMICIAN
VOLODYMYR OLEKSANDROVICH PLOTNIKOV 71

V.O. Smilyk, S.S. Fomanyuk, G.Ya. Kolbasov, I.A. Rusetskyi, M.O. Danilov

SYNTHESIS AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES
OF SU₂O-CU₃VO₄ COMPOSITE FILMS 83

Panteleimonov R.A., Shcherbatiuk I.M., Pershina K.D.

FORMATION OF ACTIVE INTERPHASE ON THE IRON PARTICLES
IN C/PVDF ELECTROCHEMICAL SYSTEMS. 91

INORGANIC CHEMISTRY

V. Chernii, I. Tretyakova, N. Fedosova, I. Denysenko, Y. Dovbii, V. Kovalska

ZIRCONIUM AND HAFNIUM DIHYDROXYPTHALOCYANINATES:
METHODS OF SYNTHESIS AND REACTIVITY. 100

ORGANIC CHEMISTRY

I.P. Sharanov, Y.L. Slominskii

SYNTHESIS AND ABSORPTION SPECTRA OF INDOTRICARBOCYANINE DYES
WITH ELECTRON-DONATING GROUPS IN THE MESO-POSITION
OF THE POLYMETHINE CHAIN 109

До 150-річчя від дня народження академіка ПЛОТНІКОВА Володимира Олександровича

В. І. Пехньо, Л. Б. Коваль, А. О. Омельчук

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;
koval@ionc.kiev.ua*

Статтю присвячено 150-річчю з дня народження В. О. Плотнікова – академіка АН України, відомого широкому науковому загалу хіміка, особливо в галузі електрохімії неводних розчинів, засновника всесвітньовідомої Київської школи електрохімії, що сформувалася у 20-х роках минулого століття. У статті викладено факти неперсичної біографії Плотнікова, зокрема період навчання та становлення його як вченого-електрохіміка; наведено теоретичні та прикладні результати досліджень вченого та його послідовників, які стосуються найпрогресивніших для того часу положень про електролітичну дисоціацію, хімічну теорію розчинів і хімію комплексних сполук.

Ключові слова: електрохімія, електролітична дисоціація, водні та неводні розчини, наукова школа.



(19.05.1873–11.09.1947)

В. О. Плотніков, академік АН УРСР,
член-кореспондент АН СРСР, професор,
видатний вчений-хімік, засновник
наукових напрямків фізичної, неорганічної
та електрохімії неводних розчинів

Володимир Олександрович Плотніков народився у 1873 р. у місті Орел (тепер РФ). Непростими були його юні роки. Через нужду і злидні він мусив заробляти гроші приватними уроками для навчання навіть у школі. Але наполегливість і любов до знань допомогли йому у 1891 році закінчити гімназію із золотою медаллю і вступити до університету. Його революційні погляди, участь у студентському русі перешкоджали навчанню, але попри все у 1895 році Плотніков закінчив відділення природничих наук фізико-математичного факультету Московського університету з дипломом першого ступеня. Ще якийсь час, перш ніж почати займатися науковою роботою, йому

довелося працювати вчителем історії і географії у Новосельській повітській школі, потім – викладачем математики й фізики у механіко-технічній школі міста Брянська.

Нарешті велике прагнення до наукової роботи привело його у 1898 році в лабораторію професора М. І. Коновалова у Московському сільськогосподарському інституті. Його революційні погляди на тлумачення і узагальнення низки положень фізичної хімії, зокрема електрохімії неводних, водних розчинів та розплавлених електролітів, довго не мали підтримки в реакційно налаштованих колах науковців того часу.

Працюючи в лабораторії Коновалова, вже через рік Плотніков виконав перше експериментальне дослідження щодо взаємодії сполук алюміній-броміду з вуглецьсульфідом і органічними бромідами, яке під назвою «Нові сполуки галоїдних солей алюмінію з органічними і мінеральними речовинами» було надруковано у науковому журналі. У цій роботі В. О. Плотніков досліджує комплексні сполуки на основі тоді ще зовсім нової теорії Вернера і започатковує свої дослідження з електрохімії неводних розчинів.

Восени 1899 р. В. О. Плотніков переїхав до Києва, в Україну, де йому довелося пройти шлях від лаборанта до професора Київського політехнічного інституту – тоді тільки рік тому заснованого вищого навчального закладу (1898 р.). Нині заклад має назву – Національний технічний університет «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України. Ще працюючи на посаді молодшого лаборанта, він проводить інтенсивну науково-дослідну роботу і у 1900 році складає магістерський екзамен, публікує 2 наукові роботи, виїжджає за кор-

дон у відрядження до Геттінгена (Німеччина), де весь літній семестр працює в лабораторії Нернста. У 1902 році – публікує ще три наукові роботи. У цей період В. О. Плотнікову вдалося вперше отримати шляхом електролізу з неводних розчинів металевий алюміній за кімнатної температури.

Із того часу ім'я Плотнікова як молодого талановитого науковця не сходить зі сторінок періодичної преси не тільки у нас, а й за кордоном. Накопичений науковий матеріал Володимира Олександровича складає основу його магістерської дисертації, яку він захищає у 1904 році. Ще через п'ять років (у 1909 році) Плотніков не без перепон з боку реакційно налаштованої київської хімічної професури, яка спочатку не сприйняла нові ідеї вченого і саму роботу як дисертаційну, успішно захищає докторську дисертацію «Дослідження з електрохімії неводних розчинів» у Московському університеті.

Під час захисту його опонент – всесвітньо відомий академік І. О. Каблуков – відзначив оригінальність роботи, сміливість і глибину узагальнень, адже вперше було створено теорію електрохімічних процесів у неводних розчинах та досліджено механізм провідності сумішей неелектролітів. Згодом ця теорія стала класичною і здобула загальне визнання хіміків усього світу.

Упродовж багатьох років В. О. Плотніков займався не тільки науковою роботою, а й працював спочатку приват-доцентом Київського університету, де читав курс лекцій фізичної хімії (навіть ще до захисту докторської дисертації), брав участь в організації фізико-хімічної лабораторії на хімічному факультеті. Слухачі – студенти і науковці, учні й послідовники неоднора-

зово відмічали його блискучі лекції, насичені високим науковим змістом, логічністю і простотою викладу, його вміння знаходити спільну мову зі студентами і фахівцями, його наукові консультації і допомогу. Він багато працював за сумісництвом у різних наукових закладах, читав курси лекцій з неорганічної та фізичної хімії, проводив активну діяльність у плані підготовки і виховання молодих наукових кадрів, займався громадською діяльністю, реорганізацією та відновленням вищої школи і не тільки.

Науково-педагогічна та організаційна діяльність Плотнікова продовжувалися майже все його життя, особливо після обрання його екстраординарним професором КПІ та ординарним професором кафедри фізичної хімії в 1911 році. 1 червня 1900 року вважається датою заснування кафедри фізичної хімії КПІ (перший завідувач кафедри професор В. Ф. Тимофєєв, а з 1909 року – і до 1941 року кафедру очолював академік В. О. Плотніков). Два підручники Плотнікова, зокрема «Введение в изучение физической химии» та «Курс термодинамики», написані у 1910 і 1915 роках, упродовж багатьох років вважали найбільш цінними посібниками для студентів і викладачів вузів.

Наприкінці 1918 року в Україні було створено Українську академію наук (УАН). Перший президент УАН академік Володимир Іванович Вернадський (1863–1954) – всесвітньо відомий вчений в галузі геохімії, натураліст і філософ, став не тільки засновником нового розділу науки біогеохімії та автором вчення про біосферу й ноосферу, але й засновником і першим керівником Хімічної (біогеохімічної) лабораторії УАН (у 1918–1919 роках). Через його відрядження (іноді – довготривалі) керівництво здійс-

нювали також академіки УАН В. А. Кістяковський (1919–1920) та В. О. Плотніков (1920–1922).

У 1920 році В. О. Плотнікова обирають дійсним членом Академії наук УСРР, а згодом, у 1931 році – членом-кореспондентом Академії наук СРСР.

Майже водночас із Хімічною лабораторією УАН у 1922 році на базі хімічного відділення Київського політехнічного інституту було створено Науково-дослідну кафедру хімії Народного Комісаріату Освіти УСРР (далі – НКО), яка складалася з двох секцій – загальної хімії та органічної хімії. З моменту створення **Науково-дослідної** кафедри Плотніков керує саме секцією загальної хімії, яка згодом стала одним зі значних центрів наукової роботи в УСРР. У секції загальної хімії працювали професори В. О. Ізбеков, М. О. Рабинович; наукові співробітники М. І. Усанович, П. З. Фішер, В. С. Фінкельштейн, Б. П. Брунс, Б. Ф. Ормонт, С. Й. Якубсон, (до речі, М. І. Усанович, майбутній академік АН Казахської РСР, М. О. Рабинович і С. Й. Якубсон починали свою наукову діяльність ще в Хімічній лабораторії у 1918 році за часів В. І. Вернадського); аспіранти О. К. Кудра, Я. А. Фіалков (у майбутньому – члени-кореспонденти НАН України).

Під керівництвом В. О. Плотнікова більшість наукових досліджень як у Хімічній лабораторії УАН, так і на кафедрі КПІ мали теоретично-експериментальний напрямок, їх проводили навколо фізико-хімії неводних розчинів, вивчення природи електролітів і розчинів загалом (а саме: роль діелектричної сталої в утворенні електропровідних систем, дослідження щодо теорії електрохімічного резонансу, визначення рядів

напрут для розчинників, електропровідності твердих кристалогідратів тощо). В плані дослідження будови матерії у 1924 р. В. О. Плотніков розробив теорію протонної ізомерії та поняття про мікронейтрони, яка на 3 роки випередила докази існування Нейтрино!

Хімічна лабораторія УАН функціонувала впродовж двох періодів: у 1919–1922 рр. (до злиття з Науково-дослідною кафедрою НКО при КПП) і після відновлення у 1928–1931 рр. У лабораторії працювали М. М. Граціанський, Д. П. Зосимович, М. О. Рабинович, Г. П. Майтак, О. К. Кудра, Н. М. Зюскін, К. М. Іванов, В. П. Машовець, Д. А. Поспехов, В. К. Разумов, А. С. Фокін, М. С. Фортунатов, С. Й. Якубсон – вчені, що вже були знаними науковцями і склали основу Київської школи електрохіміків. Серед виконаних важливих досліджень – синтез метанолу на потрійних каталізаторах із суміші CO і H_2 , вивчення реакцій в полі високої напруги і високої частоти, рафінування алюмінію з розтоплених хлоридних ванн, алюмініювання і корозія, електролітичне добування арсенату натрію і арсенату свинцю та інше.

Як результат організаційної діяльності Української академії наук у період першого десятиліття свого існування та реорганізації вищої школи, новостворений Науково-дослідний інститут хімії НКО, об'єднаний з Хімічною лабораторією УАН, було закріплено у складі Академії наук як Інститут хімії Української республіки у вересні 1931 року.

Таким чином, В. О. Плотніков з 1909 і до 1941 року очолює кафедру фізичної хімії КПП, з 1920 року – Хімічну лабораторію УАН, з 1922 – водночас керує Науково-дос-

лідною кафедрою хімії НКО, з 1930 – Науково-дослідним інститутом хімії НКО. У 1931 – на десять років (саме до початку війни 1941 р.) Плотнікову на знак визнання видатних наукових здобутків випала честь стати першим очільником створеної академічної установи – Інституту хімії АН УРСР (нині – Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України). Разом із тим він працює як професор, керівник кафедри, читає курси лекцій і влаштовує консультації студентам і науковцям Київського політехнічного інституту, Київського університету, Медінституту та інших наукових закладів, веде значну роботу з підготовки молодих наукових кадрів. Праця за сумісництвом була дуже поширена в ті часи через недостатню кількість професорсько-викладацького складу.

Наприкінці 1931 року Інститут хімії УАН на чолі з директором – академіком В. О. Плотніковим, являв собою малочисельний колектив і нараховував лише 19 наукових співробітників, серед яких були В. О. Ізбеков, Я. А. Фіалков, І. Л. Кацнельсон, М. О. Рабинович, О. К. Кудра, М. С. Фортунатов, Ю. К. Делімарський, С. Й. Якубсон та інші, і 25 аспірантів, у тому числі Ю. Я. Горенбейн, О. Т. Нижник, С. Д. Шаргородський, І. А. Шека, О. А. Шокол, З. А. Янкевич, І. М. Подорван, О. І. Шор та інші [1].

Багато цінного, оригінального і нового привніс В. О. Плотніков у науку, зокрема, у фізичну хімію. Його наукова діяльність різнобічна, але центральною проблемою зі значною часткою уваги були праці, присвячені проблемі електрохімії неводних розчинів. Основна заслуга В. О. Плотнікова та його школи полягала в тому, що вони одними з перших зробили спробу об'єднати



*Співробітники
Інституту хімії АН УРСР*

*Зліва направо:
аспірант І. А. Шека,
ст. лаборант Б. Ф. Шаніро,
аспірант І. М. Подорван,
акад. АН УРСР,
директор Інституту
В. О. Плотніков,
аспірантка З. А. Янкелевич,
аспірант Ю. Я. Горенбейн,
ст. н. с., канд. хім. н.
С. Й. Якубсон.
(Фото 1932 року)*

найбільш прогресивні для того часу теоретичні положення про електролітичну дисоціацію, хімічну теорію розчинів та хімію комплексних сполук.

На межі двох століть боротьба між прихильниками та противниками теорії електролітичної дисоціації Арреніуса досягла найвищої напруги. На підставі власних теоретичних уявлень і численних експериментальних матеріалів, виконаних В. О. Плотніковим, В. О. Ізбековим та іншими співробітниками, було створено теорії електрохімічних процесів у неводних розчинах і механізму електропровідності сумішей неелектролітів, які стали класичними. В. О. Плотніков виявив існування тісного зв'язку між електролітичною дисоціацією і комплексоутворенням у розчинах, експериментально підтвердив хімічну теорію розчинів Д. І. Менделєєва. Для пояснення електропровідності розчинів запропонував оригінальну гіпотезу і сформулював концепцію так званої *електрохімічної*

відповідності, відомої ще під назвою *електрохімічний резонанс*. Плотніков фактично одним із перших заявив, що необхідною умовою утворення електролітного розчину обидва компоненти – розчинена речовина й розчинник – повинні вступати один з одним у резонанс, що означало, по суті, визнання взаємодії між ними.

Теорію утворення розчинів, в основі якої лежить хімічна взаємодія між речовиною, що розчиняється, та розчинником, більш послідовно розвивали інші колеги та учні В. О. Плотнікова – М. О. Рабинович, М. А. Клочко (Бендецький), М. І. Усанович, Я. А. Фіалков, внесок яких у науку важко переоцінити.

Професор М. О. Рабинович ще у докторській дисертації «Природа електролітичної дисоціації» сформулював основні її положення. Він вважав за необхідне відмовитися від уявлень про розчин як про ідеальну фізичну систему, а за аналізу явищ розчинення речовин враховувати взаємодію

молекул розчинника як із молекулами речовини, що розчиняється (сольватацію), так і з іонами, що утворюються при дисоціації (іон-молекулярна, іон-іонна взаємодія).

Узагальнюючи результати досліджень з електропровідності неводних розчинів, М. А. Ключко (Бендецький) виявив, що в бінарних системах у випадку утворення сполуки на ізотермах електропровідності зазвичай реєструють так звані *сингулярні точки* (екстремум або злам), які відповідають складу утвореної сполуки. Що більшою є термічна стійкість такої сполуки, то більш точно можна визначити її склад. М. А. Ключко запропонував використовувати дослідження ізотерм провідності бінарних систем як метод фізико-хімічного аналізу для визначення характеру взаємодії між компонентами.

М. І. Усанович висунув припущення про те, що необхідною умовою взаємодії між компонентами розчину є їхні певні властивості. Їх він визначив як кислотно-основні функції (властивості) речовини і запропонував використовувати поняття «кислота» та «основа» не для характеристики класу речовини, а для опису їхніх властивостей. Кислота – це речовина, що здатна бути донором катіонів, у тому числі протонів, або притягувати аніони, включаючи електрон. Основа – це речовина, що здатна приєднувати катіони, у тому числі протони, або віддавати електрони чи аніони.

Значний внесок у розвиток хімічної теорії розчинів та хімії комплексних сполук зробив Я. А. Фіалков – член-кореспондент АН УРСР із 1945 р., фундатор фармацевтичної хімії в Україні, його учні та послідовники. Згідно уявлень Я. А. Фіалкова, електролітні розчини – це системи, які

утворюються внаслідок процесів сольватації, комплексоутворення, формування нових іоногенних сполук. Природа координаційного зв'язку та механізм їхнього утворення визначають електрохімічні властивості розчинів електролітів та іони, на які вони дисоціюють. Саме комплексні сполуки, що утворилися при розчиненні, відповідають за властивості розчинів, тому значну увагу слід приділяти вивченню умов їхнього утворення та визначенню стійкості за допомогою нових методів фізико-хімічного аналізу розчинів [2, 3].

Одними з перших аспірантів В. О. Плотнікова у новоствореному

Інституті хімії УАН були І. А. Шека (член-кореспондент НАН України з 1967 р.) та З. А. Янкелевич, які показали, що досліджуючи електропровідність багатокомпонентних систем, можна встановити склад комплексів, які при цьому утворюються. У випадку непровідних та малопровідних систем склад комплексів можна оцінити, порівнюючи розраховані та експериментально визначені значення діелектричної проникності: комплексним сполукам, як правило, відповідають максимальні відхилення, які реєструють у системах [4, 5].

Аналіз праць В. О. Плотнікова, колег і його учнів довоєнного періоду та їхнє значення для подальшого розвитку досліджень з електрохімії водних і неводних розчинів досить ретельно висвітлено в огляді В. О. Ізбекова та І. Л. Кацнельсона у Збірнику 1936 року, присвяченому 35-літтю наукової, педагогічної та громадської діяльності В. О. Плотнікова Крім вищезгаданого огляду у Збірнику представлено статті й огляди вже добре відомих на той час науковців, його однодумців, співробітників,

учнів – І. О. Каблукова, М. І. Усановича, М. А. Клочка (Бендецького), Я. А. Фіалкова, У. Т. Шварцмана, П. З. Фішера, С. Й. Якубсон, М. М. Граціанського, М. С. Фортунатова, Ю. К. Делімарського, Ю. Я. Горенбейна [1].

Започатковані В. О. Плотніковим дослідження з електрохімії неводних середовищ, які особливо розвинулися у 1920–30-х роках в оригінальний новий науковий напрям, отримали назву «Київська електрохімічна школа». Серед напрямів та об'єктів досліджень науковців Київської електрохімічної школи у неводних та розплавлених електролітах на той час були:

- електрохімічне вивчення систем з малими діелектричними сталими та дослідження концентрованих розчинів (Ю. Я. Горенбейн, М. М. Граціанський, В. О. Ізбеков, М. О. Рабинович, І. А. Шека, Я. А. Фіалков, С. І. Якубсон);
- термохімія комплексних сполук у неводних розчинах (С. Й. Якубсон),
- визначення діелектричної сталої і дипольних моментів молекул (І. А. Шека, З. А. Янкелевич);
- розроблення оптичних методів дослідження неводних розчинів (І. М. Подорван, В. П. Чалий);
- реакції обміну в розплавах та неводних розчинах (У. Й. Шварцман, Е. Я. Горенбейн, І. Л. Кацнельсон, С. Й. Якубсон, Ю. К. Делімарський);
- електрохімічні властивості систем з малими діелектричними сталими, міжмолекулярні та міжіонні взаємодії у розчинах (Ю. Я. Горенбейн);
- гальванічні елементи, концентраційні ланцюги, напруги розкладу електролітів (Л. С. Беренблюм, Ю. К. Делімарський, Д. П. Зосимович, С. І. Якубсон).

Крім фундаментальних досліджень фізико-хімічних властивостей неводних розчинів електролітів науковці значну увагу приділяли дослідженням, метою яких було вирішення практичних завдань, зокрема електрохімічного вилучення та рафінування металів. Серед них слід відзначити піонерські роботи школи В. О. Плотнікова раннього періоду щодо виділення цирконію, берилію, алюмінію тощо з неводних і розплавлених електролітів; дослідження, спрямовані на електролітичне рафінування та отримання алюмінію в хлоридних розплавах (М. С. Фортунатов, У. Й. Шварцман); вилучення металів та інших продуктів із водних та неводних розчинів (Є. Б. Гітман, М. М. Граціанський, Д. П. Зосимович, В. О. Ізбеков, І. Л. Кацнельсон, О. К. Кудра, М. А. Клочко (Бендецький) М. С. Фортунатов, З. А. Янкелевич (Шека).

Це підтвердження того, що Володимир Олександрович був не «чистим» теоретиком, а займався важливими питаннями прикладного характеру. Численні дослідження щодо взаємодії між сполуками алюміній хлориду та алюміній броміду призвели до їхнього практичного використання як каталізаторів. Пізніше В. О. Плотніков зі своїми співробітниками виділили електролізом із неводних розчинів і розтопів лужні метали, алюміній, талій, арсеніум, срібло, мідь, ванадій, цирконій тощо; довели можливість отримання цезію, літію, плюмбуму, створення нових концентраційних гальванічних елементів з утворенням сплавів; синтезували низку координаційних сполук на основі галогенідів алюмінію, лужних металів та органічних сполук (бензол, толуол, ксилол, нітробензол, нітрометан, етил-бромід, етилен-бромід та інші); визначили

напрути розкладання багатокомпонентних неводних систем, що містять галогеніди різних металів.

У 1936 році В. О. Плотніков, І. А. Шека та З. А. Янкевич систематизували та узагальнили дані з електролітичного вилучення металів із неводних розчинів у вигляді монографії, яка й досі не втратила своєї цінності [5].

У 40-х роках минулого століття завдяки проведеним численним дослідженням В. О. Ізбекова, Я. А. Фіалкова, О. Т. Нижник, В. А. Циммергакла отримано перший в країні кілограм металевого індію [6, 7].

Підсумовуючи наукову діяльність В. О. Плотнікова та його школи, про яку йшла мова вище і не тільки, можна стверджувати, що у передвоєнні роки Київська школа електрохіміків зробила найбільш вагомий внесок у вивчення природи електролітичних розчинів, була провідною в колишньому СРСР і до 1941 року набула світового визнання. А виконані наукові та прикладні роботи заклали основи для первинного і подальшого розвитку промисловості, пов'язаної з одержанням чистих та особливо чистих металів електрохімічними методами, яка отримала пріоритетний розвиток в Україні у повоєнні роки.

Всього у співавторстві Плотніков опублікував близько 250 наукових праць, написав підручники «Введение в изучение физической химии» та «Курс термодинамики» (вищезгадані), які впродовж багатьох років були базовими посібниками з цих дисциплін для студентів і викладачів вузів України.

Війна, що почалася в нашій країні у червні 1941 року, застала В. О. Плотнікова в окупованому німцями Києві, де він зали-

шався майже до кінця окупації. Академію було евакуйовано на схід, а він був серед тих науковців (а серед них – академіки, професори доценти тощо), які з різних причин не змогли евакуюватися. У жовтні 1941 року вони провели у Києві збори і оголосили на них про відновлення УАН. Її президентом обрали саме Плотнікова. Як пише академік В. Локтев: «Це була свідомо позиція людей, які у надзвичайно складних умовах окупації намагалися не дати вмерти науці, тому робили все можливе, щоб хоча б які-небудь інститути функціонували» [8].

Дослідження, започатковані академіком В. О. Плотніковим, а також праці його учнів і послідовників першого покоління вчених отримали логічне продовження та розвиток у повоєнні роки, особливо в Інституті загальної та неорганічної хімії АН УРСР.

Ще у 40-х роках були розгорнуті всебічні комплексні дослідження в галузі фізичної хімії та електрохімії іонних розплавів. Засновниками та керівниками стали В. О. Ізбеков та Ю. К. Делімарський. Саме під керівництвом Ю. К. Делімарського було розроблено фізико-хімічні основи електролізу розплавів щодо одержання й рафінування багатьох металів, зокрема, рідкісних елементів – берилію та цирконію, їхні технології у промислових масштабах.

На початку 70-х років було зареєстровано наукове відкриття – явище електролітичного перенесення металів із катода на анод, авторами якого були Ю. К. Делімарський, О. Г. Зарубицький та В. Г. Будник. Це відкриття започаткувало новий напрямок досліджень – піроелектрометалургію кольорових металів. Завдяки результатам фундаментальних досліджень у галузі хімії та технології розплавлених електролітів

творчий колектив Інституту не лише зберіг провідні позиції в тодішньому Радянському Союзі, а й завоював заслужений авторитет та визнання міжнародного наукового загалу.

Особливою увагою у повоєнні роки користувалися дослідження співробітників і послідовників Плотнікова з електролітичних методів одержання чистих та особливо чистих металів (І. А. Шека, Д. П. Зосимович, М. О. Шваб, Л. Х. Козін та інші). На основі результатів фундаментальних досліджень електродних процесів розряду-іонізації цинку, кадмію, міді, марганцю, хрому, заліза, нікелю, кобальту в розчинах електролітів різного складу було створено нові технологічні процеси електрохімічного одержання чистих та особливо чистих металів. Вперше в практиці кольорової металургії було розроблено та впроваджено у виробництво технологічний процес отримання індію високої чистоти. В основу створеного процесу було покладено амальгамний електrolіз (О. Т. Нижник, Л. Х. Козін).

Широкого розвитку набули дослідження закономірностей кінетики електродних процесів (Ю. К. Делімарський, О. В. Городиський, В. І. Шаповал, Е. В. Панов); термодинаміки та будови подвійного електродного шару (Б. Ф. Марков, В. Д. Присяжний); електролізу та масообміну між електродами (О. Г. Зарубицький, І. М. Шейко, А. О. Омельчук); будови іонних розплавів та комплексоутворення (С. В. Волков, В. Д. Присяжний, С. О. Кириллов) стали підґрунтям нових галузей промисловості – піроелектрометалургії (О. Г. Зарубицький, А. О. Омельчук) та електрохімічного синтезу сполук тугоплавких металів (В. І. Шаповал, Х. Б. Кушхов, Е. В. Панов).

Науковий напрям – фотоелектрохімія та перші розробки електрохімічних сенсорів, започаткували учні та послідовники академіка О. В. Городиського – О. Т. Васько та Г. Я. Колбасов (нині – член-кореспондент НАН України).

Іншим широко відомим науковим напрямком діяльності хіміків Інституту хімії АН УРСР із перших днів його існування стала фізична хімія координаційних сполук. Ранні праці О. В. Плотнікова, Я. А. Фіалкова та їхніх послідовників отримали подальший розвиток у роботах академіків НАН України А. К. Бабка, К. Б. Яцимирського, С. В. Волкова, В. І. Пехньо, членів-кореспондентів НАН України І. А. Шеки, Ю. А. Малетіна, докторів хімічних наук Н. А. Костроміної, О. К. Трунової та інших.

Дослідження в області електроосадження металів та гальванотехніки в Інституті тісно пов'язані з електрохімією координаційних сполук і ведуть їх на сьогодні доктори хімічних наук В. С. Кублановський та О. Л. Берсірова. Систематичні дослідження твердих електролітів різного складу та структури виконують і в наші дні у відділі, який очолює академік НАН України А. Г. Білоус [9, 10].

В огляді «Наукова електрохімічна школа Києва», який нещодавно опубліковано в «Українському хімічному журналі», ретельно висвітлено дослідження і сучасний стан Київської школи електрохіміків, засновником якої був В. О. Плотніков. Дослідження в галузі електрохімії, які виконано в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Національному технічному університеті «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Інституті

фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України, у Національному університеті біоресурсів і природокористування України та інших наукових закладах, внесли вагомий вклад у теоретичну і прикладну електрохімію: теорію електродних процесів, електрохімію комплексних сполук, електрохімічний масоперенос, хімічні джерела струму, електрокаталіз, електрохімічні пристрої, теоретичну та інженерну гальванотехніку, гідроелектрометалургію, фотоелектрохімію, електрохімічну екологію та інші напрямки сучасної хімії і завоювали заслужений авторитет та визнання міжнародного наукового загалу [10].

Оскільки статтю присвячено академіку В. О. Плотнікову, спогадам про його життя і наукову діяльність, декілька рядків варто присвятити саме приватному життю і саме через те, що про нього мало що відомо широкому загалу читачів. А людиною він був неординарною.

«Академік із примхами» – під таким заголовком надруковано спогади про життя В. О. Плотнікова у книзі «Доля правды» автора Ю. Я. Фіалкова, професора кафедри фізичної хімії КПП та доволі відомого літературознавця й письменника, сина знаменитого хіміка, члена-кореспондента АН УРСР Я. А. Фіалкова [11].

Юрій Якович зустрічався з В. О. Плотніковим ще хлопчиною, коли приходив до батька на кафедру фізичної хімії КПП. Він згадує, що в хімічних колах тих часів (30-ті – 40-ві роки минулого століття) ходило багато цікавих історій та чуток про Плотнікова – курйозних і не тільки... Велика кількість таких історій доводить, що

Плотнікова любили – і співробітники, і студенти. Автор книги яскраво описує окремі факти з життя Володимира Олександровича – подекуди дійсно «примхливого»: його аскетичний побут, більш ніж скромне, як для професора, помешкання, його звички – щоденні прогулянки пішки з важким рюкзаком, навесні та влітку – веслування на човні, а взимку – катання на ковзанах по замерзлому Дніпру.

Незважаючи на неспортивну зовнішність, академік дуже любив спорт та присвячував йому багато часу, грав в одній з перших у Києві футбольній команді. Разом із цим наприкінці свого життя він мав не дуже міцне здоров'я, з роками майже повністю втратив зір. Ю. Я. Фіалков також проливає світло на деякі інші факти з життя славетного вченого та події під час війни і потім.

Закінчує спогади Ю. Я. Фіалков такими словами: *«Плотніков був безмежно відданий науці. І вченим Володимир Олександрович справді був неабияким. Насамперед про непересічність говорять його наукові досягнення, з яких тут згадаю лише одне: саме Плотнікову першому у світі вдалося здійснити електролітичне виділення алюмінію за нормальної температури з розчинів (зрозуміло, неводних). Це відкриття виросло потім у широкий напрям у світовій електрохімії, історики якої ставлять ім'я Плотнікова поруч з іменами найбільших корифеїв. Залишається сподіватися, що майбутні історики науки в Україні віддадуть належне Володимирі Олександровичу Плотнікову — одній з найпомітніших постатей вітчизняної хімії».*

To the 150th anniversary
of the birth academician
Volodymyr Oleksandrovich PLOTNIKOV

V.I. Pekhno, L.B. Koval, A.O. Omelchuk

*Institute of General and Inorganic Chemistry
named after V. I. Vernadskyi of the National
Academy of Sciences of Ukraine
Akad. Palladin ave, 32/34, Kyiv 03142, Ukraine*

The article is dedicated to the 150th anniversary of the birth of V.O. Plotnikov is an academician of the Academy of Sciences of Ukraine, a chemist widely known to the scientific community, especially in the field of electrochemistry of non-aqueous solutions, the founder of the world-famous Kyiv School of Electrochemistry, which was formed in the 20s of the last century. The article presents the facts of Plotnikov's biography, in particular his studies, the period of his formation as an electrochemist scientist; theoretical and applied research results achieved by him and his followers, which relate to the most progressive for that time provisions on electrolytic dissociation, the chemical theory of solutions and the chemistry of complex compounds.

Key words: electrochemistry, electrolytic dissociation, aqueous and non-aqueous solutions, scientific school

ЛІТЕРАТУРА

1. Збірник, присвячений тридцятип'ятиліттю наукової діяльності академіка В. О. Плотнікова : 1899–1934 [Текст] : наукове видання АН УРСР. Київ : АН УРСР, 1936. 288 с.

2. Делімарський Ю. К., Заєць Ю. К. Розвиток електрохімії на Україні: брошура. 1957, Київ: Вид-во АН УРСР. 57 с.
3. Фиалков Я. А. Исследования в области комплексных соединений галогенидов алюминия и полигалогенидов // Успехи химии, 1946. 15 (4). С. 485–519.
4. Шека І. А., Янкелевич З. А. Фізико-хімічні властивості неводних розчинів. Вісті АН УРСР, 1934. № 2. С. 51–64.
5. Плотников В. О., Шека І. А., Янкелевич З. А. Електролітичне вилучення металів з неводних розчинів, 1936. К.: Вид-во АН УРСР. 152 с.
6. Нижник О. Т. Виділення індію з відходів пірометалургії цинку // Записки інституту хімії Академії наук УРСР, 1946. Вип. 2. С. 71–84.
7. Плотников В. О. Роботи лабораторії неводних розчинів. Записки інституту хімії Академії наук УРСР, 1947. 9 (3). С. 315–327.
8. Локтев В. 100 років Національній академії: неювілейні роздуми // Світогляд. № 6 (74), 2018. С. 14–27.
9. Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України на межі тисячоліть (1931–2021). До 90-річчя від дня заснування; редкол.: В. І. Пехньо (голова) та ін.: ювілейне наук.-поп. вид-ня. К.: МПБП «Гордон», 2021. 292 с., з іл.
10. Пехньо В. І., Омельчук А. О., Лінючева О. В. Наукова електрохімічна школа Києва // Укр. хім. журнал, 2022. Т. 88. № 6. С. 71–101.
11. Фиалков Ю. Я. Доля правды. Санкт-Петербург: АЛЕТЕЙЯ, 2004.

REFERENCES

1. The collection dedicated to the thirty-fifth anniversary of the scientific activity of academician Volodymyr Oleksandrovich Plotnikov 1899-1934. Kyiv: Publishing house USRR. 1936. 69–132 [in Ukrainian].

2. Yu.K. Delimarskyi, A.I. Zayets. Development of electrochemistry in Ukraine. (brochure) 1957. Kyiv: Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. 57 p.
3. Fialkov Ya.A. Research in the field of complex compounds of aluminum halides and polyhalides. *Russian Chemical Reviews*. 1946. **15** (4): 485–519 (*in Russian*).
4. Sheka I.A., Yankelevich Z.A. Physico-chemical properties of non-aqueous solutions. *News of the Academy of Sciences of the USSR*. 1934. **2**: 51–64 [in Ukrainian].
5. Plotnikov V.O., Sheka I.A., Yankelevich Z.A. Electrolytic extraction of metals from non-aqueous solutions. 1936. K.: Edition of the Academy of Sciences of the USSR. 152 p. [in Ukrainian].
6. Nyzhnyk O.T. Isolation of indium from zinc pyrometallurgy waste. *Records of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR*. 1946. **2**: 71–84 [in Ukrainian].
7. Plotnikov V.O. Works of the laboratory of non-aqueous solutions. *Memoirs of the Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR*. 1947. **9** (3): 315–327 [in Ukrainian].
8. Loktev V. 100 years of the National Academy: non-anniversary reflections. *Svitohlyad*. 2018. **6** (74): 14–27 [in Ukrainian].
9. Institute of General and Inorganic Chemistry named after V.I. Vernadsky National Academy of Sciences of Ukraine at the turn of the millennium (1931–2021) to the 90th anniversary of its foundation; Editor: V.I. Pekhnyo (chairman) and others: jubilee scientific and popular publication. K.: Gordon. 2021. 292 p. [in Ukrainian].
10. Pekhnyo V.I., Omelchuk A.O., Linyucheva O.V. Scientific Electrochemical School of Kyiv. *Ukr. Chem. Journal*. 2022. **88**(6): 71–101 [in Ukrainian].
11. Fialkov Yu.Ya. The fate of truth. St. Petersburg, "ALETEYA" Publishing House. 2004 [in Russian].

Стаття надійшла 12.03.2023.

СИНТЕЗ ТА ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК КОМПОЗИТУ $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}_3\text{VO}_4$

В. О. Смілик, С. С. Фоманюк, Г. Я. Колбасов, І. А. Русецький, М. О. Данилов

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

*e-mail: VitaliySmilyk@i.ua

Методом електрохімічного синтезу отримано плівки $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}_3\text{VO}_4$. Показано, що їхні фотоелектрохімічні властивості залежать від умов термооброблення. Це виражається відмінністю спектральних характеристик квантового виходу та величини фотоструму в зразках, відпалених на повітрі та в аргоні. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що термооброблення в аргоні сприяє формуванню композиту Cu_3VO_4 та Cu_2O на відміну від термооброблення на повітрі, де утворюється переважно суміш оксидів CuO та V_2O_5 . Аналіз спектрів квантового виходу фотоструму та рентгенограм показав, що збільшення одновалентної міді в структурі плівок сприяє зростанню фотоструму в області довжин хвиль 450–600 нм за потенціалу $-0,2$ відн. х. с. ϵ в 2 рази. Це вказує на позитивний вплив термооброблення в аргоні на збільшення ефективності фотокатодів на основі композиту Cu_3VO_4 та Cu_2O для фотоелектрохімічних комірок.

Ключові слова: електрохімічний синтез, полікристалічні плівки, квантовий вихід фотоструму, гетероструктура.

ВСТУП. Основним завданням при одержанні фоточутливих матеріалів є розроблення методів синтезу, які забезпечують високу тривалість і надійність роботи електрохімічних перетворювачів сонячної енергії. Важливою проблемою таких систем є підвищення ефективності фотоперетворення, оскільки напівпровідник, у якому велика кількість дефектів і неоднорідностей, перешкоджає руху носіїв заряду та збільшує інтенсивність рекомбінаційних процесів як в об'ємі, так і на поверхні напівпровідника. Термооброблення напів-

провідника сприяє утворенню кристалітів та запобігає рекомбінації носіїв заряду на дефектах і неоднорідностях плівки. Не менш важливими є умови термооброблення, а саме забезпечення інертної атмосфери, яка запобігає окисненню напівпровідника.

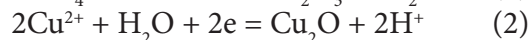
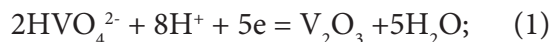
Одними з напівпровідникових матеріалів, які можуть окислюватися на повітрі за дії температури, є сполуки одновалентної міді, такі як Cu_3VO_4 [1] та Cu_2O [2]. Такі сполуки, на відміну від CuO , мають вузьку ширину забороненої зони та здатні поглинати

видиме світло майже у всій довгохвильовій області [2]. Недостатня кількість літературних даних із досліджень фотоелектрохімічних властивостей Cu_3VO_4 та композиту $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}_3\text{VO}_4$ [1, 2] викликає необхідність у розробленні методик синтезу фоточутливих плівок на їхній основі та визначення їхніх фотоелектрохімічних характеристик. Ванадат та оксид одновалентної міді можна отримувати за доступними та простими методиками синтезу [1, 2], зокрема, і методом електрохімічного синтезу [2]. Метод електрохімічного осадження також дозволяє контролювати товщину плівки, що є важливим для отримання оптимальних фотоелектрохімічних характеристик фотоелектродів комірок для перетворення сонячної енергії в хімічну [3].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез плівок проводили в гальваностатичному режимі з платиновим протиелектродом із використанням джерела постійного струму Р4305. Для приготування розчинів використовували хімічні реактиви класу ч. д. а. Перед електроосадженням плівок підкладку SnO_2 на склі знежирювали протягом 5 хв у розчині 2М NaOH та промивали дистильованою водою. Термооброблення плівок проводили за температури 500°C у трубчастій печі «СУОЛ-015.1.1/12МР-НЗ» із кварцовою трубкою, конструкція якої дозволяє протікання аргону під час відпалу. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі «ДРОН-3» із використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Вимірювання електрохімічних та фотоелектрохімічних властивостей плівок проводили за допомогою потенціостату PGSTAT Elins. Платину використовували як протиелектрод, плівки на скляній під-

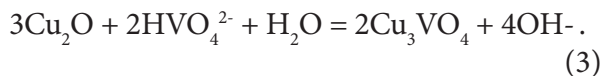
кладці зі струмопровідним шаром SnO_2 – робочий електрод, а Ag/AgCl – як електрод порівняння; вимірювання фотоелектрохімічних характеристик синтезованих плівок проводили в 0.1М розчині Na_2SO_4 . Спектральні залежності фотоструму вимірювали в кварцовій комірці на установці, яка включала монохроматор «МДР-2», а джерелом світла була ксенонова лампа «ДКСШ-500» зі стабілізованим розрядним струмом.

Аналіз поляризаційних кривих у розчинах 1 – (лимонна кислота – 20, NaOH – 40, CuSO_4 – 2 г/л) та 2 – (лимонна кислота – 20, NaOH – 40, $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ – 4 г/л), CuSO_4 – 2 г/л) (рис. 1) та діаграм Пурбе для іонів міді [4] і ванадію [5] дав змогу проаналізувати можливі реакції, які відбуваються при осадженні плівок. За потенціалу $-0,2\text{В}$ у лужному середовищі в розчині 1 (крива 1) осаджується переважно оксид одновалентної міді Cu_2O [4]. В розчині 2 за $-0,2\text{В}$ (крива 2) осаджується оксид одновалентної міді Cu_2O [4] та оксидні сполуки тривалентного ванадію за потенціалів $-0,6$ – $0,8\text{В}$ [5]. При цьому реакції електрохімічного отримання плівки змішаного складу оксиду ванадію і міді, заснованих на діаграмах Пурбе, мають наступний вигляд:



Але враховуючи те, що на вольтамперних залежностях в електроліті зі вмістом ортованадату амонію та сульфату міді хвиля відновлення (крива 2, рис.1) має більшу інтенсивність і менше значення потенціалу $E=-0,12\text{В}$, ніж хвиля реакції (2) крива 1 $E=-0,2\text{В}$, то ми припускаємо, що на поверхні електрода паралельно проходить хімічна реакція взаємодії оксиду міді з ванадат-

іонами HVO_4^{2-} , які переважають у розчині при рН електrolіту = 10 згідно діаграми Пурбе [5].



При цьому протікають два конкуруючі процеси підкислення приелектродного шару в результаті реакції (2) та підлужнювання в результаті хімічної взаємодії за реакції (3). Крім того, не враховано також вплив підлужнювання в результаті електrolізу води, який має місце після досягнення потенціалу -0,3В, що видно з крутого підйому кривої 1 на рис. 1.

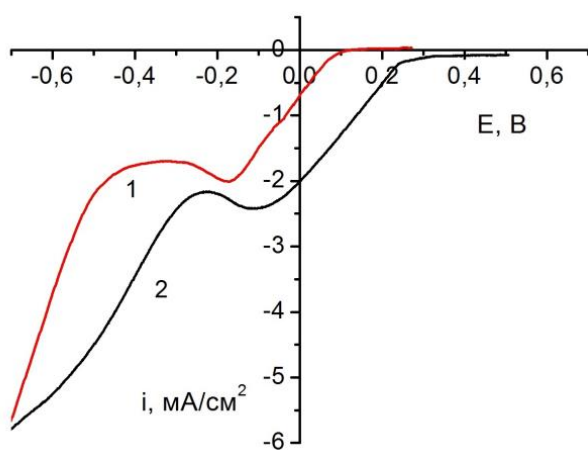
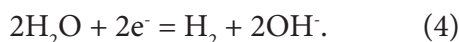


Рис. 1 Вольтамперні характеристики процесів осадження плівок Cu_2O (1) та $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}_3\text{VO}_4$ (2) з розчинів 1 – (лимонна кислота – 20, NaOH – 40, CuSO_4 – 2 г/л) та 2 – (лимонна кислота – 20, NaOH – 40, $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ – 4, CuSO_4 – 2 г/л)

Fig. 1 Volt-ampere characteristics of the deposition processes of Cu_2O (1) and $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}_3\text{VO}_4$ (2) films from solutions 1 – (citric acid – 20 g/L, NaOH – 40 g/L, CuSO_4 – 2 g/L) and 2 – (citric acid – 20 g/L, NaOH – 40 g/L, $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ – 4 g/L, CuSO_4 – 2 g/L).

Утворення надлишку іонів OH^- може гальмувати швидкість реакції (3), прискорюючи реакцію (2). Таким чином осадження Cu_3VO_4 порівняно з Cu_2O буде проходити меншою мірою. Відповідно, для збільшення виходу Cu_3VO_4 було здійснено спробу зменшення струму осадження, що згідно з літературними даними сприяє зменшенню впливу зміни рН приелектродного шару, де межа критичного струму стрімкою зміною рН починається від 5 і більше mA/cm^2 [6–8]. Для синтезу плівок було вибрано струм до $1\text{mA}/\text{cm}^2$, що сприяв отриманню композиту $\text{Cu}_3\text{VO}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$, як було встановлено далі з аналізу рентгенограм.

На рис. 2 наведено рентгенограми порошкового матеріалу з двох плівок відпаленої в аргоні (крива 1 та на повітрі крива 2 за 500°C). На рис 2, крива 1 встановлено рефлекси за 34, 39, 40 градусів, які відповідають Cu_3VO_4 [1], та рефлекси, що відповідають Cu_2O за 30 і 62 градусів [9]. Таким чином показано, що відпал в аргоні (крива 1) сприяє збереженню фаз ванадату та оксиду одновалентної міді. Відпал на повітрі (крива 2) призводить до окиснення цих продуктів та утворення нових фаз CuO з рефлексами за 38, 48, 58, 61, 66, 68 градусів [10] та V_2O_5 за 20, 25, 31 градусу [11] і зменшення інтенсивності піків Cu_3VO_4 та Cu_2O . Окиснення композитної плівки оксиду та ванадату міді (I) відбувається за реакцією:



Так було встановлено, що в атмосфері аргону без доступу кисню утворюється переважно плівка композиту $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}_3\text{VO}_4$, а за наявності кисню – фази оксидів CuO та V_2O_5 та композиту $\text{Cu}_3\text{VO}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$.

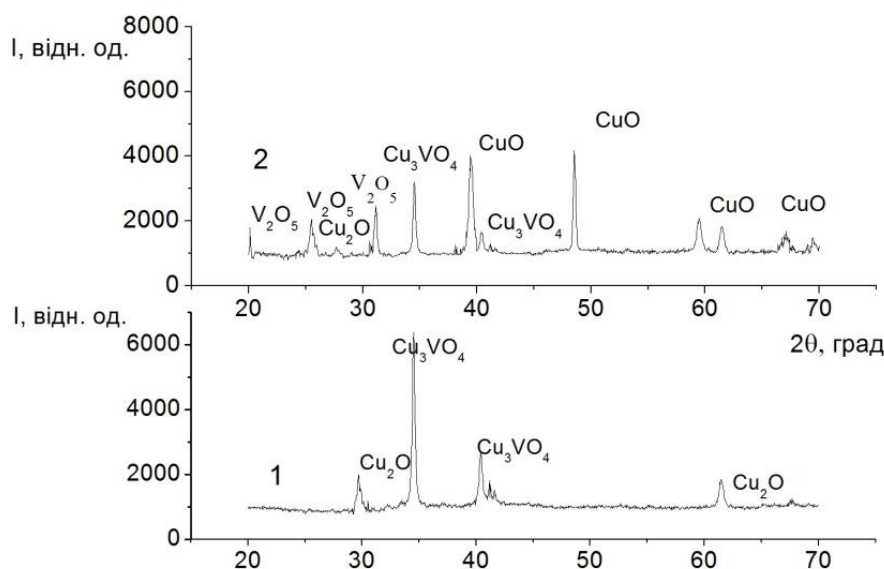


Рис. 2. Рентгенограми матеріалу плівки, отриманої електросадженням після відпалу в аргоні – 1 та на повітрі – 2

Fig. 2 X-ray patterns of the material of the film obtained by electrodeposition after annealing in argon – 1 and in air – 2.

Вимірювання квантового виходу фотоструму показали, що термооброблення в аргоні за обмеженого доступу повітря сприяє збільшенню фотоструму переважно у довгохвильовій ділянці. Аналіз спектрів квантового виходу фотоструму плівок на основі оксидних сполук міді та ванадію показав відмінності спектрів в області довжин хвиль $\lambda = 450$ нм, де спостерігається підвищення квантового виходу фотоструму для плівки, відпаленої в аргоні за 500°C . Порівнюючи спектральні характеристики чистого оксиду міді (1) (рис. 3, крива 1) зі спектральними характеристиками суміші ванадату та оксиду міді, відпалених на повітрі (крива 2) та в аргоні (крива 3), дійшли висновку, що в різнокомпонентній плівці, відпаленої на повітрі, вклад у спектр фотоструму дає кожний з компонентів, максимум поглинання якого відповідає

довжинам хвиль на спектрі квантового виходу фотоструму. На рис. 3, крива 2 можна виділити характерні для Cu_2O та V_2O_5 полоси при 350 та 400 нм [12,13]. Такі ж самі максимуми фотоструму, але більшої інтенсивності, спостерігаємо і для кривої 3 на рис. 3, що вказує на домінування оксиду та ванадату одновалентної міді в плівці, відпаленій в аргоні, та сприяє підвищенню фотоелектрохімічної ефективності порівняно з плівкою, відпаленою на повітрі. У плівці, відпаленій на повітрі, із-за впливу широкозонних оксидних сполук спостерігали менше значення квантового виходу фото-електрохімічного струму і більш вузьку його спектральну залежність. Затяжку спектра в область видимого світла на кривих 2 та 3 викликано вкладом ванадату міді з $E_g = 1,5$ eV [1], як було встановлено з рентгенофазового аналізу (рис. 2).

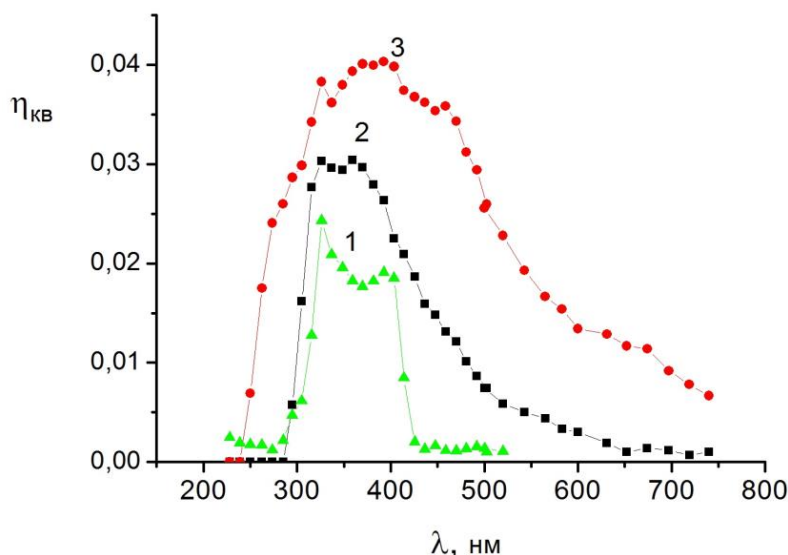


Рис. 3. Спектральні характеристики квантового виходу фотоструму для плівок оксиду міді (1), композиту оксиду та ванадату міді (І), відпалених на повітрі (2) та аргоні (3). Спектри знято за потенціалу -0,2 В відн. х.с.е. в 0,1М Na₂SO₄

Fig. 3 Spectral characteristics of photocurrent quantum yield for copper oxide film (1), and composite film of copper oxide-copper vanadate (I) was annealed on air (2) and argon (3). The spectra were recorded at a potential of -0.2 V vs. s.c.e. in 0.1M Na₂SO₄.

Таким чином показано, що збільшення кількості Cu₃VO₄ в композитній плівці ванадату та оксиду одновалентної міді сприяє росту фотоструму в широкій ділянці видимого світла 1,5–2,2 еВ, що необхідно для створення ефективних фотокатодів на їхній основі.

ВИСНОВКИ. Електрохімічним синтезом та відпалом в аргоні за 500 °С отримано фоточутливі плівки оксиду та композиту з оксиду та ванадату одновалентної міді. Виміри спектральних характеристик квантового виходу фотоструму показали, що утворення кристалітів Cu₃VO₄ в плівці Cu₃VO₄-Cu₂O сприяє загальному підвищенню квантового виходу фотоструму порів-

няно з плівками отриманих термообробленням на повітрі. Ці результати вказують на перспективність використаного методу синтезу плівок Cu₃VO₄-Cu₂O для катодних матеріалів фотоелектрохімічних комірок перетворення сонячної енергії.



Статтю було написано за бюджетною темою 317Е «Синтез, електрохімічні, фотоелектричні та електрохромні властивості нанокompозитів і гетероструктур на основі графену, халькогенідів, оксидів, ванадатів металів, фосфатів і силікатів Li-Fe/».

SYNTHESIS AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}_3\text{VO}_4$ COMPOSITE FILMS

**V.O. Smilyk, S.S. Fomanyuk, G.Ya. Kolbasov,
I.A. Rusetskyi, M.O. Danilov**

*Institute of General and Inorganic Chemistry
named after V.I. Vernadsky National
Academy of Sciences of Ukraine,
32/34, ave. Akademika Palladina, 03142, Kyiv,
Ukraine*

**e-mail: VitaliySmilyk@i.ua*

$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}_3\text{VO}_4$ films were obtained by electrochemical synthesis. The analysis of polarization curves and Pourbaix diagrams for copper and vanadium ions made it possible to analyze the possible reactions that occur during the deposition of films. At potentials from 0 to -0.2V , mainly monovalent copper oxide Cu_2O with Cu_3VO_4 impurities precipitated in the working solution. At the same time, there are two competing processes of acidification of the near-electrode layer as a result Cu_2O formation reaction and alkalization as a result of the chemical interaction of Cu_2O with HVO_4^{2-} . The formation of an excess of OH^- ions can inhibit the reaction rate of the formation of Cu_3VO_4 , accelerating the reaction of the formation of Cu_2O . Thus, deposition of Cu_3VO_4 will take place to a lesser extent compared to Cu_2O . Accordingly, to increase the yield of Cu_3VO_4 , an attempt was made to reduce the deposition current, which, according to literature, helps to reduce the effect of the pH change near the electrode layer. Where, as known the critical current limit at change pH starts from

5 or more mA/cm^2 . For the synthesis of the films, a current of up to $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ selected, which contributed to the production of the $\text{Cu}_3\text{VO}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$ composite, as was established further from the analysis of X-ray patterns. It is shown that their photoelectrochemical properties depend on the heat treatment conditions. This is expressed by the difference in the spectral characteristics of the quantum yield and the value of the photocurrent in the samples annealed in air and argon. Using the X-ray phase analysis method, it was established that heat treatment in argon contributes to the formation of a Cu_3VO_4 and Cu_2O composite, in contrast to heat treatment in air, where a mixture of CuO and V_2O_5 oxides is mainly formed. In the film annealed in air due to impact of wide-band oxide compounds, a smaller value of the quantum yield of the photoelectrochemical current and a narrower spectral dependence were observed. The stretching of the spectrum into the region of visible light on the spectral curves of the photocurrent quantum yield is caused by the contribution of copper vanadate with $E_g = 1.5\text{ eV}$. Analysis of photocurrent quantum output spectra and X-ray patterns showed that an increase in monovalent copper in the film structure contributes to the growth of photocurrent in the wavelength range of $450\text{-}600\text{nm}$ at a potential of -0.2 relative. h.s.e in 2 times. This indicates a positive effect of heat treatment in argon on increasing the efficiency of photocathodes based on a composite of Cu_3VO_4 and Cu_2O for photoelectrochemical cells.

Keywords: electrochemical synthesis, polycrystalline films, photocurrent quantum yield, heterostructure.

ЛІТЕРАТУРА

1. Sahoo S., Brandon Z., Maggard P. A. Optical, electronic, and photoelectrochemical properties of the p-type $\text{Cu}_{3-x}\text{VO}_4$ semiconductor. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. 18. P. 4501–4509.
2. Yang Y., Xu D., Wu Q., Diao P. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *Scientific Reports*. 2016. 6 (1). P. 1–13.
3. Smilyk V.O., Fomanyuk S.S., Kolbasov G.Ya. et al. Electrodeposition, optical and photoelectrochemical properties of BiVO_4 and $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ films. *Res. Chem. Intermed.* 2019. 45. P. 4149–4161.
4. Грива З. И., Коц В. А., Пиасиро В. Д. Справочник химика. Л: Химия, 1964.
5. Povar I., Spinu O., Zinicoscaia I. et al. Revised Pourbaix diagrams for the vanadium – water system. *J. Electrochem. Science*. 2019. 9 (2). P. 78–81.
6. Kuhn A.T., Chan C.Y. pH changes at near-electrode surfaces. *Journal Of Applied Electrochemistry*. 1983. 13 (1). P. 189–207.
7. Kudrayavstev N.T., Yarlykov M.M., Melnikova M.M. Investigation of the pH of the catholyte layer in electrolytes during electrodeposition of Nickel and iron. *J. Appl. Chem.* 1965. 38. P. 554–561.
8. Kublanovskii V.S. Alkalinization in the pre-cathodic layer during electrolysis. *Theor. Exp. Chem.* 1976. 11. P. 107–110.
9. Wang P., Liu Z., Han C. et al. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ heterojunction formed by thermal oxidation and decorated with Pt co-catalyst as an efficient photocathode for photoelectrochemical water splitting. *J. Nanopart. Res.* 2021. 23. P. 268.
10. Prasanta R., Samarpita S., Ashish S., Devi U. I., Thakur R., Jyoti A., Vijay V. CuO Nanorods: A potential and Efficient Adsorbent in Water Purification. *RSC Adv.* 2014. 4 (76) P. 40580–40587.
11. Chen A., Li C., Zhang C. et al. The mechanical hybrid of V_2O_5 microspheres/graphene as an excellent cathode for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2022. 26. P. 729–738.
12. Shyamal S., Hajra P., Mandal H., Bera A., Sariket D., Satpati A. K., Kundu S. Bhattacharya C. Benign Role of Bi on Electrodeposited Cu_2O Semiconductor towards Photo-Assisted H_2 Generation from Water. *J. Mater. Chem. A*. 2016. 23. P. 9244–9252.
13. Teran-Escobar G., Pampel J., Caicedo J. M., Lira-Cant' u M. Low-temperature, solution-processed, layered V_2O_5 hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2013. 6. P. 3088–3098.

REFERENCES

1. Sahoo S., Brandon Z., Maggard P.A. Optical, electronic, and photoelectrochemical properties of the p-type $\text{Cu}_{3-x}\text{VO}_4$ semiconductor. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. 18: 4501–4509.
2. Yang Y., Xu D., Wu Q., Diao P. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *Scientific Reports*. 2016. 6(1): 1–13.
3. Smilyk V.O., Fomanyuk S.S., Kolbasov G.Y. et al. Electrodeposition, optical and photoelectrochemical properties of BiVO_4 and $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ films. *Res. Chem. Intermed.* 2019. 45: 4149–4161.
4. Грива З. И., Коц В. А., Пиасиро В. Д. Справочник химика. Л: Химия, 1964.
5. Povar I., Spinu O., Zinicoscaia I. et al. Revised Pourbaix diagrams for the vanadium – water system. *J. Electrochem. Science*. 2019. 9 (2): 78–81.
6. Kuhn A.T., Chan C.Y., pH changes at near-electrode surfaces. *Journal Of Applied Electrochemistry*. 1983. 13 (1): 189–207.
7. Kudrayavstev N.T., Yarlykov M.M., Melnikova

- M.M. Investigation of the pH of the catholyte layer in electrolytes during electrodeposition of Nickel and iron. *J. Appl. Chem.* 1965. **38**: 554–561.
8. Kublanovskii V.S. Alkalinization in the pre-cathodic layer during electrolysis. *Theor. Exp. Chem.* 1976. **11**: 107–110.
 9. Wang P., Liu Z., Han C. et al. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ heterojunction formed by thermal oxidation and decorated with Pt co-catalyst as an efficient photocathode for photoelectrochemical water splitting. *J. Nanopart. Res.* 2021. **23**: 268.
 10. Prasanta R., Samarpita S., Ashish S., Devi U.I., Thakur R., Jyoti A., Vijay V. CuO Nanorods: A potential and Efficient Adsorbent in Water Purification. *RSC Adv.* 2014. **4** (76): 40580–40587.
 11. Chen A., Li C., Zhang C. et al. The mechanical hybrid of V_2O_5 microspheres/graphene as an excellent cathode for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2022. **26**: 729–738.
 12. Shyamal S., Hajra P., Mandal H., Bera A., Sariket D., Satpati A.K., Kundu S. Bhattacharya C. Benign Role of Bi on Electrodeposited Cu_2O Semiconductor towards Photo-Assisted H_2 Generation from Water. *J. Mater. Chem. A.* 2016. **23**: 9244–9252.
 13. Teran-Escobar G., Pampel J., Caicedo J. M., Lira-Cant'ú M. Low-temperature, solution-processed, layered V_2O_5 hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2013. **6**: 3088–3098.

Стаття надійшла 27.02.2023.

FORMATION OF ACTIVE INTERPHASE ON THE IRON PARTICLES IN C/PVDF ELECTROCHEMICAL SYSTEMS

Panteleimonov R.A.¹, Shcherbatiuk I.M.², Pershina K.D.^{1,2}

¹*V.I. Vernadskyi Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Prospect Palladina, 32/34, 03142, Kyiv, Ukraine,*

²*Joint Department of Electrochemical Energy Systems, National Academy of Sciences of Ukraine, Prospect Vernadskoho, 38, 03142, Kyiv, Ukraine*
e-mail: radik20031@gmail.com

The possibility of formation of an active interphase on iron particles in C/PVDF has been dictated by the thermochemical reactions of iron and iron oxides in the presence of carbon. The composition with polyvinylidene fluoride (PVDF) changed the redox activity of iron particles and decreased pure iron (Fe^0) amount by 0,24 wt. %. The surface properties of various compositions have been characterized by scanning electron microscopy with the analytical mode for determining the relationship between the microstructure and local thermal reactions on the iron particle surface. A relationship between the surface composition, morphology and electrochemical behavior of the Fe/C/PVDF electrodes has been found. Electric current affects the surface morphology and changes it from a mosaic structure to a monolith in atmosphere oxygen. The electrochemical properties of Fe/C/PVDF electrodes have been tested using cyclic voltammetry (CVA). The long air contact (for more than 3 hours) during electrochemical cycling changes the surface structure in the direction of decreasing crystallinity. The Fe/C/PVDF electrode can be charge in neutral solutions (pH ~7).

Key words: iron particle, active interphase, polyvinylidene fluoride, carbon, electrode.

INTRODUCTION. Using catalyst support materials is essential to nanostructured catalytic systems in many energy-transforming devices. Ideal catalyst carriers should possess the following properties: high conductivity, high surface area, low cost, electrochemical inertness, and stability. Noble metals (Pt, Ru, etc.) are considered to be the most active and stable materials for green hydrogen (GH) production but extremely high cost and limited

natural abundance impede their wide industrial applications. Thus, nonplatinum active metals such as Fe, Ni, or Co as well as their alloys and composites have received great attention as electrocatalysts for GH because of their relatively low prices and availability [1]. Iron nanoparticle/polymer nanocomposites have recently become some of the most active research areas in the materials science and engineering [1–3]. Among the nanosized fillers

for these composites, iron and its oxides (FeO , Fe_2O_3 , and Fe_3O_4) have attracted significant interest owing to their ability for redox reactions with huge heating effects and the ability to form surface interphases, leading to diverse applications in energy transforming devices [4–7]. For the polymeric matrix, polyvinylidene fluoride is a suitable semi-crystalline polymer owing to its remarkable thermal stability, good chemical resistance, and extraordinary pyroelectric and piezoelectric properties [8]. These properties, combined with its high elasticity, relative transparency, and ease of processing, make this thermoplastic polymer suitable for various technological applications. PVDF shows a complex structure including five distinct crystalline phases related to different chain conformations designed, known as α , β , δ , γ and ϵ phases [9,10]. Adding nanoparticles to a matrix such as PVDF can enhance its conductive performance and provide an advanced response by changing the nature and properties of the nanoscale filler [11]. This matrix forming an artificial interphase layer (a stable fluorine-doped amorphous carbon (CF) layer) for retaining uncontrollable metallic dendrites and side reactions is a highly desirable strategy for increasing coulombic efficiency and limiting long cycling stability of metal batteries [12]. Carbon-based materials have been used as catalyst supports for a long time due to their unique properties, such as physical stability, excellent conductivity, and high surface area. As the graphite anode in a lithium-ion battery, hard carbon is a widely accepted anode materi-

al for different batteries and capacitors. Initially, the PVDF binder was used in the electroactive hard-carbon anode. Nowadays, PVDF is the main component of composite electrodes. But this application of polyvinylidene fluoride exhibits poor reversibility of electrodes. Some authors attribute this impact to the formation of fluoropolymer - a product of the polymerization of tetrafluoroethylene molecules [13]. CVA measurements and electrochemical impedance spectroscopy data showed that improved catalytic activity towards GH was the result of an increase in the effective surface area, a change in surface features upon heating and the electrocatalytic synergism of Fe with other components of composites [1]. That is why the study of the appearance of new interphases on the iron surface in composite Fe/C/PVDF films and their impact on the electrocatalytic properties of composites are topical for the development of a new generation of energy storage for GH production.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Preparation of Fe/C/PVDF electrode. A predetermined amount of iron powder (PGR 3.200.28-30) with a bulk density of $2.7 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$ (Ukraine) (Table 1), activated carbon BAU-A (Ukraine), and 1 % solution of PVDF in acetone (Sigma-Aldrich) stirred in an ultrasonic mixer up to homogeneity. Before mixing, powdered iron was treated with a solution of 1 M HNO_3 to obtain oxides on the surface of the iron particles. Then, the electrode mass was pressed on a steel grid with a size of 1 cm^2 .

Table 1.

Mass fraction of impurities in powdered iron, wt. %

C	Si	Mn	S	P	O
0.05 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.20 ± 0.01	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.5 ± 0.01

An electrochemical module Autolab 30 PGSTAT301N Metrohm Autolab with 3-electrode cells was used for electrochemical studies. Powdered iron was the working electrode, the counter electrodes were platinum (Pt), carbon (C), and Ag/AgCl was reference electrode. Cyclic voltammograms (CVA) and open circuit potential (OCP) data were recorded at a potential scan rate of 0,1 and 50 mV/s in 0.1, 5 M solutions of NaOH and 1 M NaCl. Electrochemical impedance spectra were recorded in the potentiostatic mode both at open circuit potentials and at overpotentials of 100, 200, and 300 mV under H_2 evolution in a frequency range of $0.01 \text{ Hz} \div 10^5 \text{ kHz}$ with a constant ac voltage amplitude of 10 mV. The data of electrochemical impedance spectroscopy were processed by FRA and Zview software packages.

The micromorphological studies of com-

posite samples and the quantitative microanalysis of the surface were performed on a scanning electron microscope Tescan Mira 3 LMU on the cathode with Schottky field emission and automatic measurement on images and on an energy dispersive spectrometer Oxford Instruments X-Max 80 mm² SDD (table). The analytical mode of the scanning microscope was used to determine the relationship between the microstructure and local thermal reactions on iron particles.

The CVA of the Fe/C/PVDF electrode in neutral and basic media has considerable differences in cathodic and anodic wave shapes and they have different potential ranges of stability (fig. 1 a, b). In the neutral media (NaCl), this range is 0.5 – 0.75 V with surface passivation in a wide potential range – 0.76 ÷ + 1.9 V vs NHE (fig 1 a) with increasing internal area of CVA.

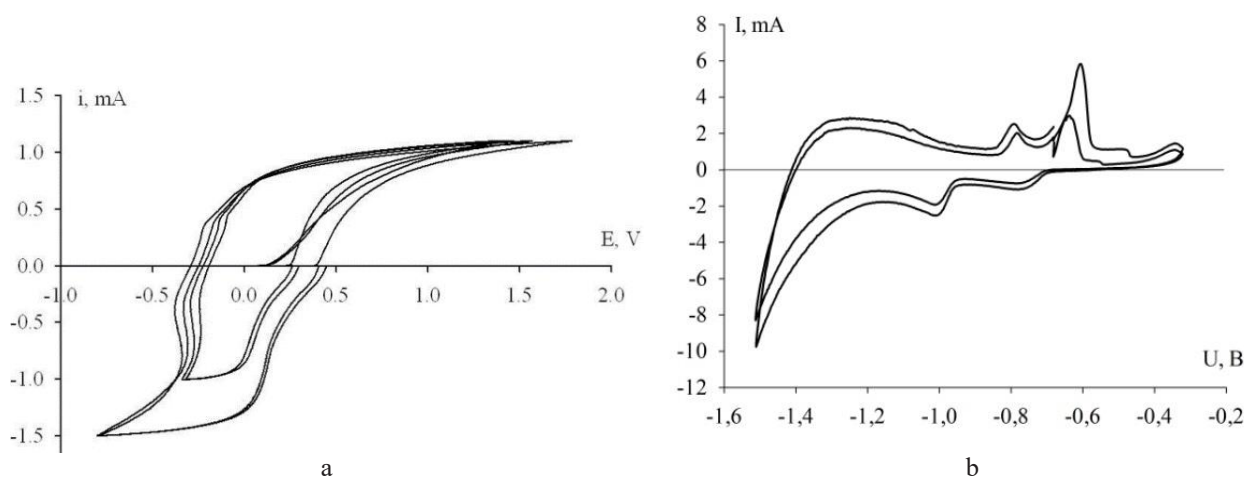


Fig 1. CVA curves of iron powder electrode:
a – in 1 M NaCl (neutral media), b – in 0,1 M NaOH (alkali media).

The increase in these areas during the cycling of the electrode indicates its capability to charge. In alkaline media, the potential range of stability increased to 1.2 – 1.4 V without any passivation (fig 1 b, 2), which is explained by

the formation of hydroxides on the surface [6]. Logarithmic dependences of current changes have specific differences in the electrochemical behavior of electrodes (Fig.2).

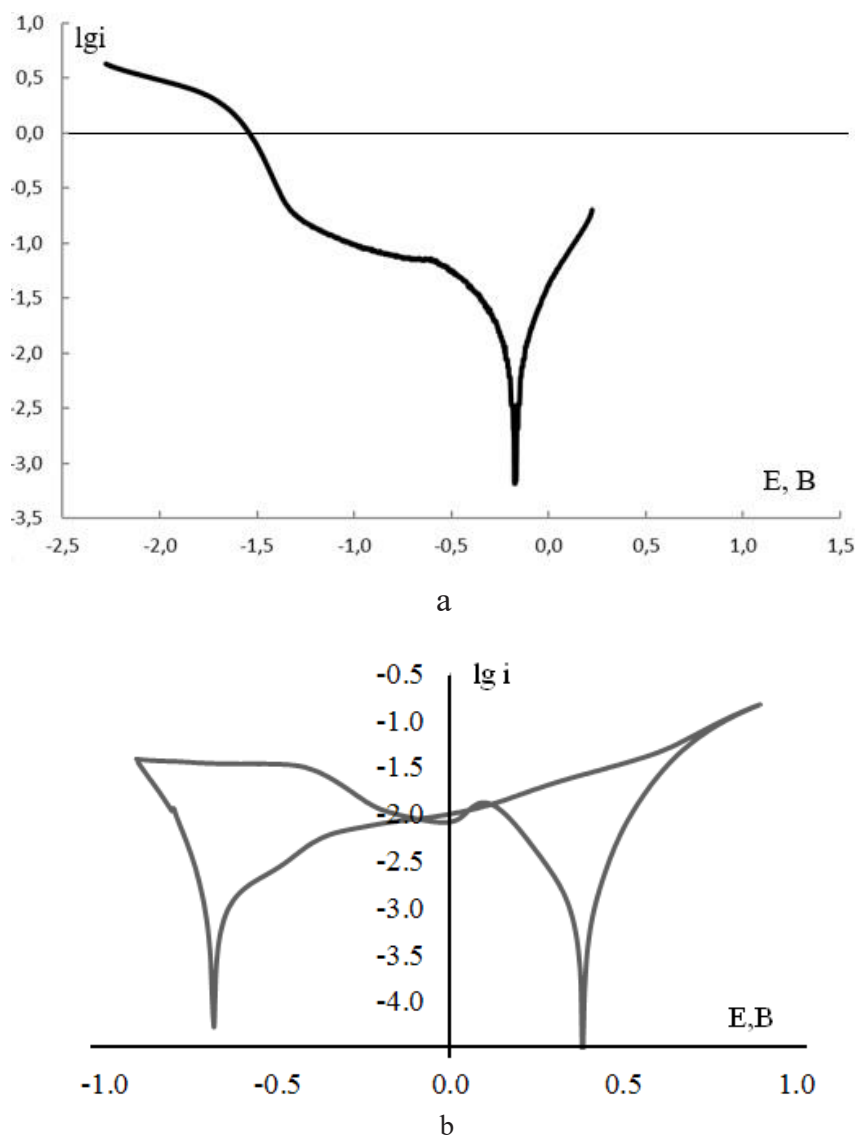


Fig. 2. Polarization curves of iron powder electrode in: a- 1 M NaCl; b - 0,1 M NaOH.

According to the Tafel equations, the Fe/C/PVDF electrodes have only one zero net current potential at -0.173 V with further dissolution in a wide potential range from -0.5 V to -2.29 V in neutral media (fig.2, a). In alkaline electrolytes, the system has two zero net potentials at -0.68 V and $+0.35$ V with a

passivation range between -0.23 and $+0.88$ V (fig.2,b) which is associated with the impact of reversible redox reactions in Fe/Fe_xO_y ($x = 0 \div 3$) systems. This behavior is connected with active interphase generation on the electrode surface based on the thermodynamics of redox reactions (Table 2).

Table 2.

Standard enthalpies of redox reactions with oxygen and carbon for iron and its oxides [15].

Equation of reaction	ΔH , kJ/M	Equation of reaction	ΔH , kJ/M
$2\text{Fe} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$	-824	$\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$	+100
$2\text{FeO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	-280	$\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$	+17
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 3\text{FeO}$	+14,7	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	+58
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 4\text{FeO}$	+16,8	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	+38

An analysis of Fe/C/PVDF electrode samples after 1 cycle showed a decrease in the amount of pure iron (Fe^0) by 0.24 mas.% which would, probably, be connected with the oxidation of iron in the reactions $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 3\text{FeO}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 4\text{FeO}$ under current load. The impact of oxygen has a good correlation with

surface morphology. Cycling in the limited presence of oxygen brings the surface into a state of increasing particle size with retention of the mosaic surface structure (fig.3 a). If the electrode surface has long contact with air, this a mosaic structure becomes a monolayer structure (fig.3 b).

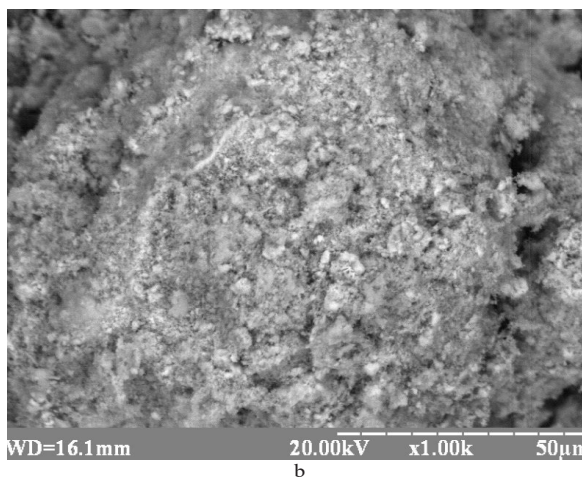
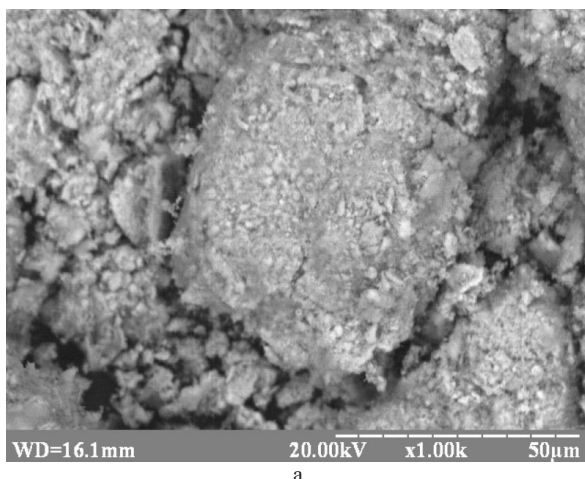


Fig. 3. SEM images of the surface of the electrode in the potential range $-0.23 \div -1.0$ V: a – after cycling in the limited presence of oxygen; b – after cycling in the prolonged contact with air.

In this case, a transformation of surface morphology takes place. According to thermodynamic laws, the presence of an oxidized iron surface creates prerequisites for the implementation of several thermochemical reactions. Oxidation reactions with oxygen are

exothermic, and reduction disproportionation reactions and reactions with carbon and carbon monoxide are endothermic (Table 3). Final calculations of the main molar enthalpies of iron reactions in these systems: $\Sigma \Delta H_{\text{Hex}} - \Sigma \Delta H_{\text{Hend}} = -1504 + 444.5 = 1059.5$ (kJ/M)

allows us to assume that external temperature influence should lead to a shift in thermodynamic equilibrium, i.e. can form local zones with the appropriate chemical potential. Thus, the presence of carbon and powdered iron in the electrode composition creates thermodynamic prerequisites for the appearance of temperature gradients on the electrode surface in the absence of electrical load. The enhancement of this effect is possible due to the introduction of impurities with low thermal conductivity good thermal stability and toughness. Polyvinylidene fluoride has all of these properties. On the other hand, PVDF is a well-known semicrystalline polymer in which the percentage of the crystalline phase remarkably affects almost all physical properties of poly-

mers. So, the change in surface morphology can be the result of changes in PVDF crystallinity under temperature impact in the local zones near iron particles. [14].

Further analysis of oxygen content detected a difference in the oxygen content on the surface of iron particles and in the bulk of graphite (Fig.4, Table 3). This difference is related to the ability of Fe coated by Fe_3O_4 in the presence of graphite to induce the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} with the generation of free high reactive oxygen. [16]. High by reactive oxygen is able to form -O-O- and C=O groups on PVDF mainly due to the exchange of F in C-F groups [17]. According to these properties, PVDF could have an initiator function to produce an active oxygen species.

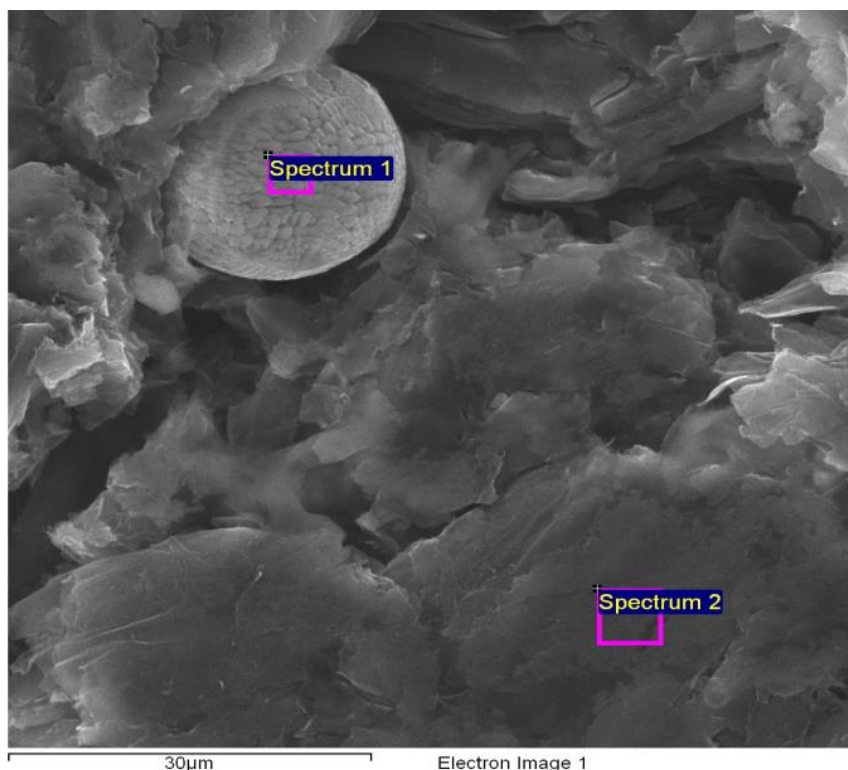


Fig.4. SEM image and analyzed zones on the surface of a Fe/C/PVDF film

Table 3.

The elementary composition of the composite film surface, wt.%

Zones of the sample	C	O	Fe	F	Ratio (formula)
Zone 1	23.21±2.1	48.83±0.3	26.23±0.5	0.77±0.5	FeC ₄ O ₆
Zone 2	96.44±2.1	2.79±0.3	26.23±0.5	0.77±0.5	Fe ₃ O C ₄₈

So, on the surface of iron particles forms a new interface (with a size of 30 ÷ 80 nm) (fig.4) saturated by active oxygen compounds with high mobility. A confirmation of the high mobility of oxygen species is the analysis of graphite in the bulk, where at a distance of more than 30 µm the presence of oxygen is found, but in smaller quantities. Also, in this region we detected Fe⁰. If the presence of Fe₂O₃ takes place, the probability of the formation of Fe₃C increases in the graphite space. Thus, the simultaneous presence of proactive compounds of oxygen and iron carbide should significantly affect the formation of gradient phenomena and change the thermoelectric and electrochemical properties of the whole system.

CONCLUSIONS. The presence of an oxidized iron surface creates prerequisites for the realization of several thermochemical reactions and induces the appearance of the local zones with high temperatures. At these temperatures, the probability of the iron ions reduction in the presence of carbon and exchanging fluorine in C-F groups on oxygen with the formation of -O-O- and C=O groups on PVDF increases. In this case, iron particles become the centers of formation of a new active interphase with a high ability for redox transformation. Temperature and changing chemical structure are the factors of changing level of crystallinity of PVDF, which affect the surface morphology

of Fe/C/PVDF electrodes. Under electric current impact such composition is able to change their electrochemical properties depending on the pH of the electrolyte. In neutral solutions (pH ~7), Fe/C/PVDF electrode has the property of a capacitor and has battery redox properties in alkaline solutions (pH~ 10).



AKNOWLEDGEMENT. This work was supported by the National Academy of Sciences of Ukraine in the framework of project 0122U200794.

УТВОРЕННЯ АКТИВНОЇ ІНТЕРФАЗИ НА ЧАСТИНКАХ ЗАЛІЗА В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ С/PVDF

Р. А. Пантелеймонов¹, І. М. Щербатюк², К. Д. Першина^{1,2}

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

²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, проспект Академіка Вернадського, 38 А, Київ 03142, Україна
e-mail: radik20031@gmail.com

Можливість утворення активної міжфази на частинках заліза в середовищі C/PVDF була продиктована термохімічними реакціями заліза та оксидів заліза за присутності вуглецю. Композиція з полівініліденфторидом (PVDF) змінила окисно-відновну активність частинок заліза та зменшила кількість чистого заліза (Fe⁰) на 0,24 мас. %. Властивості поверхні різних композицій було охарактеризовано за допомогою скануючої електронної мікроскопії з аналітичним режимом для визначення зв'язку між мікроструктурою та локальними тепловими реакціями на поверхні частинки заліза. Було знайдено зв'язок між складом поверхні, морфологією та електрохімічною поведінкою електродів Fe/C/PVDF. Електричний струм впливає на морфологію поверхні та змінює її з мозаїчної структури на монологіт за присутності кисню повітря. Тривалий контакт повітря (понад 3 години) під час електрохімічного циклування змінює структуру поверхні в бік зниження кристалічності. Електрод Fe/C/PVDF може заряджатися в нейтральних розчинах (pH ~7).

Ключові слова: частинка заліза, активна міжфаза, полівініліденфторид, вуглець, електрод.

REFERENCES

1. Moez I., Susanto D., Chang W., Lim H. D., & Chung K. Y. Artificial cathode electrolyte interphase by functional additives toward long-life sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*. 2021. 425: 130547. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130547>
2. Bock D. C., Waller G. H., Mansour A. N., Marschilok A. C., Takeuchi K. J., & Takeuchi E. S.. Investigation of solid electrolyte interphase layer formation and electrochemical reversibility of magnetite, Fe₃O₄, electrodes: a combined X-ray absorption spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018. **122**(26): 14257–14271. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01970>
3. Bruck A. M., Gannett C. N., Bock D. C., Smith P. F., Marschilok A. C., Takeuchi K. J., & Takeuchi E. S. The electrochemistry of Fe₃O₄/polypyrrole composite electrodes in lithium-ion cells: the role of polypyrrole in capacity retention. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016. **164**(1): A6260. doi: 10.1149/2.0361701jes
4. Naber W. J. M., Faez S., & van der Wiel W. G. Wilfred Gerard. Organic spintronics. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007. **40**(12): R205. doi: 10.1088/0022-3727/40/12/R01
5. Tsonos C., Zois H., Kanapitsas A., Soin N., Siores E., Peppas G. D., ... & Psarras G. C. Polyvinylidene fluoride/magnetite nanocomposites: Dielectric and thermal response. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2019. **129**: 378–386. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.01.025>
6. Kravchenko O. V., Pershina K. D., Panteleymonov R. A., & Potapenko O. V. Electrochemical Properties of Powder Iron/Carbon System in Basic Solution. *Materials Today: Proceedings*. 2019. **6**: 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.076>
7. Boichuk O., Pershina K., Riabokin O., Kravchenko A., & Panteleimonov R. Thermo-galvanic effects in a non-isothermal element based on the of iron-carbon compositional electrode and alkaline electrolyte. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86**(4): 108–117. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.4.2020.108-117>
8. Sencadas V., Moreira M. V., Lanceros-Méndez S., Pouzada A. S., & Gregório Filho R. α-to β

- Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch. In: *Materials science forum*. Trans Tech Publications Ltd, 006. **514**: 872–876. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.872>
9. Broadhurst M.G., Davis G.T., McKinney J.E., & Collins R.E. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride—A model. *Journal of applied physics*. 1978. **49**(10): 4992–4997. <https://doi.org/10.1063/1.324445>
 10. Lovinger Andrew J. Annealing of poly (vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase. *Macromolecules*. 1982. **15**(1): 40–44. <https://doi.org/10.1021/ma00229a008>
 11. Ramazanov M. A., Alizade R. A., Maharromov A. M., Hajiyeva F. V., Sultanova J. R., & Shirinova H. A. Theoretical and experimental study of the magnetic properties and size of distribution of PVDF+ Fe based nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2018. **28**: 2179–2186. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0863-2>
 12. Wang H., Chen Y., Yu H., Liu W., Kuang G., Mei L., ... & Chen L. A Multifunctional Artificial Interphase with Fluorine-Doped Amorphous Carbon layer for Ultra-Stable Zn Anode. *Advanced Functional Materials*. 2022. **32**(43): 2205600 <https://doi.org/10.1002/adfm.202205600>
 13. Ramaprabhu S., & Ajay P. V. *Handbook of Sodium-Ion Batteries*. 2023. 323–344.
 14. Xu H.P., Dang Z.M. Electrical property and microstructure analysis of poly (vinylidene fluoride)-based composites with different conducting fillers. *Chemical physics letters*. 2007. **438**(4–6): 196–202 <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.02.076>
 15. Galvez M. E., Loutzenhiser P. G., Hirschier I., & Steinfeld A. CO₂ splitting via two-step solar thermochemical cycles with Zn/ZnO and FeO/Fe₃O₄ redox reactions: thermodynamic analysis. *Energy & Fuels*. 2008. **22**(5): 3544–3550. <https://doi.org/10.1021/ef800230b>
 16. Correia D. M., Ribeiro C., Sencadas V., Botelho G., Carabineiro S.A.C., Ribelles J. G., & Lanceros-Méndez S. Influence of oxygen plasma treatment parameters on poly (vinylidene fluoride) electrospun fiber mats wettability. *Progress in Organic Coatings*. 2015. **85**: 151–158 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.03.019>
 17. Ross G. J., Watts J. F., Hill M. P., & Morrissey P. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment1. The degradation mechanism. *Polymer*. 2000. **41**(5): 1685–1696. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00343-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00343-2)

Стаття надійшла 05. 02. 2023.

ДИГІДРОКСОФТАЛОЦІАНІНАТИ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ: МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ

**В. Я. Черній*, І. М. Третьякова, Н. М. Федосова,
І. М. Денисенко, Я. М. Довбій, В. Б. Ковальська**

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

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

У роботі досліджено методи одержання дигідроксофталоціанінатів цирконію та гафнію, виходячи з алкоксидів металів та шляхом гідролізу відповідних дихлоридофталоціанінатів, а також встановлено їхню реакційну здатність у реакціях із дикарбонільними сполуками – β -дикетонами, β -кетоефірами та карбоновими кислотами.

Ключові слова: фталоціаніни, цирконій, гафній, гідроліз, синтез.

ВСТУП. Останнім часом матеріали на основі фталоціанінових комплексів інтенсивно досліджують і вони знаходять застосування в таких сферах, як сенсори [1], електрокаталізатори [2], OLED [3], фотосенсибілізатори в медицині [4], їх використовують для створення штучних фотосинтетичних систем для перетворення сонячної енергії [5] тощо. Відомо, що фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію (PcM , $M = Zr, Hf$) завдяки координаційній ненасиченості центрального атома макроциклу легко піддаються модифікації за рахунок координації додаткових лігандів поза площиною макроциклу [6]. Найчастіше для отримання позаплощинно заміщених фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію ($PcML_2$) використовують реакцію заміщення атомів хлору в дихлоридофталоціанінатах $PcMCl_2$ [7]. У процесі цієї реакції

виділяється хлороводень, який може ініціювати гідроліз лігандів, чутливих до кислотного середовища, зокрема β -кетоефірів, що може призвести до утворення побічних продуктів і до зниження чистоти та виходу цільових комплексів. Водночас в аналогічних реакціях, в яких вихідними фталоціаніновими сполуками є дигідроксофталоціанінати цирконію та гафнію ($PcM(OH)_2$), в результаті взаємодії з β -дикарбонільними сполуками або карбоновими кислотами утворюється вода, яка не має негативного впливу ні на вихідні речовини, ні на перебіг реакції в цілому. В літературі методи одержання $PcM(OH)_2$ описано в незначній кількості робіт [8], а їхню реакційну здатність раніше не досліджували.

Метою зазначеної роботи є оптимізація способів одержання $PcM(OH)_2$, виходячи як з алкоксидів металів, так і шляхом гідролізу

відповідних $PcMCl_2$, а також встановлення їхньої реакційної здатності в реакціях з ди-карбонільними сполуками – β -дикетонами, β -кетоефірами та карбоновими кислотами.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використано реагенти кваліфікації чда, спирти та розчинники очищено за стандартними методами.

Загальна методика синтезу $PcM(OH)_2$ у спиртових середовищах. 0,012 моль тетра-хлориду цирконію чи гафнію змішують із відповідним спиртом (20 мл) і нагрівають до 100°C (спостерігаємо виділення HCl). Потім додають 6,10 г (0,048 моль) фталодинітрилу, після його розчинення додають 1,40 г (0,023 моль) карбаміду. Реакційну суміш нагрівають до температури кипіння спирту і витримують упродовж 8–10 годин. Після охолодження розчин фільтрують, отриманий осад спочатку промивають толуолом і невеликою кількістю метанолу, а потім упродовж 4 годин екстрагують метанолом в апараті Сокслета від надлишку фталодинітрилу і продуктів можливого гідролізу тетрахлориду металу. Отриманий продукт сушать на повітрі. Виходи кінцевих продуктів наведено у таблиці 1.

Синтез $PcM(OH)_2$ шляхом гідролізу відповідних $PcMCl_2$

$PcZr(OH)_2$. 5,00 г (0,007 моль) $PcZrCl_2$ суспендували при перемішуванні та нагріванні з 25 мл 25% водного розчину аміаку. Суміш витримували за температури 95°C протягом 12 годин, охолоджували, фільтрували. Отриманий осад промили на фільтрі 3 рази по 10 мл води, потім 3 рази такою ж кількістю метанолу та 2 рази по 5 мл метилтретбутилового ефіру. Продукт сушили за кімнатної температури 24 год. Вихід: 4,15 г (88%).

$PcHf(OH)_2$. 2,26 г (0,003 моль) $PcHfCl_2$ суспендували при перемішуванні та нагріванні з 10 мл 25% водного розчину аміаку. Суміш витримували за температури 95°C протягом 6 годин, додавали ще 6 мл аміаку та витримували ще 6 год. у тих самих умовах, охолоджували, фільтрували. Осад промивали на фільтрі 3 рази по 10 мл води, потім 3 рази такою ж кількістю метанолу та 2 рази по 5 мл хлористого метилену. Продукт сушили за кімнатної температури 24 год. Вихід: 1,63 г (76%).

Загальна методика синтезу позаплощинно координованих $PcML_2$

0,4 ммоль $PcM(OH)_2$ суспендували в 10 мл толуолу, після чого додавали 1,60 ммоль ліганду і кип'ятили протягом 2–5 годин. Далі реакційну суміш фільтрували гарячою ($t = 100$ – 110°C), твердий залишок промивали гарячим толуолом. Фільтрат охолоджували, через добу кристали, які утворилися, фільтрували, промивали гексаном та сушили у вакуумі за 100°C. Виходи кінцевих продуктів наведено у таблиці 2.

$PcZr(L1)_2$. Біс(3-метилпентан-2,4-діонато)цирконій(IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ- d) δ 9.48 (м, 8H), 8.18 (м, 8H), 1.31 (с, 12H), 0.71 (с, 6H).

$PcHf(L1)_2$. Біс(3-метилпентан-2,4-діонато)гафній(IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ- d) δ 9.50 (м, 8H), 8.20 (м, 8H), 1.21 (с, 12H), 0.72 (с, 6H).

$Pc(ZrL2)_2$. Біс(1-феніл-4,4,4-трифлуоро-1,3-бутандіонато)цирконій (IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ- d) δ 9.58 – 9.40 (м, 2H), 9.31 (дд, $J = 7.6, 1.9$ Гц, 2H), 9.15 (дд, $J = 5.6, 3.0$ Гц, 1H), 9.10 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 8.92 (д, $J = 7.3$ Гц, 2H), 8.31 – 8.16 (м, 2H), 8.16 – 8.09 (м, 2H), 8.01 (тт, $J = 7.3, 1.3$ Гц, 2H), 7.97 – 7.87 (м, 2H), 7.47 – 7.34 (м, 2H),

7.14 – 6.98 (м, 4Н), 6.85 – 6.76 (м, 1Н), 6.76 – 6.69 (м, 3Н), 5.15 (с, 2Н).

$\text{Pc}(\text{HfL2})_2$. Біс(1-феніл-4,4,4-трифлуоро-1,3-бутандіонато)гафній (IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ-*d*) δ 9.54 – 9.43 (м, 2Н), 9.31 (д, $J = 7.5$ Гц, 2Н), 9.14 (дд, $J = 5.6, 3.0$ Гц, 1Н), 9.09 (д, $J = 7.5$ Гц, 1Н), 8.92 (д, $J = 7.5$ Гц, 2Н), 8.19 (т, $J = 7.2$ Гц, 2Н), 8.15 – 8.06 (м, 2Н), 8.01 (т, $J = 7.3$ Гц, 2Н), 7.95 – 7.87 (м, 2Н), 7.45 – 7.32 (м, 2Н), 7.11 – 6.96 (м, 4Н), 6.75 (дд, $J = 8.3, 1.1$ Гц, 1Н), 6.70 (дд, $J = 8.3, 1.1$ Гц, 3Н), 5.08 (с, 2Н).

$\text{Pc}(\text{ZrL3})_2$. Біс(дибензоілметанато)цирконій (IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ-*d*) δ 9.37 (дд, $J = 5.7, 3.0$ Гц, 4Н), 9.12 (дд, $J = 5.5, 3.1$ Гц, 4Н), 8.29 (дд, $J = 5.7, 2.9$ Гц, 4Н), 8.03 (дд, $J = 5.8, 2.9$ Гц, 4Н), 7.46 (т, $J = 7.3$ Гц, 4Н), 7.22 (т, $J = 7.6$ Гц, 8Н), 7.06 – 6.99 (м, 8Н), 5.71 (с, 2Н).

$\text{Pc}(\text{HfL3})_2$. Біс(дибензоілметанато)гафній (IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ-*d*) δ 9.28 (дд, $J = 5.6, 3.0$ Гц, 4Н), 9.04 (дд, $J = 5.6, 3.0$ Гц, 4Н), 8.21 (дд, $J = 5.7, 2.9$ Гц, 4Н), 7.96 (дд, $J = 5.7, 2.9$ Гц, 4Н), 7.45 – 7.32 (м, 4Н), 7.16 – 7.05 (м, 8Н), 6.97 – 6.89 (м, 8Н), 5.58 (с, 2Н).

$\text{PcZr}(\text{L4})_2$. Біс(етил-3-оксобутаноато)цирконій (IV) фталоціанін (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів). ^1H NMR (300 МГц, хлороформ-*d*) δ 9.73 – 9.34 (м, 8Н), 8.36 – 8.06 (м, 8Н), 3.93 – 3.49 (м, 4Н), 3.34 – 2.87 (м, 2Н), 1.23 (с, 3Н), 1.06 (с, 3Н), 0.99 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н), 0.88 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н).

$\text{PcHf}(\text{L4})_2$. Біс(етил-3-оксобутаноато)гафній (IV) фталоціанін (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів). ^1H NMR (300 МГц, хлороформ-*d*) δ 9.82 – 9.01 (м, 8Н), 8.53 – 7.84 (м, 8Н), 3.90 – 3.54 (м, 4Н), 3.33 – 2.81 (м, 2Н), 1.20 (с, 3Н), 1.14 – 0.93 (м, 6Н), 0.84 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н).

$\text{PcZr}(\text{L5})_2$. Біс(ізопропіл 3-оксобутаноато)цирконій (IV) фталоціанін (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів). ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ-*d*) δ 9.51 – 9.13 (м, 8Н), 8.31 – 7.75 (м, 8Н), 4.03 (п, $J = 6.3$ Гц, 1Н), 3.86 (п, $J = 6.3$ Гц, 1Н), 3.47 (с, 1Н), 3.42 (с, 1Н), 1.40 (д, $J = 7.2$ Гц, 3Н), 1.19 (д, $J = 6.3$ Гц, 3Н), 1.03 (с, 3Н), 0.79 (с, 3Н), 0.11 (д, $J = 6.3$ Гц, 3Н), 0.01 (д, $J = 6.1$ Гц, 3Н).

$\text{PcHf}(\text{L5})_2$. Біс(ізопропіл 3-оксобутаноато)гафній (IV) фталоціанін (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів). ^1H ЯМР (400 МГц, Хлороформ-*d*) δ 9.48 – 9.16 (м, 8Н), 8.15 – 7.82 (м, 8Н), 4.02 (р, $J = 6.2$ Гц, 1Н), 3.85 (р, $J = 6.3$ Гц, 1Н), 3.50 – 3.36 (м, 2Н), 1.52 – 1.38 (м, 3Н), 1.20 (д, $J = 6.4$ Гц, 3Н), 1.03 (с, 3Н), 0.80 (с, 3Н), 0.19 – -0.03 (м, 6Н).

$\text{PcZr}(\text{L6})_2$. Біс(етил-3-оксо-3-фенілпропаноато)цирконій (IV) фталоціанін (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів). ^1H NMR (300 МГц, Chloroform-*d*) δ 9.54 (дд, $J = 43.7, 7.3$ Гц, 4Н), 9.23 (дд, $J = 52.1, 7.2$ Гц, 4Н), 8.45 – 8.21 (м, 4Н), 8.13 (дт, $J = 22.7, 7.0$ Гц, 4Н), 7.49 – 7.33 (м, 2Н), 7.24 – 7.04 (м, 5Н), 6.87 – 6.78 (м, 1Н), 6.76 – 6.69 (м, 2Н), 4.53 – 4.33 (м, 2Н), 4.06 – 3.73 (м, 2Н), 3.52 – 2.98 (м, 2Н), 1.08 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н), 1.01 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н).

$\text{PcHf}(\text{L6})_2$. Біс(етил-3-оксо-3-фенілпропаноато)гафній (IV) фталоціанін (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів). ^1H NMR (300 МГц, Chloroform-*d*) δ 9.55 (дд, $J = 42.5, 7.2$ Гц, 4Н), 9.24 (дд, $J = 50.8, 7.2$ Гц, 4Н), 8.53 – 8.02 (м, 8Н), 7.58 – 7.31 (м, 2Н), 7.25 – 7.05 (м, 5Н), 6.83 – 6.74 (м, 1Н), 6.77 – 6.67 (м, 2Н), 4.46 – 4.30 (м, 2Н), 3.98 – 3.70 (м, 2Н), 3.42 – 2.90 (м, 2Н), 1.07 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н), 0.99 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н).

$\text{PcZr}(\text{L7})_2$. Біс(деканато)цирконій (IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, Хлороформ-*d*) δ 9.20 (с, 8Н), 8.02 (с, 8Н), 1.19 (г, $J =$

6.4 Гц, 4Н), 1.07 (дт, $J = 13.8$, 7.0 Гц, 4Н), 0.97 (дт, $J = 14.7$, 6.9 Гц, 4Н), 0.88 – 0.72 (м, 10Н), 0.51 (р, $J = 7.5$ Гц, 4Н), 0.42 (т, $J = 7.5$ Гц, 4Н), 0.20 (п, $J = 7.6$ Гц, 4Н), -0.00 (п, $J = 7.6$ Гц, 4Н).

$\text{PcHf}(\text{L}7)_2$. Біс(деканато)гафній(IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, Хлороформ- d) δ 9.42 – 9.11 (м, 8Н), 8.03 (дд, $J = 5.8$, 2.9 Гц, 8Н), 1.12 (п, $J = 6.5$ Гц, 4Н), 1.02 (дк, $J = 9.3$, 6.7 Гц, 4Н), 0.92 (дт, $J = 15.0$, 6.9 Гц, 4Н), 0.80 – 0.68 (м, 10Н), 0.48 (п, $J = 7.5$ Гц, 4Н), 0.40 (т, $J = 7.6$ Гц, 4Н), 0.18 (п, $J = 7.4$ Гц, 4Н), -0.00 (п, $J = 7.5$ Гц, 4Н).

$\text{PcZr}(\text{L}8)_2$. Біс(октаноато)цирконій(IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, Хлороформ- d) δ 9.33 (м, 8Н), 8.12 (м, 8Н), 1.07 (п, $J = 7.5$, 7.5, 7.5, 7.5 Гц, 4Н), 0.81 (дт, $J = 29.5$, 7.6, 7.6 Гц, 10Н), 0.60 (п, $J = 7.6$, 7.6, 7.5, 7.5

Гц, 4Н), 0.52 (т, $J = 7.6$, 7.6 Гц, 4Н), 0.29 (п, $J = 7.7$, 7.7, 7.6, 7.6 Гц, 4Н), 0.10 (п, $J = 7.5$, 7.5, 7.1, 7.1 Гц, 4Н).

$\text{PcHf}(\text{L}8)_2$. Біс(октаноато)гафній(IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, Хлороформ- d) δ 9.24 (м, 8Н), 8.06 (м, 8Н), 1.05 (м, 4Н), 0.79 (дт, $J = 22.2$, 7.6, 7.6 Гц, 10Н), 0.55 (м, 4Н), 0.42 (т, $J = 7.6$, 7.6 Гц, 4Н), 0.23 (м, 4Н), 0.03 (м, 4Н).

Одним із методів синтезу $\text{PcM}(\text{OH})_2$ є використання висококиплячих спиртів як розчинників та відповідних тетрахлоридів металів (Рис. 1, А) [8]. У результаті реакції спочатку утворюється алкоксид металу і тільки після повного виділення хлороводню він реагує з фталодинітрилом.

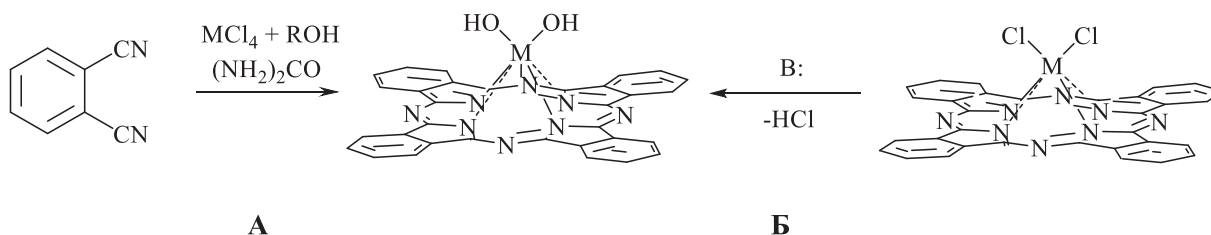


Рис. 1. Методи синтезу $\text{PcM}(\text{OH})_2$ з алкоксидів металів (А) та шляхом гідролізу PcMCl_2 (Б)
Fig. 1. Synthesis of $\text{PcM}(\text{OH})_2$ from metal alkoxides (A) and by hydrolysis of PcMCl_2 (B).

Усі реакції проводили за присутності карбаміду, оскільки автори роботи [8] показали на прикладі синтезу фталоціаніну титанілу, що за відсутності донору аміаку в значній кількості утворюється безметальний фталоціанін. Нами проведено цю реакцію в трьох різних спиртах при кип'ятінні за температур від 140 до 220°C (таблиця 1). Згідно з даними, наведеними в таблиці 1, підвищення температури реакційної суміші не призводить до збільшення виходів кінцевих продуктів. Такий

метод синтезу $\text{PcM}(\text{OH})_2$ призводить до досить низьких виходів реакції (25–40%), за даними ІЧ-спектроскопії та елементного аналізу на метал чистота отриманих комплексів не є високою. Також спостерігали значно нижчий вихід дигідроксофталоціанінату гафнію (25–28%) порівняно з цирконієвим аналогом (38–40%). Ця реакція загалом не відбувається при проведенні її без карбаміду або за присутності піридину замість карбаміду. Без додавання карбаміду ця реакція взагалі не відбувається. Така

вимогливість до умов проведення синтезу $\text{PcM}(\text{OH})_2$ суттєво відрізняється від отримання фталоціаніну титанілу (PcTiO), виходячи з його алкоксиду. Вихід PcTiO становить близько 60% незалежно від присутності карбаміду.

Таблиця 1

Умови синтезу $\text{PcM}(\text{OH})_2$ з алкоксидів металів та шляхом гідролізу PcMCl_2

Table 1.

Synthesis conditions of the $\text{PcM}(\text{OH})_2$ from metal alkoxides and by hydrolysis of the PcMCl_2 .

Синтез з алкоксидів металів				
Метал	Спирт/реагент	T, °C	Час, год.	Вихід, %
Zr	$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{OH}$	140	10	38
	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	180	8	40
	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	220	8	40
Hf	$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{OH}$	140	10	25
	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	180	8	27
	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	220	8	28
Гідроліз PcMCl_2				
Zr	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	120	8	0
	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	180	8	*
	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	220	8	*
	NH_4OH	20	72	*
	NH_4OH	95	12	88
Hf	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	120	8	0
	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	180	8	*
	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	220	8	*
	NH_4OH	20	72	*
	NH_4OH	95	12	76

* частковий гідроліз.

Іншим методом одержання $\text{PcM}(\text{OH})_2$ є гідроліз відповідних PcMCl_2 (рис. 1, Б). Як зазначають автори [9], PcMCl_2 є нестабільними і в процесі очищення гідролізуються до продуктів загальної формули $\text{PcM}(\text{OH})_2$, де $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$. Нами встановлено, що дихлоридні фталоціанінові комплекси цирконію

та гафнію більш гідролітично стійкі, ніж вважали автори [9]. Так, при кип'ятінні протягом 8 годин у бутанолі, насиченому водою, гідроліз не відбувається взагалі, а при взаємодії з 10% водним розчином аміаку протягом 72 годин за кімнатної температури спостерігали лише частковий гідроліз

PcMCl_2 . Також неповний гідроліз спостерігаємо при використанні систем вода – піридин чи триетиламін. Нами було визначено, що найкраще гідроліз PcMCl_2 відбувається з 25% водним розчином аміаку при кип'ятінні протягом 12 годин (таблиця 1).

Реакційну здатність $\text{PcM}(\text{OH})_2$ було досліджено при взаємодії з β -дикетонами, β -кетоефірами і аліфатичними карбоновими кислотами (рис. 2) та порівняно з реакційною здатністю PcMCl_2 , отриманою в попередніх роботах [10–12].

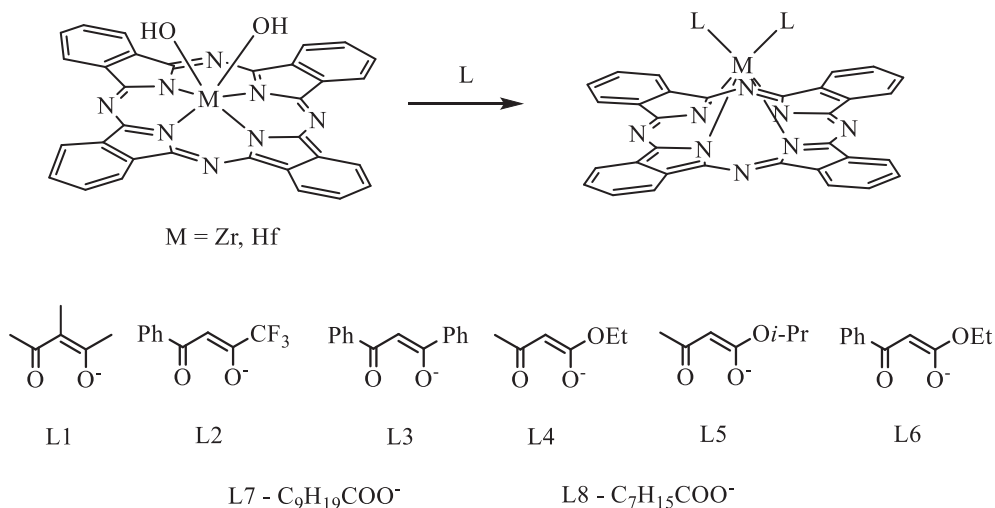


Рис. 2. Схема синтезу біс(β -дикетонато)- та диалканоатофталоціанінатів цирконію та гафнію PcML_2 , виходячи з $\text{PcM}(\text{OH})_2$

Fig. 2. Scheme of synthesis bis(β -diketonato)- and bis(alkanoato)- phthalocyaninates zirconium and hafnium from $\text{PcM}(\text{OH})_2$.

Встановлено, що реакційна здатність $\text{PcM}(\text{OH})_2$ є подібною до PcMCl_2 (таблиця 2). Однак слід відзначити, що у випадку синтезу β -кетоефірних фталоціанінових комплексів використання відповідного $\text{PcM}(\text{OH})_2$ призводить до значного збільшення виходу кінцевих продуктів реакції порівняно з PcMCl_2 . Такий ефект можна пояснювати тим, що в процесі реакції з $\text{PcM}(\text{OH})_2$ не виділяється хлороводень та, відповідно, не відбувається гідроліз складноєфірної групи.

ВИСНОВКИ. Таким чином, було встановлено, що синтез $\text{PcM}(\text{OH})_2$ виходячи з відповідних алкоксидів, відбувається з не-

високими виходами (25–40%), підвищення температури реакції від 140 до 220°C не призводить до їхнього суттєвого збільшення. Виявлено, що гідроліз PcMCl_2 слід проводити в більш жорстких умовах, ніж це було описано раніше, що дає можливість отримати $\text{PcM}(\text{OH})_2$ з високими виходами. Реакційна здатність $\text{PcM}(\text{OH})_2$ в реакціях лігандного обміну не відрізняється від відповідних PcMCl_2 за винятком реакцій з лігандами, чутливими до кислотного середовища, наприклад, β -дикарбонільними сполуками. Застосування $\text{PcM}(\text{OH})_2$ як вихідних комплексів у таких випадках забезпечує вищі виходи та рівень чистоти цільових продуктів.

Таблиця 2

Умови проведення реакцій та виходи позаплощинно координованих PcML_2 комплексів, виходячи з $\text{PcM}(\text{OH})_2$

Table 2.

Reaction conditions and yields of out-of-plane coordinated PcML_2 complexes from $\text{PcM}(\text{OH})_2$.

Комплекс	Час реакції, год.	Вихід реакції, %
$\text{PcZr}(\text{L1})_2$	3	57
$\text{PcHf}(\text{L1})_2$	3	74
$\text{PcZr}(\text{L2})_2$	5	77
$\text{PcHf}(\text{L2})_2$	5	50
$\text{PcZr}(\text{L3})_2$	5	53
$\text{PcHf}(\text{L3})_2$	5	36
$\text{PcZr}(\text{L4})_2$	3	60
$\text{PcHf}(\text{L4})_2$	3	46
$\text{PcZr}(\text{L5})_2$	5	85
$\text{PcHf}(\text{L5})_2$	5	60
$\text{PcZr}(\text{L6})_2$	3	64
$\text{PcHf}(\text{L6})_2$	3	45
$\text{PcZr}(\text{L7})_2$	2	63
$\text{PcHf}(\text{L7})_2$	2	73
$\text{PcZr}(\text{L8})_2$	3	73
$\text{PcHf}(\text{L8})_2$	3	83



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Молекулярний дизайн, спрямований синтез, фізико-, біо-, хімічне дослідження координаційних та супрамолекулярних систем біогенних, фармацевтично-важливих металів для медицини і техніки», державний реєстраційний номер: 0121U108899. Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України наукового проєкту 0122U002204.

ZIRCONIUM AND HAFNIUM DIHYDROXY-PHTHALOCYANINATES: METHODS OF SYNTHESIS AND REACTIVITY.

V. Chernii*, I. Tretyakova, N. Fedosova,
I. Denysenko, Y. Dovbii, V. Kovalska

V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine,

32/34, Palladin Ave, 03680, Kyiv, Ukraine

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

Usually in order to obtain out-of-plane substituted phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium (PcML_2), the reaction of substitution of chlorine atoms in dichlorodiphthalocyaninates PcMCl_2 is used. However, this method has some limitations because during this reaction, hydrogen chloride is released, which can initiate the hydrolysis of starting compounds sensitive to an acidic environment, in particular, β -ketoesters, which, in turn, can lead to the formation of by-products and, accordingly, to a decrease purity and yield of target complexes. At the same time, in similar reactions in which the initial phthalocyanine compounds are dihydroxyphthalocyaninates of zirconium and hafnium ($\text{PcM}(\text{OH})_2$), as a result of interaction with dicarbonyl compounds or carboxylic acids, water is formed, which does not have a negative effect on the starting substances or on the course of the reaction as a whole. Methods of obtaining zirconium and hafnium dihydroxyphthalocyaninates based on metal alkoxides and by hydrolysis of the corresponding PcMCl_2 were investigated in the work. It was established that the synthesis of $\text{PcM}(\text{OH})_2$ based

on the corresponding alkoxides occurs with low yields (25–40%), increasing the reaction temperature from 140 to 220°C does not lead to their significant increase. It was found that the hydrolysis of PcMCl_2 should be carried out under more stringent conditions than previously described, which makes it possible to obtain PcM(OH)_2 with high yields.

The reactivity of PcM(OH)_2 was investigated when interacting with β -diketones and aliphatic carboxylic acids and compared with the reactivity of PcMCl_2 . It was established that the reactivity of PcM(OH)_2 is similar to PcMCl_2 . However, it should be noted that in the case of the synthesis of β -ketoester phthalocyanine complexes, the use of the corresponding PcM(OH)_2 leads to a significant increase in the yield of the final products of the reaction compared to PcMCl_2 . This effect can be explained by the fact that hydrogen chloride is not released during the reaction with PcM(OH)_2 and, accordingly, hydrolysis of the ester group does not occur.

Key words: phthalocyanines, zirconium, hafnium, hydrolysis, synthesis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Sharma A.K., Debnath A.K., Aswal D.K., Mahajan A. Room temperature ppb level detection of chlorine using peripherally alkoxy substituted phthalocyanine/SWCNTs based chemiresistive sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 2022. **350**: 130870
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130870>
2. Nxele S.R., Oluwole D.O., Nyokong T. Electrocatalytic activity of a push pull Co(II) phthalocyanine in the presence of graphitic carbon nitride quantum dots. *Electrochim. Acta*, 2019. **326**: 134978,
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134978>
3. Abbasi F., Ghorashi S.M.B., Eskandarian P., Zabolian H. Investigating the effect of copper phthalocyanine-emitting dopant on the production of near-infrared organic light-emitting diodes. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2022. **33** (13): 10494–10503.
<https://doi.org/10.1007/s10854-022-08036-9>
4. Yu W., Ye M., Zhu J., Wang Y., Liang C., Tang J., Tao H., Shen Y. Zinc phthalocyanine encapsulated in polymer micelles as a potent photosensitizer for the photodynamic therapy of osteosarcoma. *Nanomed.: Nanotechnol. Biol. Med.*, 2018. **14** (4): 1099–1110,
<https://doi.org/10.1016/j.nano.2018.02.005>
5. Nikoloudakis E., López-Duarte I., Charalambidis G., Ladomenou K., Ince M., Coutsolelos A.G. Porphyrins and phthalocyanines as biomimetic tools for photocatalytic H_2 production and CO_2 reduction. *Chem. Soc. Rev.*, 2022. **51** (16): 6965–7045,
<https://doi.org/10.1039/d2cs00183g>
6. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Synthesis and properties of axially substituted zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with organic ligands. *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 2001. **5**(10): 731–734,
<https://doi.org/10.1002/jpp.384>
7. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziejcz J., Gerasymchuk Y.S. Synthesis and spectral properties of Zr (IV) and Hf (IV) phthalocyanines with β -diketonates as axial ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 2008. **361**(9–10): 256–2581,
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.003>
8. Yao J., Yonehara H., Pac Ch. A convenient synthetic method for pure oxo(phthalocyaninato) titanium (IV) and application to other metal phthalocyanines. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995. **68**(3):1001–1005,
<https://doi.org/10.1246/bcsj.68.1001>
9. Goedken V.L., Dessy G., Ercolani C., Fares V. Synthesis, reactivity, and X-ray crystal structure of dichloro(phthalocyaninato)titanium (IV). *Inorg. Chem.*, 1985. **24**(7): 991–995,
<https://doi.org/10.1021/ic00201a006>
10. Chernii V. Ya., Bon V.V., Tretyakova I.N., Severinovskaya O.V., Volkov S.V. Novel zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as out-of-plane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties. *Dyes Pigments*, 2012. **94**(2): 187–194,
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.12.012>

11. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kolotilova Yu.Yu., Chernega A., Howard Ju.A.K., Volkov S.V. Synthesis, structure, spectroscopic properties, and electrochemical behavior of mixed ligand bis (β -ketoesterato) zirconium (IV) and-hafnium (IV) phthalocyaninates. *Inorg. Chim. Acta*, 2007. **360**(5): 1493–1501, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.035>
 12. Tretyakova, I.N.; Chernii, V Ya; Tomachynski, L.A.; Volkov, S.V.; „Synthesis and luminescent properties of new zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with various carbonic acids as out-planed ligands, *Dyes Pigments*, 2007. **75**(1): 67–72, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.013>
- REFERENCES**
1. Sharma A.K., Debnath A.K., Aswal D.K., Mahajan A. Room temperature ppb level detection of chlorine using peripherally alkoxy substituted phthalocyanine/SWCNTs based chemiresistive sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 2022. **350**: 130870. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130870>
 2. Nxele S.R., Oluwale D.O., Nyokong T. Electrocatalytic activity of a push pull Co(II) phthalocyanine in the presence of graphitic carbon nitride quantum dots. *Electrochim. Acta*. 2019. **326**: 134978. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134978>
 3. Abbasi F., Ghorashi S.M.B., Eskandarian P., Zabolian H. Investigating the effect of copper phthalocyanine-emitting dopant on the production of near-infrared organic light-emitting diodes. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022. **33** (13): 10494–10503, <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08036-9>
 4. Yu W., Ye M., Zhu J., Wang Y., Liang C., Tang J., Tao H., Shen Y. Zinc phthalocyanine encapsulated in polymer micelles as a potent photosensitizer for the photodynamic therapy of osteosarcoma. *Nanomed.: Nanotechnol. Biol. Med.* 2018. **14** (4): 1099–1110. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2018.02.005>
 5. Nikoloudakis E., López-Duarte I., Charalambidis G., Ladomenou K., Ince M., Coutsolelos A.G. Porphyrins and phthalocyanines as biomimetic tools for photocatalytic H₂ production and CO₂ reduction. *Chem. Soc. Rev.* 2022. **51** (16): 6965–7045, <https://doi.org/10.1039/d2cs00183g>
 6. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Synthesis and properties of axially substituted zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with organic ligands. *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 2001. **5**(10): 731–734, <https://doi.org/10.1002/jpp.384>
 7. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziejcz J., Gerasymchuk Y.S. Synthesis and spectral properties of Zr (IV) and Hf (IV) phthalocyanines with β -diketonates as axial ligands. *Inorg. Chim. Acta*. 2008. **361**(9–10): 2569–2581. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.003>
 8. Yao J., Yonehara H., Pac Ch. A convenient synthetic method for pure oxo(phthalocyaninato) titanium (IV) and application to other metal phthalocyanines. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1995. **68**(3):1001–1005, <https://doi.org/10.1246/bcsj.68.1001>
 9. Goedken V.L., Dessy G., Ercolani C., Fares V. Synthesis, reactivity, and X-ray crystal structure of dichloro(phthalocyaninato)titanium (IV). *Inorg. Chem.* 1985. **24**(7): 991–995. <https://doi.org/10.1021/ic00201a006>
 10. Chernii V. Ya., Bon V.V., Tretyakova I.N., Severinovskaya O.V., Volkov S.V. Novel zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as out-of-plane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties. *Dyes Pigments*. 2012. **94**(2): 187–194, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.12.012>
 11. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kolotilova Yu.Yu., Chernega A., Howard Ju.A.K., Volkov S.V. Synthesis, structure, spectroscopic properties, and electrochemical behavior of mixed ligand bis (β -ketoesterato) zirconium (IV) and-hafnium (IV) phthalocyaninates. *Inorg. Chim. Acta*. 2007. **360**(5): 1493–1501. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.035>
 12. Tretyakova I.N., Chernii V Ya., Tomachynski L.A., Volkov S.V. Synthesis and luminescent properties of new zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with various carbonic acids as out-planed ligands, *Dyes Pigments*. 2007. **75**(1): 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.013>

Стаття надійшла 12. 03. 2023.

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ ІНДОТРИКАРБОЦІАНІНОВИХ БАРВНИКІВ З ЕЛЕКТРОНОДОНОРНИМИ ЗАМІСНИКАМИ В МЕЗО-ПОЛОЖЕННІ ПОЛІМЕТИНОВОГО ЛАНЦЮГА

І. П. Шаранов, Ю. Л. Сломінський*

*Інститут органічної хімії НАН України,
вул. Академіка Кухаря, 5, Київ 02660, Україна
e-mail: illyasharanov@gmail.com

Останнім часом велику кількість робіт присвячують поліметиновим барвникам, особливо функціоналізованим симетричним гептаметинціанінам на основі похідних індолу. Їхні унікальні спектральні властивості, що лежать у ближньому інфрачервоному (ІЧ) діапазоні, сприяють широкому застосуванню таких ціанінових барвників у різних фізичних та біологічних сферах. У цій роботі розроблено синтез низки індоотрикарбоціанінів із ди- та триметиленовим містковими угрупованнями у γ, γ' -положеннях поліметинового ланцюга з донорними замісниками у мезо-положенні хромофора та досліджено їхній вплив на спектральні властивості отриманих барвників. Отримані дані свідчать, що зміна замісника у мезо-положенні та наявність поліметиленового угруповання дозволяє істотно варіювати максимуми поглинання, не впливаючи при цьому на довжину поліметинового ланцюга. Виявлено, що в деяких випадках метокси-група в мезо-положенні хромофора проявляє неочікувані «акцепторні» властивості, зміщуючи смуги поглинання протилежно іншим донорним замісникам. Синтезовані мезо-заміщені індогептаметинціанінові барвники володіють яскраво вираженою сольватохромією та спектральними властивостями, які лежать у червоній та ближній ІЧ-області.

Ключові слова: ціанінові барвники, індогептаметинціаніни, поліметиновий хромофор, донорні замісники, місткові угруповання.

ВСТУП. Розроблення нових та розвиток наявних напрямів хімії поліметинових барвників не втрачають актуальності, що зумовлено їхнім широким використанням у нелінійній оптиці, молекулярній електроніці, лазерних пристроях, біології та меди-

цині [1–7]. Новітнім напрямком використання мезо-заміщених індогептаметинціанінів із ди- та триметиленовими містковими угрупованнями у поліметиновому ланцюзі, які змінюють свій колір, наприклад, при нагріванні, є маркування документів

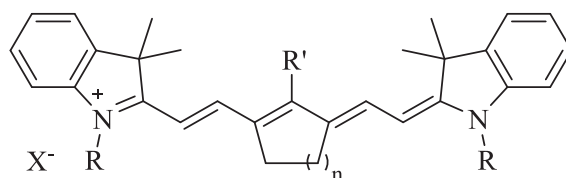
та створення карток безпеки для ідентифікування особи або грошових переказів. Використання фотосенсибілізуючих органічних матеріалів на основі ціанінових барвників у сонячних фотоелектричних елементах останнім часом викликає величезний інтерес, тому що використовуючи такі матеріали можна досить легко перетворювати понад 50 % сонячної енергії, що припадає на інфрачервону область спектра [8].

Смути поглинання *мезо*-заміщених індоотрикарбоціанінів лежать у червоному та ближньому ІЧ-діапазоні спектра та мають високі молярні коефіцієнти поглинання. Перевагами їх перед іншими симетричними катіонними поліметинами є можливість «налаштування» їхнього поглинання на певну довжину хвилі ІЧ-області шляхом введення в *мезо*-положення замісників різної електронної природи. Це, своєю чергою, може бути корисним для хімічного зв'язування барвників із біомолекулами, а також збільшує діапазони сольватохромії, у тому числі й чутливість до рН середовища. Наявність поліметиленових місткових угруповань, що змінюють геометрію поліметинового хромофору, також відіграють важливу роль у спектральних властивостях індогептаметинціанінів, підвищуючи разом із цим їхню термо- та фотостабільність [9].

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Отже, враховуючи суттєву залежність спектральних властивостей індогептаметинціанінів від природи замісника у поліметиновому хромофорі, у цій роботі досліджено ефекти введення донорних

замісників у *мезо*-положення барвників, що дозволило б варіювати їхні спектральні властивості за умови постійної довжини поліметинового ланцюга. Додатково розглянуто наявність ди- та триметиленового місткового угруповання у хромофорі та їхній вплив на спектральні властивості індогептаметинціанінів.

У загальному вигляді розроблено синтез та досліджено спектральні властивості ціанінових барвників наведеної нижче будови.

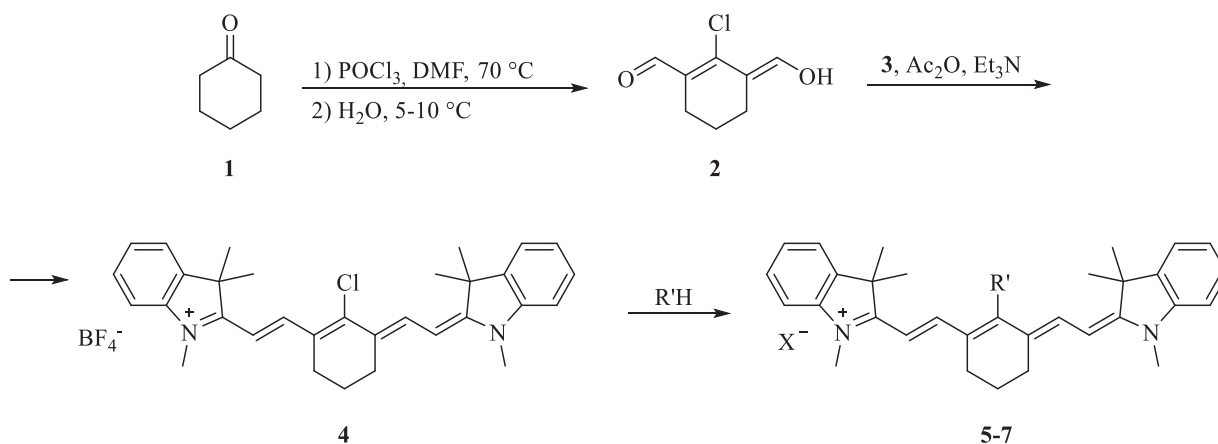


де $n = 1, 2$; $X = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$;

$R = \text{CH}_3, n\text{-C}_4\text{H}_9$;

$R' = \text{N}[(\text{CH}_2)_4], \text{NHCH}_2\text{Ph}, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2, \text{OCH}_3, \text{H}$.

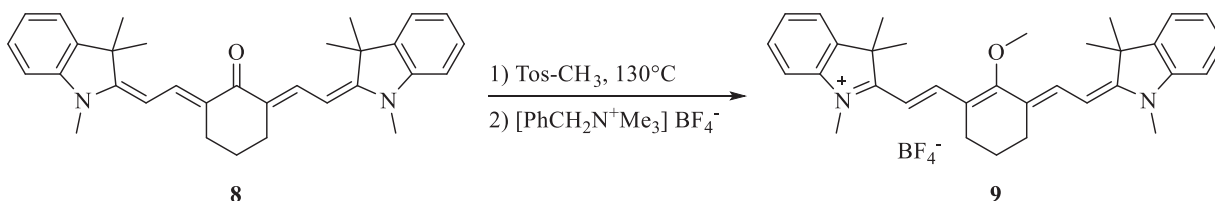
Синтез *мезо*-заміщених барвників із шестичленним циклом (триметиленовим містковим угрупованням) у поліметиновому ланцюзі проводили в три стадії. Біс-формілювання циклогексанону **1** за умов реакції Вільсмаєра призводило до утворення альдегіду **2**, конденсація якого з 1,2,3,3-тетраметил-3*H*-індолії тетрафлуороборатом **3** в оцтовому ангідриді за наявності триетиламіну давала *мезо*-хлоро-заміщений барвник **4**, який, своєю чергою, використано як вихідну сполуку для одержання індоотрикарбоціанінів **5–7** із донорними замісниками в *мезо*-положенні поліметинового хромофору.



де $R' (X^-) = N[(CH_2)_4] (ClO_4^-)$ – 5, $NHCH_2Ph (BF_4^-)$ – 6, $NMe_2 (BF_4^-)$ – 7.

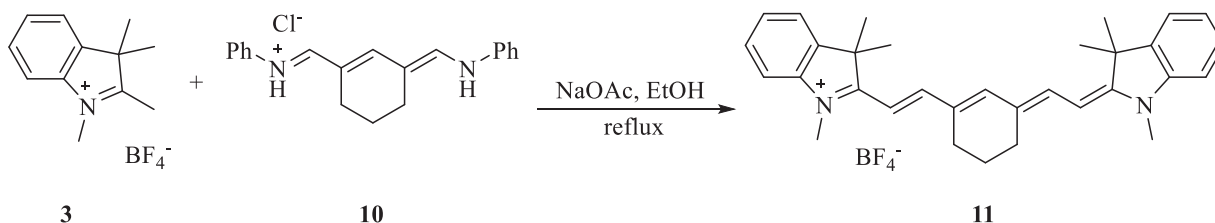
Отримати *мезо*-метокси-заміщений індогептаметинціанін **9** за наведеною вище методикою не вдалося через те, що в зазначеному випадку метоксид-іон виявився до-

сить інертним до реакцій нуклеофільного заміщення [10]. Для його отримання застосовано альтернативний метод синтезу – метилювання кетоціаніну **8**.



В одну стадію, реакцією четвертинної солі **3** та імінієвої солі **10** отримано незамі-

щений у *мезо*-положенні індогептаметинціанін **11**.



Як видно з даних, наведених далі у табл. 1 та рис. 1, електронодонорні замісники, такі як $-N[(CH_2)_4]$, $-NHCH_2Ph$ та $-N(CH_3)_2$ у

сполуках **5–7** зумовлюють гіпсохромний зсув смуги поглинання барвників, зміщуючи максимуми поглинання на 91–290 нм

у спирті та 96–294 нм у дихлорометані відносно незаміщеного індогептаметинціаніну **11**, що пояснюється спряженням непо-

діленої електронної пари *мезо*-атома азоту з хромоформом та узгоджується з правилом Фестера – Дьюара – Нотта.

Таблиця 1

Характеристики довгохвильових смуг поглинання барвників 5–7, 9 та 11 у розчинниках різної полярності

Table 1.

Absorption data of dyes 5-7, 9 and 11 in solvents of different polarity.

№	R'	λ^a , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$ л/(моль·см))		$\Delta\lambda^a$, нм ($\Delta\nu^a$, см^{-1})*	
		EtOH	CH_2Cl_2	EtOH	CH_2Cl_2
5	$\text{N}[(\text{CH}_2)_4]$	458 (2,06); 582 (8,64)	466 (1,99); 604 (9,34)	-290 (-8470); -168 (-3810)	-294 (-8300); -156 (-3400)
6	NHCH_2Ph	640 (10,0)	676 (11,5)	-108 (-2260)	-84 (-1640)
7	NMe_2	657 (7,90)	664 (8,34)	-91 (-1850)	-96 (-1900)
9	OMe	756 (28,2)	762 (33,8)	8 (140)	2 (40)
11	H	748 (28,2)	760 (38,0)	—	—

* Різниця $\lambda_{\text{макс}}^a$, нм та ν^a , см^{-1} між *мезо*-заміщеними індогептаметиціанінами та незаміщеним барвником **11**.

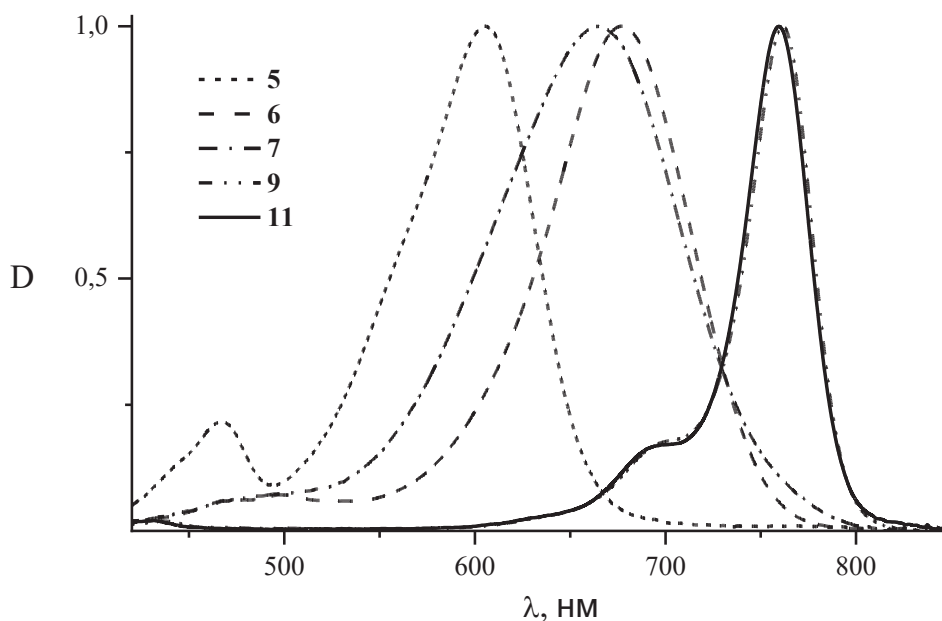


Рис. 1 Нормовані спектри поглинання барвників 5–7, 9 та 11 у дихлорометані

Fig. 1 Normalized absorption spectra of dyes 5–7, 9 and 11 in dichloromethane.

Цікавим є те, що внаслідок стеричних утруднень метокси-група у мезо-положенні барвника **9** виходить із площини хромофора (рис. 2), внаслідок чого її спряження з хромофором послаблюється. Тому для неї переважаючим є негативний індуктивний

ефект атома кисню, через що ця група проявляє себе як акцепторна, зміщуючи смугу поглинання в більш довгохвильову область спектра на 8 нм в етанолі та 2 нм у дихлорометані.

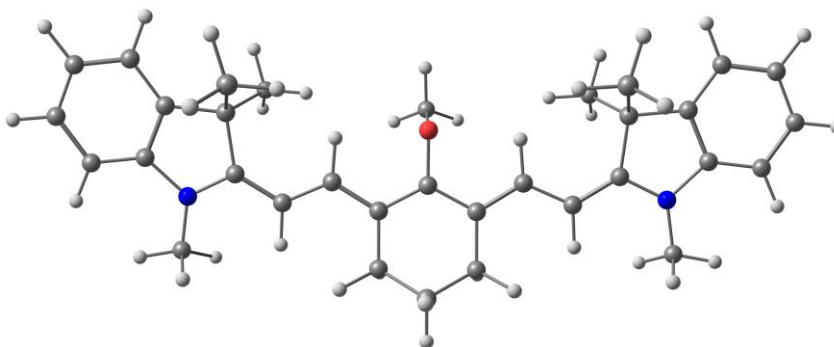
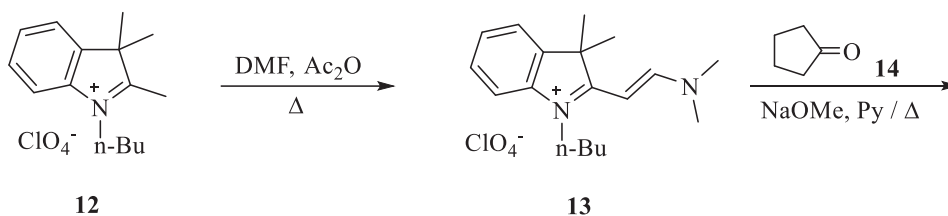


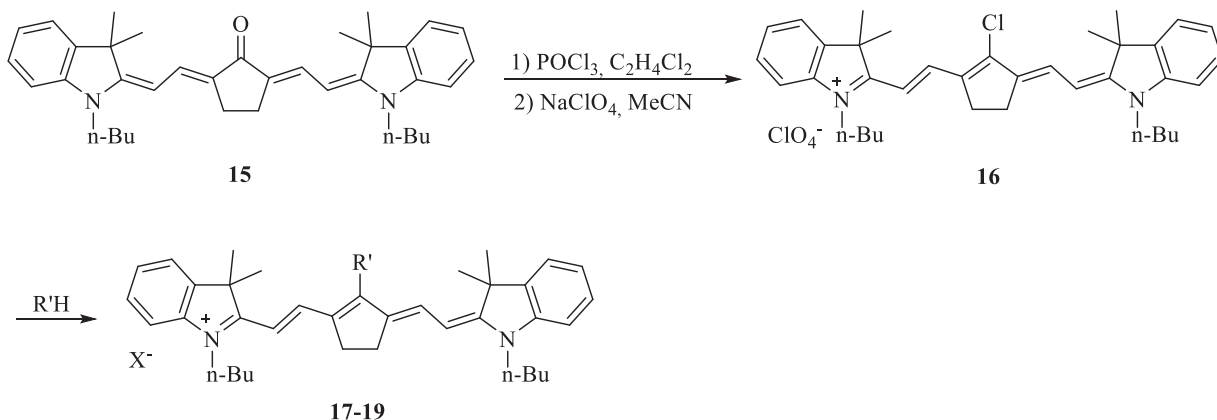
Рис. 2 Розрахована методом DFT-B3LYP просторова будова молекули **9**
Fig. 2 The optimized geometry of molecule **9** calculated by DFT-B3LYP method.

При порівнянні смуг поглинання синтезованих мезо-заміщених барвників в етанолі та дихлорометані помітною є значна сольватохромія. Перехід від дихлорометану до більш полярного спирту супроводжується в усіх випадках гіпсохромними зсувами максимумів їхніх смуг поглинання (табл. 1), тобто спостерігається негативна сольватохромія, характерна в цілому для таких симетричних катіонних поліметинів [11].

Для одержання мезо-заміщених індогептаметинціанінів із п'ятичленним циклом у

поліметиновому ланцюзі розроблено інший синтетичний підхід. 1-Бутил-2,3,3-триметил-3*H*-індолій перхлорат **12** за модифікованих умов реакції Вільсмаєра перетворено на геміціанін **13**, конденсація якого з цикlopentаном **14** призводить до кетодіаніну **15**. Наступна стадія – заміна атома кисню в мезо-положенні з утворенням мезо-хлоро-індогептаметинціаніну **16**, взаємодія якого з азотовмісними нуклеофілами супроводжувалася заміщенням атома хлору з утворенням барвників **17–19**,

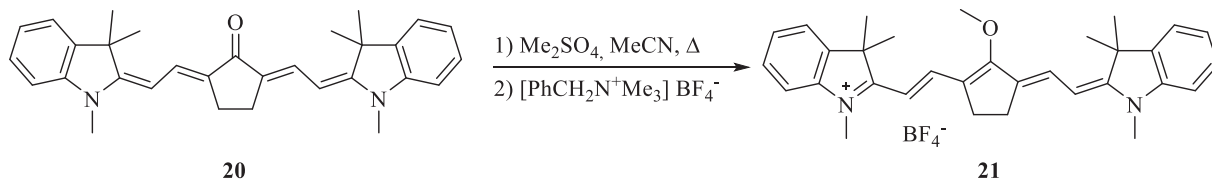




де $R' (X^-) = N[(CH_2)_4] (ClO_4^-) - 17$, $N(CH_3)_2 (ClO_4^-) - 18$, $N(CH_2C_5H_4N)_2 (BF_4^-) - 19$.

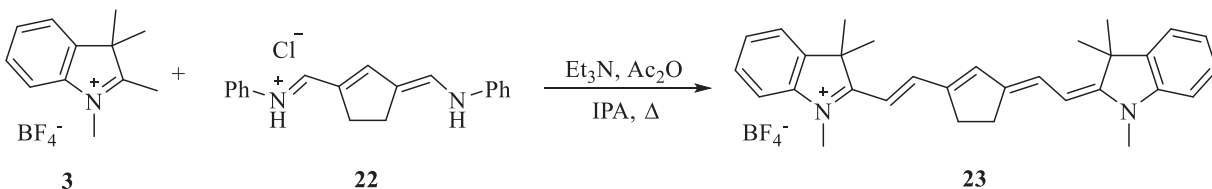
Метод синтезу *мезо*-метокси індогептаметинціаніну **21** із диметиленовим містковим угрупованням у поліметиновому ланцюзі подібний до вже застосованого раніше методу для одержання барвника **9**,

однак замість алкілюючого агента було використано диметилсульфат, що дозволило провести реакцію в більш м'яких умовах із кращим виходом (45%).



Аналогічно індогептаметинціаніну **11**, синтез *мезо*-незаміщеного поліметину **23** з п'ятичленним циклом проведено в одну стадію конденсацією четвертинної солі **3** з

відповідною імінієвою сіллю **22**, з використанням, у цьому випадку, як основи триетиламіну у середовищі оцтового ангідриду та ізопропанолу.



Таблиця 2

Характеристики довгохвильових смуг поглинання барвників 17–19, 21 та 23 у розчинниках різної полярності

Table 2.

Absorption data of dyes 17–19, 21 and 23 in solvents of different polarity.

№	R'	λ^a , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$ л/(моль·см))		$\Delta\lambda^a$, нм ($\Delta\nu^a$, см $^{-1}$)*	
		EtOH	CH ₂ Cl ₂	EtOH	CH ₂ Cl ₂
17	N[(CH ₂) ₄]	638 (14,76)	650 (18,7)	–148 (–2950)	–148 (–2850)
18	N(CH ₃) ₂	661 (13,7)	677 (15,7)	–125 (–2410)	–121 (–2240)
19	N(CH ₂ C ₅ H ₄ N) ₂	700 (13,1)	710 (16,0)	–86 (–1560)	–88 (–1550)
21	OMe	741 (17,9)	746 (20,2)	–45 (–770)	–52 (–870)
23	H	786 (28,3)	798 (37,1)	—	—

* Різниця λ^a , нм та ν

Як видно з табл. 2 та рис. 3, електронодонорні замісники, а саме $-N[(CH_2)_4]$, $-N(CH_3)_2$ та $-N(CH_2C_5H_4N)_2$ у індогептаметинціанінів 17–19 із п'ятичленим циклом, як і у випадку барвників із шестичленим

циклом у поліметиновому ланцюзі, призводять до гіпсохромного зсуву смуг поглинання відносно їхнього положення для незаміщеного барвника 23 на 86–148 нм у етанолі й на 88–148 нм у дихлорометані.

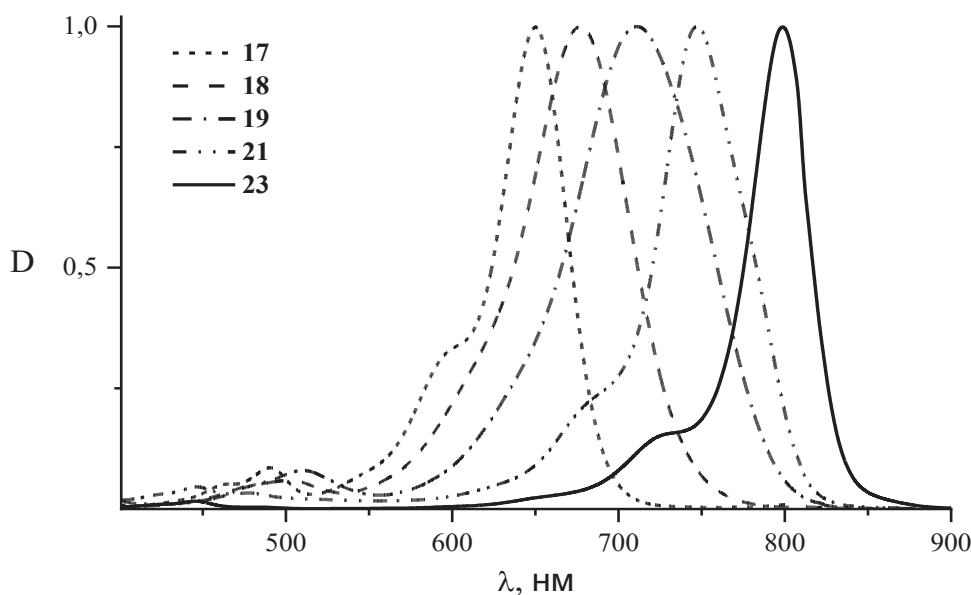


Рис. 3 Нормовані спектри поглинання барвників 17–19, 21 та 23 у дихлорометані

Fig. 3 Normalized absorption spectra of dyes 17–19, 21 and 23 in dichloromethane.

Мезо-метокси-група у барвнику з п'ятичленним циклом **21** вже виявляє себе як типовий донор, зумовлюючи зсув максимуму поглинання в короткохвильову область спектра на 45 нм у спирті та 52 нм у дихло-

рометані. У цьому випадку просторові утруднення менші, ніж у його аналога **9**, і не перешкоджають повороту метокси-групи у площину хромофора, тобто її ефективному спряженню з останнім (рис. 4).

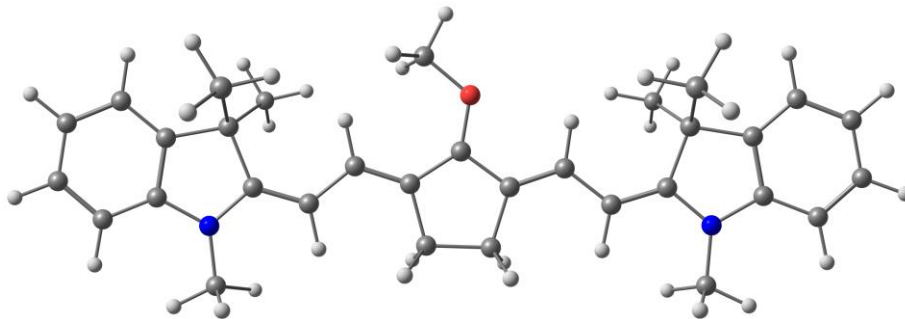
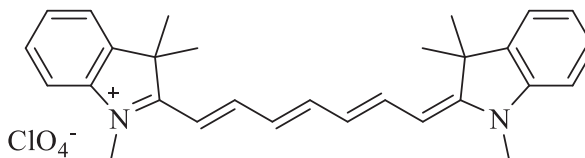


Рис. 4. Розрахована методом DFT-B3LYP просторова будова молекули **21**
Fig. 4 The optimized geometry of molecule **21** calculated by DFT-B3LYP method.

Щоб з'ясувати вплив ди- та триметилевого місткового угруповання на спектральні властивості індополіметинів, спектри поглинання барвників **11** та **23** зіставлено зі спектрами індоотрикарбоціаніну **24**

(табл. 3). Знайдено, що максимуми поглинання для барвників **11** та **24** майже збігаються, на відміну від максимумів індогептаметинціаніну **23**.



24

Треба зауважити, що згідно правила Фестера – Дьюара – Нотта, донорні замісники у непарних положеннях поліметинового ланцюга, на відміну від парних, призводять до батохромного зсуву максимумів поглинання. Отже, відмінність у спектральних характеристиках барвника **23** можна пояснити тим, що для CH_2 -груп п'ятичленного циклу можливою є гіперкон'югація обох атомів водню з поліметиновим хромофо-

ром, що підвищує ефективну електронодонорність цих замісників, а утворення шестичленного циклу у барвника **11** розглядають як замикання цих замісників ще однією метиленою групою, через що їхнє спряження з хромофором зменшується. Окрім того, утворення п'ятичленного циклу призводить до зміни геометрії поліметинового ланцюга.

Таблиця 3

Характеристики довгохвильових смуг поглинання барвників 11, 23 та 24 у розчинниках різної полярності

Table 3.

Absorption data of dyes 11, 23 and 24 in solvents of different polarity.

№	λ^a , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$ л/(моль·см))		$\Delta\lambda^a$, нм ($\Delta\nu^a$, см^{-1})*	
	EtOH	CH_2Cl_2	EtOH	CH_2Cl_2
11	748 (28.2)	760 (38.0)	6 (108)	2 (35)
23	786 (28.3)	798 (37.1)	44 (754)	40 (661)
24	742 (23.2)	758 (30.5)	—	—

* Різниця λ^a , нм та ν

Електронні спектри зареєстровано на спектрофотометрі SHIMADSU UV-3100, спектри ЯМР ^1H зареєстровано на приладах VARIAN VXR-300 (299.94 МГц) та GEMINI 2000 (400 МГц), внутрішній стандарт ТМС. Дані елементного аналізу для синтезованих сполук було отримано в аналітичній лабораторії Інституту органічної хімії НАН України методом експрес-гравіметрії (С, Н), методом спалення за Шонігером (S) та методом Дюма – Прегля (N). Для тонкошарової хроматографії використовували пластини марки Merck Silica Gel 60 F254. Усі розчинники були попередньо висушено та перегнано відповідно до стандартних методик.

2-((E)-2-((E)-2-хлоро-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклогекс-1-ен-1-іл)вініл)-1,3,3-триметил-3H-індол-1-іум тетрафлюороборат (4)

До суміші 2.74 г (0.0105 моль) четвертинної солі (3) та 0.86 г (0.005 моль) біс-альдегіду (2) додали 15 мл ізопропанолу, а потім 0.96 мл (0.7 г, 0.007 моль) ТЕА. Реакційну суміш нагріли до 70°C та додали 1.5 мл (1.62

г, 0.016 моль) As_2O_3 . Масу кип'ятили 7 хвилин. Продукт реакції випав із киплячого розчину після 3 хвилин кип'ятіння. Реакційну суміш залишили за кімнатної температури на 1 годину, а після цього утворений осад відфільтрували, промили ізопропанолом (5x7 мл), діетиловим етером (2x7 мл), холодною водою (3x10 мл), гарячою водою (70 °C, 3x15 мл) та знову холодною водою (3x10 мл). Кристалізували з етанолу з отриманням бажаного продукту (4) з виходом 1.83 г (64%).

^1H ЯМР (DMSO-d_6) δ (м.д.): 1.68 (с, 12H), 1.87 (уш.с, 2H), 2.72 (уш.с, 4H), 3.68 (с, 6H), 6.29 (д, J = 14 Гц, 2H), 7.29 (уш.с, 2H), 7.43 (уш.с, 4H), 7.61 (д, J = 7.6 Гц, 2H), 8.26 (д, J = 14 Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{BClF}_4\text{N}_2$ (570.90): С 67.32, Н 6.36, Cl 6.21; отримано: С 67.20, Н 6.51, Cl 6.18.

1,3,3-триметил-2-((E)-2-((E)-2-(піролідін-1-іл)-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклогекс-1-ен-1-іл)вініл)-3H-індол-1-іум перхлорат (5)

0.74 г (0.0013 моль) отриманого барвника (4) розчинили у 25 мл $\text{CH}_3\text{OH}_{\text{абс}}$ та додали

1.08 мл (0.93 г, 0.013 моль) піролідину. Утворену реакційну суміш кип'ятили 50 хвилин, після чого всі леткі домішки було випарено у вакуумі. Додали 100 мл H_2O , відфільтрували отриманий осад та промили його водою (3x7 мл). Висушили на повітрі та розчинили у 14 мл $CHCl_3$, профільтрували та додали 60 мл гексану, осад затерли сумішшю $CHCl_3$ – гексан (1:10). Осад відфільтрували та промили гексаном. Після цього розчинили його у 10 мл киплячого етанолу та до гарячого розчину додали спиртово-водний розчин 0.77 г $NaClO_4$ (1.5 мл H_2O / 1 мл етанолу) та залишили на ніч. Після цього до реакційної суміші додали 25 мл води. Відфільтрували утворений осад та промили його водою (5x20 мл). Кристалізували з етанолу з отриманням бажаного продукту (5) з виходом 0.4 г (50%).

1H ЯМР ($CDCl_3$) δ (м.д.): 1.66 (с, 12H), 1.80 (уш.с, 2H), 2.10 (уш.с, 4H), 2.61 (уш.с, 4H), 3.24 (с, 6H), 4.22 (уш.с, 4H), 5.28 (д, $J = 12$ Гц, 2H), 6.76 (д, $J = 8.1$ Гц, 3H), 6.97 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.22 (т, $J = 7.2$ Гц, 4H), 7.33 (д, $J = 12.9$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $C_{36}H_{44}ClN_3O_4$ (618.18): C 69.94, H 7.17; отримано: C 70.00, H 7.09.

2-((E)-2-((E)-2-(бензиламіно)-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклогекс-1-ен-1-іл)вініл)-1,3,3-триметил-3H-індол-1-іум тетрафлюороборат (6)

1.48 г (0.0026 моль) отриманого барвника (4) суспендували у 15 мл DMSO та додали до суспензії 0.77 мл (0.75 г, 0.007 моль) бензиламіну. Масу нагрівали протягом 2 годин за 110–120°C. Після цього масу охолодили до кімнатної температури та додали води (70 мл). Утворений осад розтерли, відфільтрували та промили водою (10x25 мл). Далі підсушений осад затерли в циклогексані

(15 мл), відфільтрували та промили циклогексаном (5x25 мл). Висушили за кімнатної температури з отриманням бажаного продукту (6) з виходом 1.4 г (82%).

1H ЯМР ($CDCl_3$) δ (м.д.): 1.47 (с, 12H), 1.85 (уш.с, 2H), 2.50 (уш.с, 4H), 3.39 (с, 6H), 4.94 (д, $J = 5.1$ Гц, 2H), 5.63 (д, $J = 13.2$ Гц, 2H), 6.89 (м, 3H), 7.09 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.26 (м, 5H), 7.39 (уш.с, 4H), 7.62 (д, $J = 13.2$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $C_{39}H_{44}ClN_3O_4$ (654.22): C 71.69, H 6.78, N 6.42; отримано: C 71.15, H 6.70, N 6.35.

2-((E)-2-((E)-2-(диметиламіно)-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклогекс-1-ен-1-іл)вініл)-1,3,3-триметил-3H-індол-1-іум тетрафлюороборат (7)

0.85 г (0.0015 моль) отриманого барвника (4) суспендували у 50 мл CH_3OH , нагріли до кипіння та додали 4.0 г диметиламіну (0.02 моль, 20% спиртовий розчин). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури 1 годину, а наступні 35 хвилин за температури 40–45°C. Далі реакційну суміш випарили у вакуумі, а отриманий осад затерли водою, відфільтрували та висушили за кімнатної температури. Після хроматографічного очищення на Al_2O_3 -90 та SiO_2 -100 із використанням як елюента хлороформу, бажаний продукт (7) було отримано з виходом 0.17 г (19.5%).

1H ЯМР ($CDCl_3$) δ (м.д.): 1.61 (с, 12H), 1.83 (м, 2H), 2.50 (т, $J = 6.3$ Гц, 4H), 3.39 (с, 6H), 3.63 (с, 6H), 5.55 (д, $J = 12.9$ Гц, 2H), 6.89 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.05 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.27 (м, 4H), 7.41 (д, $J = 13.2$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $C_{34}H_{42}BF_4N_3$ (579.51): C 70.46, H 7.30, N 7.25; отримано: C 70.10, H 7.76, N 7.13.

(2E,6E)-2,6-біс(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклогексан-1-он (8)

Суміш 11.5 г (0.044 моль) четвертинної солі (3), 15 мл ДМФА та 4 мл As_2O нагрівали за 130–140 °С при перемішуванні упродовж 2 годин, після чого масу залишили на 16 годин за кімнатної температури. Осад відфільтровували та промили етилацетатом (2x1 мл), висушили за 65 °С. Після цього 0.6 г (0.027 моль) натрію розчинили у 50 мл ізопропанолу при кип'ятінні, після чого додали 8.5 г (0.027 моль) отриманого осаду та порціями прилили 1.14 мл (1.08 г, 0.011 моль) циклогексанону. Перемішували за температури кипіння протягом 5 годин. Охолодили до 20 °С, отриманий осад відфільтровували та промили ізопропанолом (3x10 мл), водою (3x15 мл) та діетиловим етером (5x10 мл) з отриманням бажаного продукту (8) з виходом 1.53 г (30%). Зразок за фізичними характеристиками ідентичний описаному [12].

2-((E)-2-((E)-2-метокси-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден) циклогекс-1-ен-1-іл)вініл)-1,3,3-триметил-3H-індол-1-іум тетрафлюороборат (9)

Суміш з 0.93 г (0.002 моль) отриманого кетоціаніну (8) та 0.93 г (0.005 моль) метилтозилату нагрівали за 130 °С протягом 1 години. Після охолодження до реакційної суміші додали 15 мл діетилового етеру, через 20 хвилин зливши етерний розчин, додали 5 мл етанолу, нагріли до розчинення осаду та додали 0.05 мл (0.036 г, 0.00035 моль) ТЕА та 40 мл діетилового етеру. Через 1 годину перемішування за кімнатної температури етерний розчин знову злили, осад розчинили у 12 мл етанолу, профільтрували від твердих залишків та додали 1 г

(0.0042 моль) бензилтриметиламоній тетрафлюороборату, після чого масу довели до кипіння. Після охолодження до кімнатної температури до розчину додали води (5 мл), через 30 хвилин осад, що випав, відфільтрували. Промили сумішшю етанол – вода (12:5) (3x1 мл), водою (5x5 мл), діетиловим етером (3x15 мл). Кристалізували з етанолу з отриманням бажаного продукту (9) з виходом 0.38 г (34%).

^1H ЯМР (DMSO-d_6) δ (м.д.): 1.66 (с, 12H), 1.81 (уш.с, 2H), 2.59 (т, $J = 5.4$ Гц, 4H), 3.63 (с, 6H), 3.95 (с, 3H), 6.14 (д, $J = 14.4$ Гц, 2H), 7.27 (т, $J = 6.9$ Гц, 2H), 7.39 (м, 4H), 7.59 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 8.00 (д, $J = 14.4$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$ (566.47): С 69.96, Н 6.94, N 4.94; отримано: С 69.64, Н 6.76, N 4.85.

1,3,3-триметил-2-((E)-2-((E)-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден) циклогекс-1-ен-1-іл)вініл)-3H-індол-1-іум тетрафлюороборат (11)

Суміш з 0.26 г (0.001 моль) четвертинної солі індолінію (3), 0.16 г (0.0005 моль) імінієвої солі (10) та 0.08 г (0.001 моль) безводного ацетату натрію кип'ятили у 5 мл абсолютного етанолу упродовж 5 хвилин. Утворений осад відфільтрували через 4 години та кристалізували з етанолу з отриманням бажаного продукту (11) з виходом 0.23 г (42%).

^1H ЯМР (DMSO-d_6) δ (м.д.): 1.66 (с, 12H), 1.82 (уш.с, 2H), 3.33 (уш.с, 4H), 3.61 (с, 6H), 6.14 (д, $J = 14.4$ Гц, 2H), 7.22 (т, $J = 8.7$ Гц, 2H), 7.37 (м, 4H), 7.58 (д, $J = 6.9$ Гц, 2H), 7.68 (с, 1H), 7.69 (д, $J = 13.9$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{N}_2$ (536.47): С 71.58, Н 6.89; отримано: С 71.40, Н 6.58.

2E,5E)-2,5-біс(2-((E)-1-бутил-3,3-диметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклопентан-1-он (15)

Метод отримання кетоціаніну (15) є аналогічним методу отримання кетоціаніну (8) з використанням четвертинної солі індолінію (12) та циклопентанону. Бажаний продукт (15) було отримано з виходом 1.5 г (26%). Зразок за фізичними характеристиками ідентичний описаному [12].

1-бутил-2-((E)-2-((E)-3-(2-((E)-1-бутил-3,3-диметиліндолін-2-іліден)етиліден)-2-хлороциклопент-1-ен-1-іл)вініл)-3,3-диметил-3H-індол-1-іум перхлорат (16)

1.23 г (0.0023 моль) кетоціаніну (15) розчинили у 5 мл 1,2-дихлоретану, після чого при перемішуванні додали 0.275 мл (0.459 г, 0.003 моль) POCl_3 . Кип'ятили 1 годину, охолодили до 20 °C та випарили у вакуумі всі леткі домішки, після чого до залишку додали води (25 мл). Утворений осад відфільтрували, промили водою (5x7 мл) та діетиловим етером (5x5 мл). Далі осад розчинили у 5 мл CH_3OH при нагріванні та додали розчин 0.5 г (0.004 моль) NaClO_4 у воді (1 мл). Реакційну суміш залишили на 16 годин за кімнатної температури. Утворений осад відфільтрували, промили метанолом (3x5 мл) та діетиловим етером (5x5 мл). Кристалізували з ізопропанолу з отриманням бажаного продукту (16) з виходом 1 г (78%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ (м.д.): δ 1.02 (т, J = 6.9 Гц, 6H), 1.49 (м, 4H), 1.72 (с, 12H), 1.83 (уш.с, 4H), 3.01 (уш.с, 4H), 4.14 (т, J = 6.6 Гц, 4H), 6.06 (д, J = 14.1 Гц, 2H), 7.14 (д, J = 7.8 Гц, 2H), 7.23 (д, J = 7.5 Гц, 2H), 7.39 (т, J = 7.5 Гц, 4H), 7.83 (д, J = 13.8 Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (653.67): C 67.98, H 7.09, Cl 10.85; отримано: C 67.30, H 7.28, Cl 10.62.

1-бутил-2-((E)-2-((E)-3-(2-((E)-1-бутил-3,3-диметиліндолін-2-іліден)етиліден)-2-(піролідін-1-іл)циклопент-1-ен-1-іл)вініл)-3,3-диметил-3H-індол-1-іум перхлорат (17)

0.98 г (0.0015 моль) отриманого барвника (16) розчинили у 15 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс}}$, додали 1.14 мл (1.06 г, 0.015 моль) піролідину та нагрівали за температури 55 °C протягом 6 годин, після чого реакційну суміш залишили на 16 годин за кімнатної температури. Утворений осад відфільтрували, промили холодним $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс}}$ (2x5 мл) та діетиловим етером (5x5 мл). Кристалізували з етанолу з отриманням бажаного продукту (17) з виходом 0.46 г (46%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ (м.д.): 1.02 (т, J = 7.2 Гц, 6H), 1.46 (м, 4H), 1.65 (с, 12H), 1.75 (м, 4H), 2.24 (уш.с, 4H), 2.78 (с, 4H), 3.79 (т, J = 7.6 Гц, 2H), 4.13 (уш.с, 4H), 5.47 (д, J = 12.4 Гц, 2H), 6.84 (д, J = 8.0 Гц, 2H), 7.05 (т, J = 7.6 Гц, 2H), 7.26 (м, 4H), 7.83 (д, J = 12.4 Гц, 2H). Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{41}\text{H}_{54}\text{ClN}_3\text{O}_4$ (688.32): C 71.54, H 7.91, N 6.11; отримано: C 71.93, H 7.70, N 5.88.

1-бутил-2-((E)-2-((E)-3-(2-((E)-1-бутил-3,3-диметиліндолін-2-іліден)етиліден)-2-(диметиламіно)циклопент-1-ен-1-іл)вініл)-3,3-диметил-3H-індол-1-іум перхлорат (18)

0.98 г (0.0015 моль) отриманого барвника (16) у 50 мл метанолу нагріли до кипіння та додали 0.7 г диметиламіну (0.135 г, 0.003 моль, 35% розчин у спирті). Перемішували упродовж 2 хвилин. Залишили на 30 хвилин за кімнатної температури, після чого знову нагріли до кипіння. Залишили за 20 °C на 16 годин, після чого реакційну суміш випарили у вакуумі. Хроматографували на SiO_2 -100, використовуючи як елюент суміш

$\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (9:1) з отриманням бажаного продукту (**18**) з виходом 0.47 г (48%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ (м.д.): 1.04 (т, $J = 7.5$ Гц, 6H), 1.50 (м, 4H), 1.66 (с, 12H), 1.78 (м, 4H), 2.74 (с, 4H), 3.70 (с, 6H), 3.85 (т, $J = 7.5$ Гц, 4H), 5.54 (д, $J = 12.9$ Гц, 2H), 6.90 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.10 (т, $J = 6.6$ Гц, 2H), 7.29 (м, 4H), 7.82 (д, $J = 13.2$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{ClN}_3\text{O}_4$ (662.29): С 70.72, Н 7.91, N 6.34; отримано: С 70.56, Н 8.29, N 6.51.

2-((E)-2-((E)-2-(біс(піридин-2-ілметил)аміно)-3-(2-((E)-1-бутил-3,3-диметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклопент-1-ен-1-іл)вініл)-1-бутил-3,3-диметил-3H-індол-1-іум тетрафлуороборат (19)

0.98 г (0.0015) отриманого барвника (**16**) розчинили у 7 мл піридину, додали 0.41 мл (0.3 г, 0.003 моль) ТЕА та 0.325 мл (0.358 г, 0.0018 моль) ді-(2-піколіл)аміну. Реакційну суміш нагріли та кип'ятили протягом 10 хвилин, після чого залишили на 16 годин за кімнатної температури. Утворений осад відфільтрували, промили холодним ізопропанолом (3x5 мл), водою (4x10 мл) та діетиловим етером (3x5 мл). Далі осад розчинили при нагріванні у 5 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс.}}$ та до гарячого розчину додали гарячий розчин 1 г (0.0045 моль) бензилтриметиламоній тетрафлуороборату у 10 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс.}}$ та реакційну суміш залишили на 16 годин за кімнатної температури. Утворений осад відфільтрували, промили холодним $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс.}}$ (3x2 мл), водою (3x15 мл) та діетиловим етером (3x5 мл). Кристалізували з метанолу з отриманням бажаного продукту (**19**) з виходом 0.4 г (35%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ (м.д.): 0.99 (т, $J = 7.2$ Гц, 6H), 1.23 (с, 12H), 1.44 (м, 4H), 1.74 (м, 4H), 2.85 (с, 4H), 3.86 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H), 5.02

(с, 4H), 5.66 (д, $J = 13.2$ Гц, 2H), 6.89 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.06 (т, $J = 6.8$ Гц, 2H), 7.17 (м, 2H), 7.33 (м, 6H), 7.82 (м, 4H), 8.67 (д, $J = 4.0$ Гц, 2H). Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{BF}_4\text{N}_5$ (803.80): С 73.21, Н 7.27, N 8.71; отримано: С 72.96, Н 7.20, N 8.51.

(2E,5E)-2,5-біс(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклопентан-1-он (20)

Метод отримання кетоціаніну (**8.20**) є аналогічним методу отримання кетоціаніну (**8.8**) з використанням четвертинної солі індолінію (**8.3**) та циклопентанону. Бажаний продукт (**8.20**) було отримано з виходом 1.5 г (26%). Зразок за фізичними характеристиками ідентичний описаному [12].

2-((E)-2-((E)-2-метокси-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклопент-1-ен-1-іл)вініл)-1,3,3-триметил-3H-індол-1-іум тетрафлуороборат (21)

1 г (0.0022 моль) отриманого кетоціаніну (**20**) розчинили у 35 мл CHCl_3 , додали 10 мл диметилсульфату та кип'ятили реакційну суміш протягом 2.5 годин. Після цього розчин частково випарили у вакуумі, охолодили та вилили у суміш 35 мл діетилового етеру та 35 мл метилтретбутилового етеру, залишивши на 16 годин за кімнатної температури. Утворений осад відфільтрували, промили діетиловим етером (7x7 мл). Далі осад розчинили при нагріванні у 15 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс.}}$ та додали до нього гарячий розчин 1.65 г (0.007 моль) бензилтриметиламоній тетрафлуороборату у 15 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс.}}$. Утворену реакційну суміш залишили за кімнатної температури на 16 год. Утворений осад відфільтрували, промили холодним $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{абс.}}$ (3x2 мл), водою (3x15 мл) та діетиловим етером (3x5 мл) з отриманням бажаного продукту (**21**) із виходом 0.65 г (45%).

^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$) δ (м.д.): 1.61 (с, 12H), 2.78 (с, 4H), 3.57 (с, 6H), 4.37 (с, 3H), 5.84 (д, $J = 14.0$ Гц, 2H), 7.19 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.36 (м, 4H), 7.54 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.87 (д, $J = 14.0$ Гц, 2H). Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$ (552.45): С 69.56, Н 6.75, N 5.07; отримано: С 69.05, Н 7.12, N 4.80.

1,3,3-триметил-2-((E)-2-((E)-3-(2-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)циклопент-1-ен-1-іл)вініл)-3H-індол-1-іум тетрафлюороборат (23)

0.825 г (0.00315 моль) четвертинної солі (3) та 0.42 г (0.0015 моль) імінієвої солі (22) розчинили при нагріванні у 8 мл ізопропанолу. Після чого додали 0.58 мл (0.42 г, 0.0042 моль) TEA та частинами додали 2.5 мл As_2O_3 . Реакційну суміш кип'ятили 10 хвилин та залишили на 16 годин за кімнатної температури. Далі її вилили у суміш 50 мл діетилового етеру та 25 мл води. Утворений осад відфільтрували, промили водою (5x10 мл) та діетиловим етером (7x5 мл). Кристалізували з етанолу з отриманням бажаного продукту (23) з виходом 0.3 г (38%).

^1H ЯМР (CDCl_3) δ (м.д.): 1.67 (с, 12H), 2.91 (с, 4H), 3.60 (с, 6H), 5.88 (д, $J = 12.8$ Гц, 2H), 7.09 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.19 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.35 (м, 5H), 7.72 (д, $J = 12.0$ Гц, 2H); Елементний аналіз розраховано (%) для $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{N}_2$ (522.42): С 71.26, Н 6.75; отримано: С 70.83, Н 6.69.

ВИСНОВКИ. У підсумку нами розроблено методи синтезу індотрикарбоціанінів із ди- та триметиленовими містковими

угрупкуваннями в γ, γ' -положеннях поліметинового ланцюга та електронодонорними замісниками різної будови в мезо-положенні. Продемонстровано, що введення електронодонорних замісників у мезо-положення індотрикарбоціанінів, як і наявність ди- або триметиленової місткової групи, дозволяє цілеспрямовано змінювати положення максимумів поглинання цих барвників, у деяких випадках зміщуючи їх гіпсохромно на понад 200 нм. Винайдено, що метокси-група в індогептаметинціаніні з триметиленовим містковим угрупкуванням **9** у спектрах поглинання поводить себе всупереч згаданому правилу Фестера – Дьюара – Нотта. Вона не гіпсохромно, а батохромно зміщує смугу поглинання барвника порівняно з іншими донорними замісниками. На підставі неемпіричних квантово-хімічних розрахунків показано, що такий ефект досягається за рахунок виходу метокси-групи з площини молекули, завдяки чому її спряження з хромофором послаблюється. У цьому випадку її виведено з площини молекули настільки, що атом кисню впливає на забарвлення переважно не мезомерним, а негативним індуктивним ефектом. Отримані індогептаметинціанінові барвники мають характерну, яскраво виражену негативну сольватохромію.



Роботу виконано в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (постанова Президії НАН України від 07.12.2016 № 261).

SYNTHESIS AND ABSORPTION SPECTRA OF INDOTRICARBOCYANINE DYES WITH ELECTRON-DONATING GROUPS IN THE MESO-POSITION OF THE POLYMETHINE CHAIN**I.P. Sharanov*, Y.L. Slominskii***Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine,
5, Akademika Kukharia str., 02660, Kyiv,
Ukraine***e-mail: illyasharanov@gmail.com*

Recently, a large number of studies have been dedicated to chemistry and physical studies of polymethine dyes, especially to the functionalized symmetrical heptamethinecyanines based on the indole derivatives. Due to their unique and versatile spectral properties, which lie in the near infrared region (NIR), *meso*-substituted indotricarbocyanine dyes are widely used in various physical and biological fields. In the present work, we have developed methods of synthesis of a series of indotricarbocyanine dyes with di- and trimethylene bridging groups in the γ, γ' -positions and donor substituents in the *meso*-position of the polymethine chromophore and studied their effects on the spectral properties of the dyes. The obtained data indicated that the change of the substituent in the *meso*-position of the chromophore and the presence of a polymethylene bridging groups allow to vary significantly the absorption maxima of the synthesized indoheptamethinecyanine dyes without altering the length of the polymethine chain. It was shown that the electron-donating nitrogen-containing substituents lead, according to the Forster-Dewar-Knott rule, to a hypsochromic shifts of the absorption maxima. However,

it was found that the methoxy group in the *meso*-position of the polymethine chromophore in some cases exhibited unexpected "acceptor" properties due to a certain steric hindrance, resulting in a red shift of the absorption band, in contrast to the other donor substituents. Additionally, the effects of the insertion of di- and trimethylene bridging groups to the polymethine chain of the cyanine dyes on their spectral properties were studied. The synthesized *meso*-substituted indotricarbocyanines demonstrated significant solvatochromism and spectral properties that lie in the red and near-infrared regions.

Key words: cyanine dyes, indoheptamethinecyanines, polymethine chromophore, donor substituents, bridging groups.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gorka A., Nani R., Schnermann M. Cyanine polyene reactivity: scope and biomedical applications. *Org. Biomol. Chem.*, 2015. **13** (28). P. 7584–7598. doi: 10.1039/c5o600788g.
2. Zhang D., Zou J., Chen W., Yiu S., Tse M., Luo J., Jen A. Efficient, stable, and scalable push-pull heptamethines for electro-optics. *Chem. Mater.*, 2022. **34** (8). P. 3683–3693. doi: 10.1021/acs.chemmater.1c04339.
3. Bricks J. L., Kachkovskii A. D., Slominskii Y. L., Gerasov A. O., Popov S. V. Molecular design of near infrared polymethine dyes: a review. *Dyes Pigm.*, 2015. **121**. P. 238–255. doi: 10.1016/j.dyepig.2015.05.016.
4. Voiciuk V., Redekas K., Derevyanko N., Kulinich A., Barkauskas M., Vengris M., Sirutkaitis V., Ishchenko A. Study of photophysical properties of a series of polymethine dyes by femtosecond laser photolysis. *Dyes Pigm.*, 2014. **109**. P. 120–126. doi: 10.1016/j.dyepig.2014.05.012.
5. Ishchenko A. A. Photonics and molecular design of dye-doped polymers for modern light-sensitive materials. *Pure Appl. Chem.*, 2008. **80** (7). P. 1525–1538.

- doi: 10.1351/pac200880071525.
- Exner R. M., Cortezon-Tamarit F., Pascu S. I. Explorations into the effect of meso-substituents in tricarbocyanine dyes: a path to diverse biomolecular probes and materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021. **60** (12). P. 6230–6241. doi: 10.1002/anie.202008075
 - Shi Ch., Wu J., Pan D. Review on near-infrared heptamethine cyanine dyes as theranostic agents for tumor imaging, targeting, and photodynamic therapy. *J Biomed Opt.*, 2016. **21** (5). P. 05091-I-05091-II. doi: 10.1117/1.JBO.21.5.050901.
 - Qian, G. and Wang Z.Y. Near-Infrared Organic Compounds and Emerging Applications. *Chem. Asian J.*, 2010. **5**. P. 1006–1029. doi: 10.1002/asia.200900596.
 - Górecki T., Patonay G., Strekowski L., Chin R., Salazar N. Synthesis of novel near-infrared cyanine dyes for metal ion determination. *J. Heterocycl. Chem.*, 1996. **33** (6). P. 1871–1876. doi: 10.1002/jhet.5570330652.
 - Strekowski L., Lipowska M., Patonay G. Substitution reactions of a nucleofugal group in heptamethine cyanine dyes. Synthesis of an isothiocyanato derivative for labeling of proteins with a near-infrared chromophore. *J. Org. Chem.*, 1992. **57** (17). P. 4578–4580. doi: 10.1021/jo00043a009.
 - Ильченко А. Я. Основы теории цветности органических красителей. К.: *Наук. думка*, 2012. **6**. P. 119–126.
 - Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д. Конденсация диметингемидицианинов с кетонами. *Хим. гетероцикл. соед.*, 1974. **5**. P. 711–712.
 - a review. *Dyes Pigm.*, 2015. **121**: 238–255. doi: 10.1016/j.dyepig.2015.05.016.
 - Voiciuk V., Redeckas K., Derevyanko N., Kulinich A., Barkauskas M., Vengris M., Sirutkaitis V., Ishchenko A. Study of photophysical properties of a series of polymethine dyes by femtosecond laser photolysis. *Dyes Pigm.* 2014. **109**: 120–126. doi: 10.1016/j.dyepig.2014.05.012.
 - Ishchenko A. A. Photonics and molecular design of dye-doped polymers for modern light-sensitive materials. *Pure Appl. Chem.* 2008. **80** (7): 1525–1538. doi: 10.1351/pac200880071525.
 - Exner R. M., Cortezon-Tamarit F., Pascu S. I. Explorations into the effect of meso-substituents in tricarbocyanine dyes: a path to diverse biomolecular probes and materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. **60** (12): 6230–6241. doi: 10.1002/anie.202008075
 - Shi Ch., Wu J., Pan D. Review on near-infrared heptamethine cyanine dyes as theranostic agents for tumor imaging, targeting, and photodynamic therapy. *J Biomed Opt.* 2016. **21** (5): 05091-I-05091-II. doi: 10.1117/1.JBO.21.5.050901.
 - Qian, G. and Wang Z.Y. Near-Infrared Organic Compounds and Emerging Applications. *Chem. Asian J.* 2010. **5**: 1006–1029. doi: 10.1002/asia.200900596.
 - Górecki T., Patonay G., Strekowski L., Chin R., Salazar N. Synthesis of novel near-infrared cyanine dyes for metal ion determination. *J. Heterocycl. Chem.* 1996. **33** (6): 1871–1876. doi: 10.1002/jhet.5570330652.
 - Strekowski L., Lipowska M., Patonay G. Substitution reactions of a nucleofugal group in heptamethine cyanine dyes. Synthesis of an isothiocyanato derivative for labeling of proteins with a near-infrared chromophore. *J. Org. Chem.* 1992. **57** (17): 4578–4580. doi: 10.1021/jo00043a009.
 - Ilchenko A. Y. Fundamentals of the theory of chromaticity of organic dyes. *Nauk. dum.*, Kyiv. 2012. **6**: 119–126.
 - Slominskii Y. L., Radchenko I. D. Condensation of dimethinehemicyanines with ketones. *Chem. heterocycl.* 1974. **5**: 711–712.

REFERENCES

Стаття надійшла 21.02.2023.