

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 89 / Vol. 89

2023

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

О. К. Трунова, Н. В. Русакова

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ Nd(III) З ЕТИЛЕНДІАМІН-N,N'-ДИАНТАРНОЮ ТА N,N-БІС(ФОСФОНОМЕТИЛ)-2-АМІНОПРОПІОНОВОЮ КИСЛОТАМИ. 55

Т. О. Плутенко, О. П. Федорчук, О. І. В'юнов, О. З. Янчевський, П.В. Торчинюк

ТИТАНАТ ЛАНТАНУ-ЛІТІЮ, ЛЕГОВАНИЙ АЛЮМІНІЄМ, ЩО ХАРАКТЕРИЗУЄТЬСЯ ВИСОКОЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЮ КОНСТАНТОЮ 71

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

С. В. Кулешов, І. А. Новоселова, О. В. Медвежинська

КАТАЛІЗАТОРИ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА ОСНОВІ СПОЛУК ВОЛЬФРАМУ ТА ВУГЛЕЦЮ 79

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

С. А. Варениченко, К. В. Янова, О. К. Фарат, В. І. Марков

IN SILICO ПРОГНОЗУВАННЯ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ БРОМПОХІДНИХ ГІДРОАКРИДИНІВ 97

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

O.K. Trunova, N.V. Rusakova

LUMINESCENT PROPERTIES OF Nd(III) COMPLEXES WITH ETHYLENE-DIAMINE-N,N'-DISUCCINIC AND N,N-BIS(PHOSPHONOMETHYL)-2-AMINOPROPIONIC ACIDS. 55

T.O. Plutenko, O.P. Fedorchuk, O.I. V'yunov, O.Z. Yanchevskii, P.V. Torchyniuk

Al-DOPED LANTHANUM-LITHIUM TITANATE WITH HIGH DIELECTRIC CONSTANT. 71

PHISICAL CHEMISTRY

S.V. Kuleshov, I.A. Novoselova, O.V. Medvezhynska

ELECTROLYTIC CATALYSTS BASED ON TUNGSTEN AND CARBON COMPOUNDS FOR THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION. 79

ORGANIC CHEMISTRY

S.A. Varenichenko, O.K. Farat, K. V. Yanova, V. I. Markov

IN SILICO PREDICTION OF BIOLOGICAL ACTIVITY OF BROMO DERIVATIVES OF HYDROACRIDINES. 97

LUMINESCENT PROPERTIES OF Nd(III) COMPLEXES WITH ETHYLENEDIAMINE-N,N'-DISUCCINIC AND N,N-BIS(PHOSPHONOMETHYL)-2-AMINOPROPIONIC ACIDS.

O.K. Trunova¹, N.V. Rusakova²

¹V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin ave., 03142 Kyiv, Ukraine;

²O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 86 Lustdorf road, 65000 Odessa, Ukraine

*e-mail: trelkon@gmail.com

An analysis of the fluorescent characteristics of ethylenediamine-N,N'-disuccinic and N,N-bis(phosphonomethyl)-2-aminopropionic acids was carried out depending on the pH of the solutions. It was established that the change in fluorescence intensity and lifetime is associated with the formation of variously protonated forms of acids in which stable H-cycles are formed with the participation of hydrogen bonds. The energies of the singlet and triplet levels of the ligands were experimentally determined, the values of which are higher than the energy of the radiative level of the Nd(III) ion, which indicates the possibility of intramolecular transfer of the excitation energy to the resonance level of the lanthanide ion. It was established that both homo- and heteronuclear complexes of Nd(III) exhibit 4f-luminescence in the near-IR region. It was found that for phosphorus-containing complexes there is an increase in luminescence intensity and relative quantum yields in comparison with aminocarboxylate analogs. In heterometallic complexes based on aminopolycarboxylic acids, the intramolecular transfer of energy from the excited level of Co(II) to the resonance level of the f-metal leads to sensitization of the 4f-luminescence of the neodymium ion.

Key words: complexes, neodymium, aminopolycarboxylic acids, aminocarboxyphosphonates, synthesis, luminescence.

INTRODUCTION. The synthesis and research of complex compounds with ligands that have several donor centers are of increased interest due to the possibility of using them as primary molecular blocks to create more complex polynuclear systems with a given structure and predicted properties. The stabi-

ty and solubility of the complex, as well as the efficiency of 4f-luminescence, depend on the selected ligand. Effective energy transfer from the triplet level of the ligand to the resonance level of the lanthanide ion is a necessary condition for realizing 4f-luminescence in lanthanide compounds. Moreover, the effectiveness

of this process and the luminescence yield will be influenced by such factors as the energy of the triplet level of the ligand, the structure of the ligand (the presence of electron-donating and electron-accepting substituents and their mutual location in the ligand molecule), quenching mechanisms, etc. In addition, for selective binding to various metal ions, ligands must have a heterodentate nature and an unsaturated character [1, 2]. These requirements are met by polydentate acyclic ligands, such as aminopolycarboxylic (APC) or aminocarboxyphosphonic (ACPh) acids, which form highly stable metal complexes with lanthanide ions [3–8]. Complexes of lanthanides with APC or ACPh that exhibit luminescence in the IR region (Nd, Pr, Er, Yb) can be used as precursors for luminescent diagnostics, for fluorescent immunoassays, for creating amplifiers in laser systems, etc. [9–13]. In the latter case, factors such as the minimal background signal of bio-objects (high in measurements in the visible region), the possibility of luminescence excitation in a wide range, including non-rigid irradiation with visible light, determine the prospects for the practical use of these compounds.

Work on the enhancement of IR luminescence of Ln(III) ions is mainly divided into two directions: targeted selection of ligands in complexes with which 4*f*-luminescence is realized and synthesis of heteronuclear, in particular, d-f-metal complexes. In the latter, 3-d metal complexes can be used as energy transfer "antennas" for the sensitization of the 4*f*-luminescence of Ln(III) ions, as well as "energy gaps" between the triplet level of the ligand and the emission level of the lanthanide ion, thus facilitating the sensitization of its luminescence, especially in the near-IR region. This is due to the fact that the absorption bands ($L \rightarrow L^*$ or

$L \rightarrow M$) of transition metal complexes lie in the near-ultraviolet, visible, or near long-wavelength region, compared to the $\pi \rightarrow \pi^*$ absorption bands of common ligands [14–16].

The studies of the spectral-luminescent properties of aminopolycarboxylate complexes of lanthanides (both mono- and heterometallic) cover mainly compounds with the most common APC: EDTA and DTPA [17–23]. There are almost no studies of the luminescent properties of Ln(III) complexes with ethylenediaminedi-succinic acid (H_4EDDS), although it is known that heterometallic neodymium complexes can be used as drugs for cancer diseases, immunodeficiency, and blood diseases [24, 25]. In [5], new heterometallic complexes of neodymium and zinc with ethylenediaminedisuccinic acid were synthesized for the first time. It was shown that the monometallic complex of zinc, which is less stable than the corresponding neodymium complex, acts as a "building block" for obtaining a heterobinuclear compound by the exocoordination of additional metal ions. It was found that in the heterometallic complex, the Nd^{3+} ion is bound to the oxygen atoms of two α -carboxyl groups and one β -carboxyl group and to the nitrogen atom of the ligand, and the coordination sphere of the Zn^{2+} ion is formed by the oxygen atoms of the β -carboxyl group of the EDDS molecule, which performs the bridging function, and water molecules. It was shown that both homonuclear and heteronuclear complexes exhibit 4*f*-luminescence of neodymium ions, but the intensity and quantum yield of luminescence in the heterometallic system decreases due to the overlap of the luminescence spectra of the zinc-containing fragment with the absorption bands of Nd(III) ions.

To date, in the literature, only a small number of works are devoted to complexes of lanthanides with aminocarboxyphosphonic acids, their structural features and physicochemical properties [26–31], and there is limited information on the luminescent properties of the compounds. The work [26] describes the synthesis of complexes of lanthanides with phosphonomethylglycine (NPMG) of the general formula $\text{LnC}_3\text{H}_5\text{NO}_5\text{P}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln(III)} = \text{La, Ce, Nd, Er; } n = 1; 1.5; 2$). It was established that the lanthanide ion coordinates NPMG through the oxygen atoms of the carboxyl and phosphonium groups and the nitrogen atom. The stability constants of phosphonomethylglycinate complexes of Pr(III), Nd(III), and Ga(III) were determined in [27, 28]. However, in none of the cited works, data on the spectral-luminescent characteristics of synthesized compounds were obtained.

Using N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid (H_4PMIDA), the authors of [29–31] obtained a number of isostructural chiral lanthanoid carboxylate-phosphonates $\text{Ln(HPMIDA)(H}_2\text{O)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln(III)} = \text{Gd, Tb, Dy, Y, Er, Yb, Lu}$). It was established that the Ln(III) ion has an 8-coordinate environment and chelates one HPMIDA anion in a tetradentate manner (1N+3O) and two other HPMIDA anions through one carboxylate and one phosphonate oxygen atom. The lanthanide coordination sphere is complemented by two aqua ligands. Luminescence studies of the synthesized compounds showed that the terbium complex exhibits four very strong characteristic emission bands $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=6;5;4;3$) at 490 nm, 547 nm, 582 nm, and 622 nm, respectively. The lifetime of Tb ($^5\text{D}_4$) for $\lambda_{\text{ex,em}} = 380, 488$ nm is about 1 ms. In the spectra of the Er complex, there is only a very broad emission band in the visible region

at 406 nm. The authors explain the absence of emission bands in the near IR region for the Er(III) compound by the effect of quenching of the luminescent state by high-frequency oscillating water molecules.

The study of Ln(III) (Pr, Nd, Gd, Ho, Er) complexes with phosphonomethylaminosuccinic acid showed that f-metals coordinate to the ligand through a nitrogen atom and three oxygen atoms of the phosphonic group and α - and β -carboxyl groups with the formation of complexes of the composition 1:1 for Pr(III) and Er(III) and dimers for Nd(III) and Gd(III). It has been established that molecular fluorescence is observed for phosphonomethylaminosuccinic acid in a wide pH range. Nd(III) complexes exhibit 4f-luminescence in solid form and in solution in the near IR region [4].

The survey of scientific literature shows that the synthesis of new aminopolycarboxylates and aminocarboxyphosphonates of lanthanides remains in the circle of interests of modern coordination chemistry, since these compounds can exhibit useful luminescent properties both in the visible and in the near IR region.

EXPERIMENT AND RESULTS DISCUSSION. The synthesis of monometallic complexes was carried out by the interaction of aqueous solutions of neodymium nitrate $\text{Nd(NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with aqueous solutions of complexons at a molar ratio of reagents of 1:1 at pH ~6 and a temperature of 50°C. After cooling the reaction mixture, the formed complexes were precipitated with absolute ethyl alcohol, filtered off and washed with ethanol to remove inorganic impurities.

Ethylenediaminedisuccinic acid was obtained by the condensation reaction of maleic acid with ethylenediamine [32].

The synthesis of N,N-bis(phosphonomethyl)-2-aminopropionic acid (H_5PMAP) (Fig. 1) was carried out in a three-component system

using phosphorous acid (hydrophosphoryl component), paraformaldehyde (ketone component) and β -alanine (amine component):

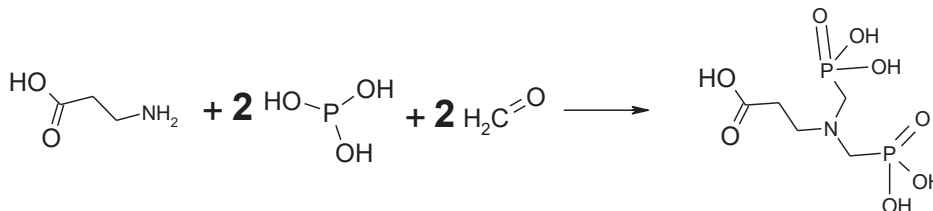


Fig. 1 - Synthesis scheme of N,N-bis(phosphonomethyl)-2-aminopropionic acid.

Synthesis method of N,N-bis(phosphonomethyl)-2-aminopropionic acid. A mixture of 12.07 g (147 mmol) of phosphorous acid and 9.91 g (74.46 mmol) was dissolved in 40 ml of 1:1 hydrochloric acid. A two-fold excess of paraformaldehyde was added in small portions to the resulting solution heated to 100 °C, adding the next portion after dissolving the sediment of the previous one. After that, the reaction mixture was heated for 8–16 hours, controlling the course of the reaction according to the data of ^{31}P NMR spectroscopy until the doublet signal of phosphorous acid ($^1J_{PH}=670$ Hz) completely disappeared. After that, the reaction mixture was heated for another 2 hours and evaporated in vacuo to a thick glue-like consistency. The light viscous oil was additionally evaporated three times under vacuum with isopropanol to remove residual water. A white fine-crystalline precipitate of the target product (H_5PMAP) was formed during long-term grinding of the crushed glassy mass with methanol, it was quickly filtered off, washed twice with methanol, diethyl ester and dried in a vacuum. The product yield of N,N-bis(phosphonomethyl)-2-aminopropionic acid is 9.08 g (28.29 mmol, 38%).

The purity of the final product was determined by elemental analysis and the ^{31}P NMR

method. The content of C, H, N was determined on a CHN analyzer Perkin Elmer - 2400. The content of phosphorus was determined by the method of gravimetry. H_5PMAP : $C_4H_{11}NO_8P_2$ ($M=263$). Anal. calc.(%): C, 18.26; H, 4.14; N, 5.37; P, 23.64. Found (%): C, 18.25; H, 4.18; N, 5.32; P, 23.57. ^{31}P NMR (D_2O ; δ , ppm): 10.360, t, $^2J_{HP}=12,4$ Hz. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1737 [$\nu(COOH)$]; 1635 [$\nu_{as}(COO^-)$]; 1465 [$\nu_s(COO^-)$]; 1166 [$\nu_{as}(PO_3)$]; 1009 [$\nu_s(P=O)$]; 943 [$\nu_{as}(POH)$]; 3007–2926 [$\nu(CH)$]; 3434 [$\nu(H_2O)$].

The synthesis of the heterometallic complexes NdCoEDDS and NdCoEDTA was carried out by the block method by the interaction of monoprotonated ethylenediaminedisuccinate complex of Co(II) with neodymium nitrate [8].

The excitation, fluorescence, and 4f-luminescence spectra were recorded on a Fluorolog FL 3–22 spectrofluorimeter (Horiba Jobin Yvon, Xe-450 W ozone-free lamp), equipped with an R928P photoelectric power supply unit (Hamamatsu, Japan) for the visible spectral region and cooled to 77 K (Optical Systems Inc., USA) for the IR region.

In aqueous solutions, depending on the pH, ethylenediaminedisuccinic acid exists in several stable anionic forms, which are characterized by the formation of chelate cycles with the

participation of a proton due to cross hydrogen bonds [33, 34]. At the same time, the presence of intra- and intermolecular hydrogen bonds will affect the fluorescent properties of complexons, since it is known that fluorescence spectra are sensitive to the influence of the latter. From this point of view, it was interesting to study the fluorescence of H_4EDDS at different pH values. Figure 2 shows fluorescence spectra of ethylenediaminedisuccinic acid at different pH values of the solution. At 77 K, the fluorescence spectrum of ethylenediaminedisuccinic acid solutions in the pH range 1–2 (Fig. 2 a, curve 1) is a broad unstructured band with a maximum at 443.6 nm, (integral intensity (I_{fl}) is $97 \cdot 10^6$ a.u.). At these pH values, the emission spectrum of the acid is blurred, which can be attributed to the formation of a network of hydrogen bonds between the molecules of the ligand and the solvent.

The fluorescence lifetime at pH 0.55 is 5.8 ns (Table 1) and has a monoexponential character, which may indicate the predominant existence of betaine cations (H_6L)²⁺ and (H_5L)⁺ in the solution. When carboxyl groups are ionized in the pH range 2–5 (Fig. 2, curve 2), in which H_4L , (H_3L)¹⁻ and (H_2L)²⁻ particles are formed, the fluorescence intensity decreases

slightly, and the fluorescence maximum bathochromically shifts by 5–8 nm. The lifetimes fluorescence were determined (τ_{fl} (pH 2.2) = 5.6 ns and 2.4 ns; τ_{fl} (pH 4.1) = 6.4 ns and 3.1 ns), the decay curves of which have a multiexponential character and indicate the existence of several forms in the solution.

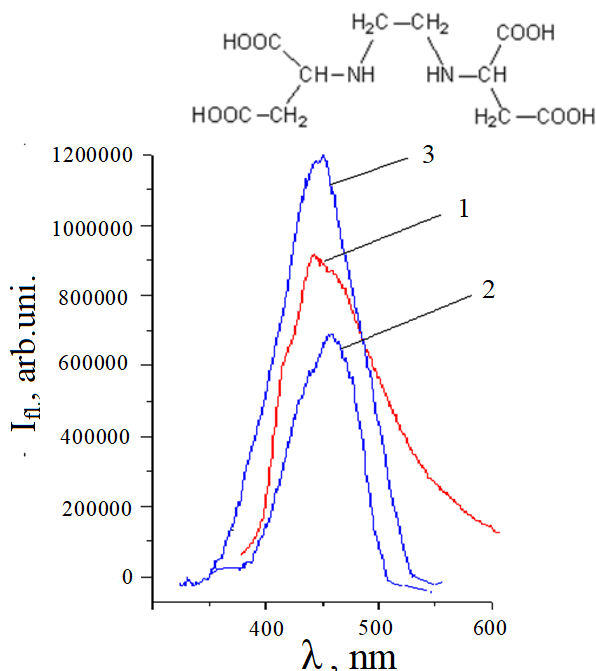


Fig. 2 – Fluorescence spectra of H_4EDDS at different pH values of the solution: 1 – 0.55–0.80; 2 – 2–5; 3 – 9.1; λ_{ex} = 340–360 nm, T 77K.

Table 1.

Characteristics of the fluorescence spectra for the variously protonated forms of H_4EDDS and H_5PMAP depending on the pH of the solutions.

pH	Predominant form of the ligand		λ_{fl} , nm		τ_{fl} , ns	
	H_4EDDS	H_5PMAP	H_4EDDS	H_5PMAP	H_4EDDS	H_5PMAP
0,55 - 1 (HCl)	H_6L^{2+} , H_5L^+	H_6L^+ , H_5L	444	433	5.8	12.6
2.5 (acetate buffer)	H_4L , H_3L^-	H_4L^- , H_3L^{2-}	449	437	5.6; 2.4	10.8
5 (KOH)	H_2L^{2-}	H_2L^{3-}	452	422	6.4; 3.1	12.3
7 (KOH)	HL^{3-}	HL^{4-}	-	430	12.3; 4,8	12,6
9-10 (ammonia buffer)	HL^{3-} ; L^{4-}	HL^{4-} , L^{5-}	454	429	7,3; 1,8	11.7

It can be assumed that, for example, for the form $(H_2L)^{2-}$ ($pH \approx 5.3 - 5.5$; $I_{fl} = 63 \cdot 10^6$ a.u.; $\tau_{fl} = 12.3$ and 4.8 ns) two methyleneaminodiacetate fragments, which make up 50% of the mass of the molecule, rotate freely, causing a non-radiative loss of excitation energy, which explains the weak fluorescence of this form of the ligand. It should be noted that, despite the significant advantage of the presence of the $(H_2L)^{2-}$ form in the solution, the value of the second $\tau_{fl} = 4.8$ ns indicates the presence of other protonated forms of EDDS in this pH region [35]. At $pH > 8$ (Fig. 2, curve 3), there is a significant increase in fluorescence with a small shift in λ_{fl} to the short-wave region. Since the $(H_2L)^{2-}$ and $(HL)^{1-}$ forms of the ligand dominate in the pH range 5–10, the increase in fluorescence intensity can be attributed to the dissociation of the first betaine proton and the formation of a hydrogen bond between nitrogen atoms and

α -carboxyl groups, and, therefore, to a change in the symmetry of the ligand. Probably, during the transition to the $(HL)^{3-}$ and $(L)^{4-}$ forms, the formation of hydrogen bonds limits the free rotation of the groups, causing a sharp jump in the fluorescence intensity. The analysis of the data on the fluorescence attenuation of the form $(L)^{4-}$ ($pH \approx 11$) made it possible to determine two values of $\tau_{fl} = 7.3$ and 1.8 ns, which can probably be associated with the formation of "short-lived" H-cycles in solutions.

To obtain information on the possibility of realizing $4f$ -luminescence in lanthanide-containing compounds based on N,N-bis(phosphonomethyl)-2-aminopropionic acid, its luminescent properties were investigated. Figure 3 shows fluorescence spectra of H_5PMAP aqueous solutions at different pH levels.

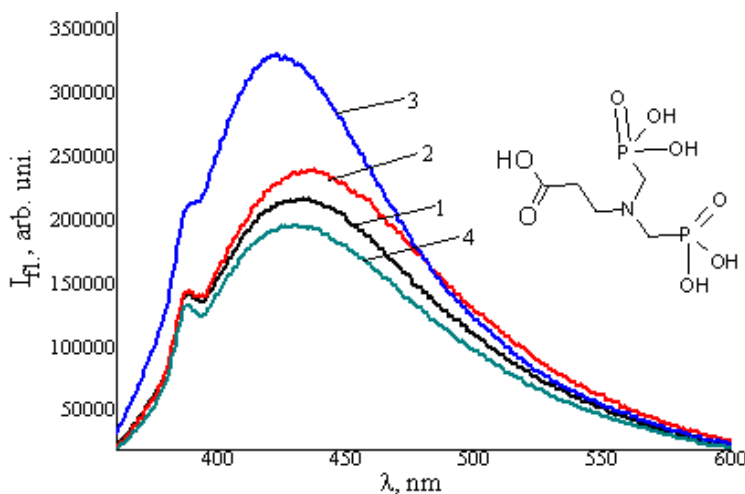


Fig. 3 – Fluorescence spectra of H_5PMAP aqueous solutions at different pH values of the medium: 1 – pH 1; 2 – pH 2.5; 3 – pH 5; 4 – pH 7.5 ($\lambda_{ex} = 340$ nm, $T = 298$ K).

Upon excitation into the absorption band of the ligand at 290 nm at room temperature, a broad structureless band is observed in the region of 370–600 nm, the position of the maximum of which depends on the pH. At pH 1,

the maximum of the fluorescence band is at 433 nm and at pH 2 at 437 nm. In a strongly acidic environment, the acid molecule is in the cationic form H_6L^+ as a result of protonation of the amino group and realization of a zwitterionic structure with a positive charge on

the ammonium nitrogen atom and a negative center on one of the phosphonic groups. At pH 5, the maximum of the fluorescence band is at 422 nm, which corresponds to the presence in the solution of a mixture of ligand forms of various degrees of protonation with the predominant form H_3L^{2-} . It should be noted that the fluorescence spectrum of H_5PMAP in solid form consists of a band with a maximum at 420 nm, which is probably caused by the presence of both zwitterionic and deprotonated forms. The fluorescence lifetime at the maximum of this band is 12.61 ± 0.26 ns. With a further increase in pH, the HL_4 and L^{5-} forms prevail in the solution, which is reflected in the fluorescence spectra by a long-wavelength shift of the band maximum: 429 nm at pH 7 and 430 nm at pH 9. At the same time, stable H-cycles are formed in the anions: two 5-membered aminophosphonic cycles and one 6-membered β -alanine cycle.

At a temperature of 77 K, a band with oscillatory structure is observed in the luminescence spectrum of the ligand, the maximum of which is at 449 nm.

For the effective transfer of excitation energy from the triplet level of the ligand to the resonance (radiating) level of lanthanide ions, it is necessary that the difference between these states (energy gap) is within 2500–3500 cm^{-1} [36]. To experimentally determine the energy of the singlet and triplet levels of ethylenediaminedisuccinic and bis(phosphonomethyl)-2-aminopropionic acids, the fluorescence spectra of Gd(III) and Lu(III) complexes were studied. It was established that for gadolinium ethylenediaminedisuccinate, the energy values of the singlet S_1 (E_s) and triplet T_1 (E_T) levels are 22650 cm^{-1} and 19420 cm^{-1} , respectively. The singlet and triplet levels of

Lu(III) complexes with H_5PMAP are 22780 cm^{-1} and 21740 cm^{-1} , respectively. The calculated energy values of the triplet levels of the ligands are above the emitting $^4F_{3/2}$ level of the Nd(III) ion, the energy of which is approximately 11460 cm^{-1} , which indicates the possibility of intramolecular transfer of excitation energy from the lower triplet levels of the ligands to the resonance level of the neodymium ion.

All synthesized Nd(III) complexes exhibit 4f-luminescence in the near IR region. Figure 4 shows excitation (a) and luminescence (b) spectra of the Nd(III) complex with H_4EDDS . The excitation spectrum of NdEDDS contains an intense broad band in the interval 330–380 nm with a maximum at 353 nm, which refers to the π - π^* transitions of the ligand. A low-intensity and weak band at 332 nm is the result of the overlap of the excitation spectra of an organic molecule and the Nd(III) ions themselves, and the shoulder at 379 nm corresponds to the transitions $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2}$, $^4D_{5/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4D_{1/2}$, $^2L_{15/2}$, $^4D_{7/2}$ of the Nd(III) ion. This relationship between the band intensities indicates luminescence sensitization due to intramolecular energy transfer from the aminocarboxylate fragment to the lanthanide ion.

In the spectra of 4f-luminescence of neodymium ethylenediaminedisuccinate, three bands of intrinsic luminescence of Nd(III) are observed, which correspond to transitions from the excited level $^4F_{3/2}$ to the multiplets of the ground level 4I_j : $^4I_{9/2}$ ($\lambda_{max} = 871/905$ nm), $^4I_{11/2}$ ($\lambda_{max} = 1063$ nm) and $^4I_{13/2}$ ($\lambda_{max} = 1337/1359$ nm) (Fig. 4, b). The most intense emission band, the integral area of which is ~75% of the total intensity, is at 1063 nm, which is characteristic of the so-called «laser» transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. The relative contributions

of the integral intensities of the ${}^4I_{9/2}$ and ${}^4I_{13/2}$ bands to the total intensity are approximately 13.5% and 11.5%, respectively. In this case, the splitting of the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ band into two components at 871, 905 nm is observed. The

transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ is less intense, but is also split into two components, one of which manifests itself in a longer wavelength region ($\lambda_{\max} = 1359$ nm).

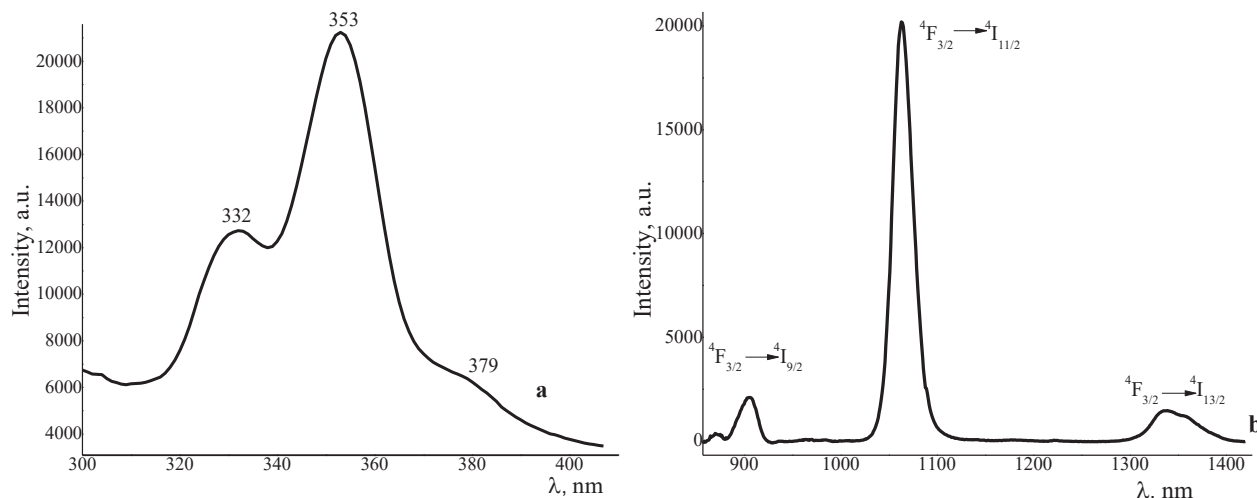


Fig. 4 – Excitation spectrum (a) and $4f$ -luminescence spectrum (b) of NdEDDS in the solid state ($\lambda_{\text{exc.}} = 353$ nm, $T=298$ K).

The structure of the $4f$ -luminescence spectra of the neodymium complex based on $H_5\text{PMAP}$ is identical to the luminescence spectra of the NdEDDS complex (Fig. 5). However, it should be noted that in the phosphonate complex, in comparison with the ethylenediaminedisuccinate complex, there is a hypsochromic shift of both components of the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ transition by 4-7 nm and the transition band ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ by 5 nm. The maximum of the most intense transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ which is at 1062 nm in the case of NdPMAP and at 1063 nm in the case of NdEDDS, almost does not change its position. The absence of splitting of this band for both complexes indicates the presence of one emitting center.

It should be noted that the luminescence intensity of the NdPMAP complex in solutions is much lower than in the solid state, because in solutions there is a more significant deactivation of the excited state of the lanthanide ion on the O–H oscillators of coordinated water molecules, which is manifested in a low luminescence signal. But when passing from aqueous solutions of complexes to solid samples, the structure of the luminescence spectra and the position of the maxima of the spectral lines does not change, which is a consequence of the absence of significant structural changes in the immediate environment of the lanthanide in both aggregate states.

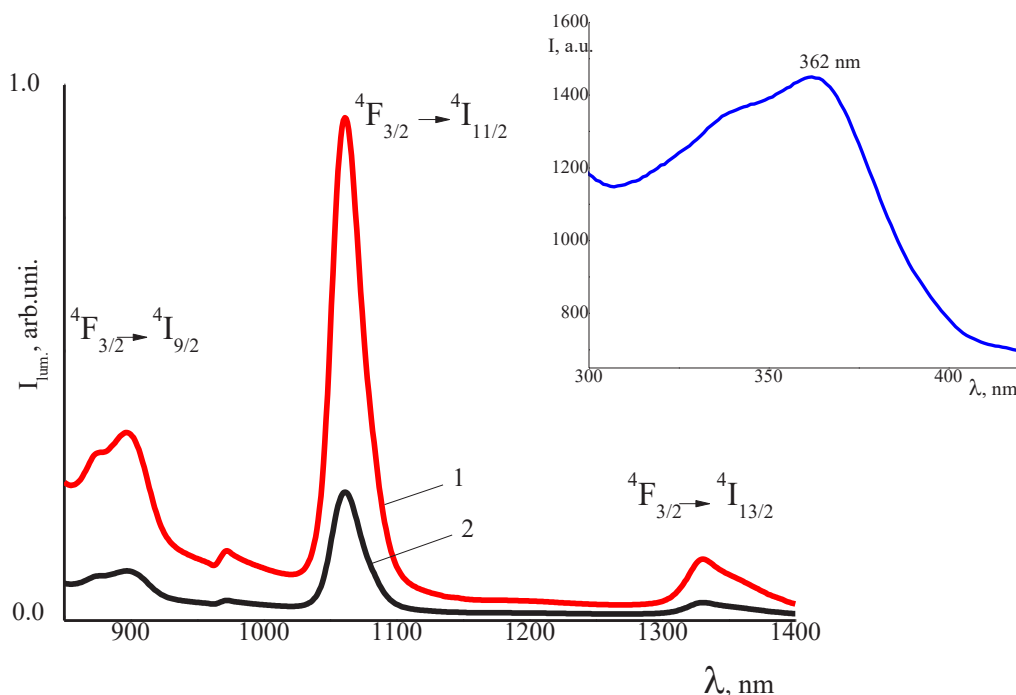


Fig. 5 – Excitation (inset) and $4f$ -luminescence spectra of the NdPMAP complex in the solid state (1) and in solution (2) ($\lambda_{\text{exc.}} = 362 \text{ nm}$, $T=298 \text{ K}$; $C_{\text{Nd}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

A relatively small increase in luminescence intensity for the NdPMAP complex compared to NdEDDS may be due to the different structure of the complexes, which differ in the size and number of chelate cycles. During complexation, EDDS forms three 5-membered (one ethylenediamine and two glycine) and two 6-membered β -alanine cycles [7, 8]. Two 5-membered metallocycles aminophosphonic and one 6-membered β -alanine metallocycle are formed in the NdPMAP complex. The arrangement of the cycles according to the 5–6–5 system is energetically more attractive than 6–5–6. That is, in the neodymium aminocarboxyphosphonate, a less rigid structure is realized than in the EDDS-based complex, and in the latter, the neodymium ion is more coordinatively saturated.

As it was indicated, recently the interest in heterobinuclear coordination compounds of lanthanides has increased significantly, which is connected with the variety of their properties and the expansion of the field of practical application. There are almost no reports on luminescent Co-Nd aminocarboxylate complexes. Some Co(II) coordination compounds are characterized by fluorescence in the blue or green region and can be used to sensitize the luminescence of Ln(III) ions in the IR region. Therefore, it was of interest to investigate the luminescence of heterometallic complexes CoEDDSNd and CoEDTANd.

For CoGdEDDS solutions, upon excitation in the region of 300–390 nm at room temperature, a broad band of molecular fluorescence in the region of 420–490 nm is observed. At

77K, a structured band was recorded, which is characterized by a maximum in the region of 435–450 nm and a shoulder in the region of 465–480 nm, which is probably a superposition of singlet and triplet states in heteronuclear complexes. The application of a time delay (50 μ s) and freezing of the solutions allowed to record the phosphorescence of the complexes under study, the maxima of which lie in the region of 495–535 nm. Thus, the introduction of Co(II) ions into the composition of neodymium complexes leads, in comparison with monocomplexes, to a decrease in the energy of singlet ($\Delta E_s \sim 2100\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$) and triplet ($\Delta E_T \sim 2100\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$) levels, the latter are located in the region of $18750\text{--}20300\text{ cm}^{-1}$. For all complexes, the position of the fluores-

cence maximum within the experimental error does not depend on the excitation wavelength. It can be assumed that the influence of Co(II) ions on the S_1 and T_1 states is associated with the enhancement of the spin-orbital interaction in the molecule. The position of the triplet levels accounts for the presence of the 4f-luminescence signal of the neodymium ion in heteronuclear complexes. It is also necessary to take into account the energy of the excited level of the cobalt ion itself ($18500\text{--}20000\text{ cm}^{-1}$). It can be assumed that intramolecular $d \rightarrow f$ energy transfer leads to sensitization of 4f-luminescence in the IR region in the case of Nd(III) complexes, the luminescence spectra of which are shown in Fig. 6.

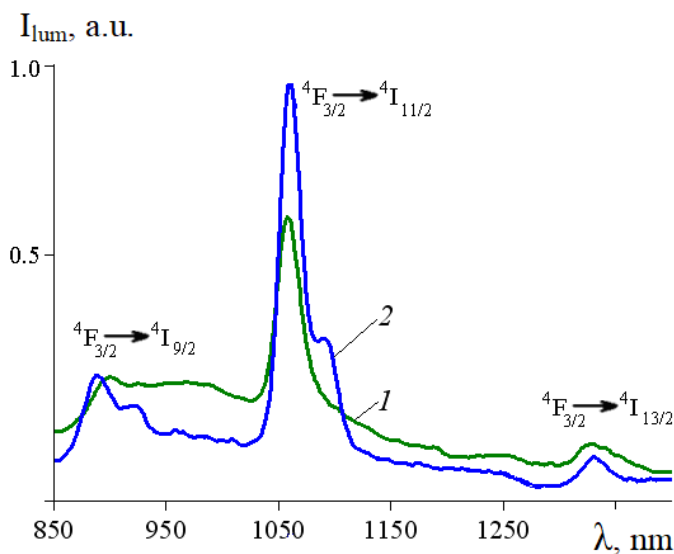


Fig. 6 – 4f-Luminescence spectra of NdCoEDTA (1) complexes ($\lambda_{exc.} = 365\text{ nm}$) and NdCoEDDS (2) ($\lambda_{exc.} = 345\text{ nm}$).

The 4f-luminescence spectra of both complexes are identical have the appearance characteristic of the neodymium ion and consist of three transitions: ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (875–902 nm), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1062–1065 nm), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1330–1335 nm). But in the spectrum of the

complex with EDDs, a splitting of the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ and ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ transition bands into three components (878, 893, and 905 nm and 1340, 1357, and 1381 nm, respectively) is observed. The ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transition has a pronounced splitting into two components, one of which

manifests itself in the longer wavelength region (1063 and 1078 nm). It is obvious that there are two emission centers in the ethylenediaminedisuccinate complex. A similar set of splittings of the corresponding bands is probably a consequence of the distortion of the configuration of the Nd(III) ion in NdCoEDDS and a decrease in the symmetry of the coordination polyhedron compared to the NdCoEDTA complex.

Taking into account the energy of the excited level of Co(II) (${}^4T_1(P) \sim 520$ nm [37, 38]),

it can be assumed that intramolecular $d \rightarrow f$ energy transfer leads to sensitization of the $4f$ -luminescence of the neodymium ion, which is provided both by the overlapping of the luminescence spectra of Co(II) with the excitation bands of neodymium-containing compounds, which correspond to the transitions ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$ (354 nm), ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ (432 nm), and by the low-lying emitting ${}^4F_{3/2}$ level of the ion neodymium (Fig. 7).

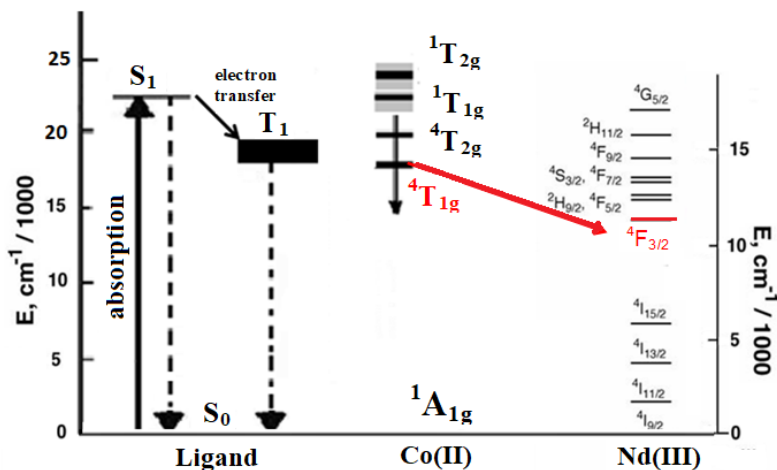


Fig. 7 – Scheme of sensitization of Nd(III) ion luminescence by Co(II) ions.

The increase in the luminescence intensity of Nd(III) ions in cobalt-containing heteronuclear complexes is probably associated with the non-radiative transfer of energy between two metal centers, in which the Co(III) ion acts as a donor, and the Nd(III) ion acts as an acceptor.

Comparison of the structure of the luminescence spectra of NdCoEDDS and NdCoEDTA indicates a different coordination environment of Nd(III) in these complexes. Obviously, in heterometallic ethylenediaminedisuccinate, the Nd^{3+} coordination environment is formed due to the 5-dentate coordination (2N+3O) of one EDDS ion and 3 water molecules. The cobalt

ion is bound monodentately to the bridging β -carboxyl group and bidentately to the oxygen atoms of two α -carboxyl groups of the EDDS molecule [8]. The Nd(III) ion in the NdCoEDTA complex, similarly to $Gd_2Co_3(EDTA)_3(H_2O)_{11}$ [39], is in the coordination environment of NdO_{10} (bent bicapped tetragonal antiprism) and is monodentately bound to six carboxylate oxygen atoms from three different EDTA molecules and to four oxygen atoms of water molecules. The Co(II) ion is in a distorted octahedral environment and is coordinated by two nitrogen atoms, four oxygen atoms of EDTA and one oxygen atom of a water molecule. Thus,

a more rigid structure is achieved in the ethylenediaminetetraacetate heterocomplex than in the heteronuclear complex based on EDDS, due to which the radiation intensity decreases. In addition, a larger number of water molecules in the NdCoEDTA complex also contributes to a decrease in luminescence.

But it should be noted that in going from monometallic complexes based on aminopolycarboxylates to their heterometallic analogues, the positions of the most intense transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ almost do not change, and the components of the transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ shift by ~1–3 nm, which is evidence of the preser-

vation of the neodymium coordination site in both types of compounds.

When determining the luminescence intensity of Nd(III) ions, as a rule, its «laser» most intense transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, which corresponds to the band with a maximum at 1060–1065 nm, is used. When calculating the quantum yield of luminescence of Nd(III) ions, the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ transition is also taken into account, the intensity of which is usually 20–40% of the «laser» intensity. Due to the low intensity of the ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ transition ($\lambda_{\max} \cong 1345\text{--}1350$ nm; emission 5–10%), it is not taken into account in the calculations (Table 2).

Table 2.

Characteristics of the luminescence spectra of Nd(III) complexes with aminopolycarboxylic and aminocarboxyphosphonic acids.

Complex	$\lambda_{\text{ex.}}$, nm	$\lambda_{4f\text{-lum.}}$, nm	$I_{\text{lum.}}$ · 10 ⁻⁴ , a.u.	ϕ_{4f} · 10 ⁻³ , a.u.
NdEDDS	353	905/871; 1063; 1359/1337	10.65	0.11
NdZnEDDS	365 [4]	902/874; 1064; 1365	4.26	0.06
NdCoEDDS	365	878/893/905; 1064/1077; 1340/1357/1381	14.27	0.29
NdEDTA	365	903/872; 1062; 1358	4.04	0.025
NdZnEDTA	365 [4]	905/876; 1062; 1360	3.27	0.021
NdCoEDTA	345	902/867; 1064; 1359/1338	8.92	0.17
NdPMAP	362	898/875; 1062; 1332	14.21	0.28

As can be seen from the data in the table. 2, the heterometallic complex NdCoEDDS has the largest integrated intensity of 4f-luminescence among the investigated compounds. The intensity of 4f-luminescence of NdCoEDTA is 1.72 times lower than the intensity of NdCoEDDS, but 2.2 times greater than NdEDTA. In general, the trend of decreasing $I_{\text{lum.}}$ should be noted. of ethylenediaminetetraacetates compared to their ethylenediaminedisuccinate analogues. Obviously, this is related to the structure of the complexes. Com-

plexes based on EDTA are characterized by the formation of net 2D polymers [39], which obviously causes the shielding of the emitting centers of the Nd³⁺ ion, and is the reason for the low intensity and efficiency of luminescence.

The intensity of 4f-luminescence of the NdPMAP complex is approximately the same as that of $I_{\text{lum.}}$ NdCoEDDS, which is probably due to the proximity of the energies of their triplet levels.

The quantum yield of 4f-luminescence (ϕ_{4f}) for cobalt-containing heterometallic complex-

es is greater than for monometallic compounds regardless of the complexon, while for ethylene diamine disuccinates ϕ_{4-f} is greater than for ethylene diamine tetraacetates by a factor of 4.4 in the case of homonuclear complexes and by a factor of 1.6 and – in the case of heteronuclear.

According to the values of 4f-luminescence intensity and the calculated ϕ_{4-f} the Nd(III) complexes can be placed in the following order: $\text{NdCoEDDS} \geq \text{NdPHMAP} > \text{NdCoEDTA} > \text{NdEDDS} > \text{NdEDTA} > \text{NdZnEDTA} > \text{NdZnEDDS}$.

CONCLUSIONS. The fluorescence of ethylenediaminedisuccinic and N,N-bis(phosphonomethyl)-2-aminopropionic acids in solution at different pH values was investigated. It was shown that depending on the pH, the intensity and lifetime of fluorescence of variously protonated forms of acids change, which is due to the formation of stable H-cycles with the participation of hydrogen bonds. The energies of the singlet and triplet levels of the ligands were experimentally determined, the values of which are higher than the energy of the radiative level of the Nd(III) ion, which indicates the possibility of intramolecular transfer of excitation energy to the resonance level of the lanthanide ion.

The luminescent properties of homo- and heteronuclear complexes of Nd(III) with H_4EDDS and H_5PMAP were studied. It was found that intense 4f-luminescence in the near IR region is observed for all synthesized compounds upon excitation in the absorption region of the ligand. It was shown that the luminescence intensity depends on the coordination environment of the lanthanide ion. The highest intensity of luminescence is exhibited by the NdCoEDDS and NdPHMAR complexes, which are also characterized by a higher quantum yield. In heterometallic complexes

based on aminopolycarboxylic acids, the intramolecular transfer of energy from the excited level of Co(II) to the resonance level of the f-metal leads to sensitization of the 4f-luminescence of the neodymium ion.



ACKNOWLEDGEMENT. The work was carried out with the financial support from the National Academy of Sciences of Ukraine within the state budget topic 322E "Creation of new hybrid, composite and polymer materials doped with coordination compounds of 3d- and 4f-metals based on β -diketonate and carboxylate acyclic ligands". The state registration number of the work is 0122U001299.

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСІВ Nd(III) З ЕТИЛЕНДІАМІН-N,N'-ДИАНТАРНОЮ ТА N,N-БІС(ФОСФОНОМЕТИЛ)-2-АМІНОПРОПІОНОВОЮ КИСЛОТАМИ

О. К. Трунова¹, Н. В. Русакова²

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

²Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса 65080, Україна

*e-mail: trelkon@gmail.com

Досліджено флуоресценцію етилендіамін-N,N'-диянтарної та N,N-біс(фосфонометил)-2-амінопропіонової кислот у розчині за різних значень рН. Показано, що залежно від рН змінюються інтенсивність та час життя флуоресценції різнопротонованих форм кислот, що зумовлено утворенням

стійких Н-циклів за участю водневих зв'язків. Експериментально визначено енергії синглетних та триплетних рівнів лігандів ($E_S = 22650 \text{ cm}^{-1}$, $E_T = 21420 \text{ cm}^{-1}$ для H_4EDDS ; $E_S = 22780 \text{ cm}^{-1}$, $E_T = 20740 \text{ cm}^{-1}$ для H_5PMAP), значення яких є вищим енергії випромінювального рівня іона Nd(III) ($11\,460 \text{ cm}^{-1}$), що свідчить про можливість внутрішньо-молекулярного перенесення енергії збудження на резонансний рівень іона лантаноду.

Досліджено люмінесцентні властивості гомо- і гетероядерних комплексів Nd(III) з H_4EDDS та H_5PMAP . Виявлено, що при збудженні в області поглинання ліганду для всіх синтезованих сполук спостерігається інтенсивна 4f-люмінесценція в ближній ІЧ-області. Показано, що інтенсивність люмінесценції залежить від координаційного оточення іона лантаноду. Найбільшу інтенсивність люмінесценції проявляють комплекси NdCoEDDS та NdPHMAP, для яких характерний і більш високий квантовий вихід. У гетерометалічних комплексах на основі амінополікарбонових кислот внутрішньомолекулярне перенесення енергії зі збудженого рівня Co(II) на резонансний рівень f-металу призводить до сенсibiлізації 4f-люмінесценції іона неодиму.

Ключові слова: комплекси, неодим, амінополікарбонові кислоти, амінокарбоксифосфонати, синтез, люмінесценція.

REFERENCES

1. Korovin Y., Rusakova N. Near-infrared luminescence of Yb^{3+} , Nd^{3+} and Er^{3+} in complexes with organic dyes. *Journal of alloys and compounds*. 2004. **374** (1–2): 311–314. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.097>.
2. Liu J.-X., Mei S.-L., Chen X.-H., Yao C.-J. Recent Advances of Near-Infrared (NIR) Emissive Metal Complexes Bridged by Ligands with N- and/or O-Donor Sites. *Crystals* 2021. **11**(2): 155. <https://doi.org/10.3390/cryst11020155>.
3. Ptaszynski B., Zwolinska A. Synthesis and properties of solid complexes of lanthanum, cerium, neodymium and erbium with N-phosphonomethylglycine. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2001. **10** (4): 257–262.
4. Trunova E.K., Rusakova N.V., Berezhnitskaya A.S., Smola S.S., Snurnikova O.V., Makotrik T.A. Synthesis and spectral-luminescent properties of complexes of lanthanides with phosphonomethyl-aminosuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2011. **77** (12):71–77. [in Russian].
5. Trunova O.K., Rusakova N.V., Shovkova G.V., Gayday Y.M., Korovin O.Yu., Malinka O.V. Synthesis and research of heterometallic complexes of Nd(III) and Zn(II) with ethylenediamine-disuccinic acid *Ukr. Chem. J.* 2014. **80**(3): 3–9. [in Ukrainian].
6. Li X., Zhang Z., Liu B., Mu W., Yang Y., Martin L.R., ... & Rao L. Complexation of Light Trivalent Lanthanides with N-(2-Hydroxyethyl) ethylenediamine-N,N', N'-triacetic Acid in Aqueous Solutions: Thermodynamic Analysis and Coordination Modes. *Inorganic Chemistry*. 2019. **58** (22): 15618–15628. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02706>.
7. Trunova O.K., Mishchenko A.M., Makotryk T.O. Synthesis and spectral characteristics of heterometallic complexes Pr(III) with Zn(II), Co(II) based on ethylenediaminetetraacetic and ethylenediaminediansuccinic acids. *Ukr. Chem. J.* 2021. **87** (3):3–17. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.03.2021.3-17>.
8. Trunova O.K., Mishchenko A.M., Makotryk T.O. Synthesis, spectral characterization and stability of the Nd(III) and Co(II) heterometallic complexes with aminopolycarboxylic acids. *Ukr.Chem. J.* 2022. **88** (2):116–130. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.02.2022.116-130>.

9. Hänninen P., Härmä H. (Eds.). *Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects*. 2011. Springer Science & Business Media, V. 7. 2011.
10. Armelao L., Quici S., Barigelletti F., Accorsi G., Bottaro G., Cavazzini, M., Tondello E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*. 2010. **254** (56): 487–505
<<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.025> 3.3>.
11. Gordon J.W., Fain S.B., Rowland I.J. Effect of lanthanide ions on dynamic nuclear polarization enhancement and liquid-state T_1 relaxation. *Magn. Reson. Med*. 2012. **68**: 1949–1954.
<https://doi.org/10.1002/mrm.24207>.
12. Yang S., Feng W., Feng G. Development of a near-infrared fluorescent sensor with a large Stokes shift for sensing pyrophosphate in living cells and animals. *Analytica Chimica Acta*. 2018. **1034**: 119–127.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.076>
13. Zapolotsky E.N., Qu Y., Babailov S.P. Lanthanide complexes with polyaminopolycarboxylates as prospective NMR/MRI diagnostic probes: Peculiarities of molecular structure, dynamics and paramagnetic properties. *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2022. **102** (1–2): 1–33.
<https://doi.org/10.1007/s10847-021-01112-3> 4.
14. Natrajan L.S., Timmins P.L., Lunn M., Heath S.L. Luminescent Dinuclear Lanthanide Complexes of 5-Me-HXTA. *Inor. Chem*. 2007. **46** (25): 10877–10886.
<https://doi.org/10.1021/ic701366f>.
15. Rusakova N., Smola S., Martsinko E., Seifullina I., Ermilov E., Korovin Yu. The first observation of 4f-luminescence in new heteronuclear lanthanide-germanium complexes. *J. Fluorescence*. 2008. **18** (2): 247–251.
<https://doi.org/10.1007/s10895-007-0224-y>.
16. Liu J.-X., Mei S.-L., Chen X.-H., Yao C.-J. Recent Advances of Near-Infrared (NIR) Emissive Metal Complexes Bridged by Ligands with N- and/or O-Donor Sites. *Crystals*. 2021. (11): 155.
<https://doi.org/10.3390/cryst11020155>.
17. Hagan A.K., Zuchner T. Lanthanide-based time-resolved luminescence immunoassays. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2011. **400**: 2847–2864.
<https://doi.org/10.1007/s00216-011-5047-7>.
18. Yang F., Yu Z., Li X., Ren P., Liu G., Song Y., Wang J. Design and synthesis of a novel lanthanide fluorescent probe (TbIII-dtpa-bis (2, 6-diaminopurine)) and its application to the detection of uric acid in urine sample. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. **203**: 461–471.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.011>.
19. Hasegawa M., Ohmagari H., Tanaka H., Machida K. Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water-and molecular-stimuli. *J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2022. **50**: 100484.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484>.
20. Mieda E., Morishima Y., Watanabe T., Miyake H., Shinoda S. Synthesis and luminescence properties of self-assembled lanthanide complexes with an EDTA-type chelating ligand in aqueous ethanol solution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2023. **96** (6): 538–544
<https://doi.org/10.1246/bcsj.20230069>.
21. Costa I.F., Pires G.P., Espínola J.G.P., Brito H.F., Felinto M.C.F., Faustino W.M., Teotonio E.E. Luminescence properties of the Ln–EDTA complexes covalently linked to the chitosan biopolymers containing β -diketonate as antenna ligands. *Luminescence*. 2020. **35** (3): 365–372.
<https://doi.org/10.1002/bio.3735>.
22. Smola S.S., Vitul'skaya V.K., Rusakova N.V., Korovin, Y.V. Heteronuclear aminopolycarboxylates of lanthanides (III) and bismuth (III). *Bulletin of the Odessa National University. Chemistry*. 2009. **14** (3–4): 11–21.
23. Smola S.S., Rusakova N.V., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Korovin Yu.V. Spectroscopic

- properties of heteronuclear Ln(III)-Ge(IV) complexes with ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic and diethylenetriamine-N,N,N',N',N''-pentaacetic acids. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2009. **75** (4): 75–79.
24. Petrik V.I. *Anti-Stokes compounds and materials based on them*. (Irkutsk: Regional Printing House №1. 2012: 400) ISBN 978-5-4337-0001-09. [in Russian].
25. Zherdeva V.V., Savitsky A.P. Application of lanthanide inductive resonance energy transfer in the study of biological processes *in vitro* and *in vivo*. *Biological chemistry reviews*. 2012. **52**: 315–362. [in Russian].
26. Ptaszynski B., Zwolinska A. Synthesis and properties of solid complexes of lanthanum, cerium, neodymium and erbium with N-phosphonomethylglycine. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2001. **10** (4): 257–262.
27. R. Pangunoori, K. Ram Rare Earth Metal Complexes of N-Phosphonomethyl Glycin. *Asian J. Chem*. 1995. **7** (1): 223–229.
28. Legendziewicz J., Gawryszewska P., Gałdecka E., Gałdecki Z. Novel polynuclear compound of europium with N-phosphonomethylglycine: spectroscopy and structure. *Journal of alloys and compounds*. 1999. **275**: 356–360.
29. Mao J.G. Structures and luminescent properties of lanthanide phosphonates. *Coordination chemistry reviews*. 2007. **251** (11–12): 1493–1520.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.02.008>.
30. Tang S.F., Song J.L., Mao J.G. Syntheses, Crystal Structures, and Characterizations of a Series of New Layered Lanthanide Carboxylate-Phosphonates. *Eur. J. Inorg. Chem*. 2006.
31. Tang S.F., Song J.L., Li X.L., Mao J.G. Luminescent lanthanide (III) carboxylate–phosphonates with helical tunnels. *Crystal growth & design*. 2006. **6** (10): 2322–2326.
32. Trunova O.K., Mazurenko E.A., Rogovtsov A.A., Makotryk T.A. Technological basis for the synthesis of biologically active complexone based on succinic acid. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2001. (4): 28.
33. Kostromina N.A. Intramolecular hydrogen bonds in complexones and their role in the formation of complexes with metals. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 1991. (3): 280–285.
34. Shkolnikova L.M., Poray-Koshits M.A., Dyatlova N.M. Investigation on coordination number and geometrical conformation of rare earth complexes with catenulate aminopolycarboxylic acid ligands. The role of hydrogen bonds. *Problems of Crystal Chemistry*. 1986. M.: Science, 32–87). [in Russian].
35. Trunova O.K. Biologically active complexes of ethylenediaminedisuccinic acid with 3d-metals. (Synthesis, structure, properties). Doctoral (Chem.) Thesis. 2012. Kyiv. [in Ukrainian].
36. Bünzli J.-C., Eliseeva S. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. *J. Rare Earths*. 2010. **28** (6): 824–842.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002072109602088>.
37. Kang U., Dymshits O.S., Zhilin A.A., Chuvaeva T.I., Petrovsky G.T. Structural states of Co (II) in β -eucryptite-based glass-ceramics nucleated with ZrO_2 . *Journal of non-crystalline solids*. 1996. **204** (2): 151–157.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00411-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00411-5)
38. Gruzdev N.B., Sokolov V.I., Yemelchenko G.A. Donor exciton of cobalt and its interaction with lattice vibrations in ZnO:Co semiconductor crystals. *Fizyka Nyzkykh Temperatur*. 2009. **35** (1): 109–115.
<https://doi.org/10.1063/1.3064915>. [in Russian].
39. Trunova O.K., Sliusarchuk L.I., Shtokvysh O.O., Makotryk T.O. Crystal structure and spectral properties of the heterometallic 3d-4f complex of gadolinium(III) – cobalt(II) with ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid. *J. Molecular Structure*. 2023. **1285**: 135302.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135302>.

Стаття надійшла 12.07.2023.

Al-DOPED LANTHANUM-LITHIUM TITANATE WITH HIGH DIELECTRIC CONSTANT

T.O. Plutenko, O.P. Fedorchuk, O.I. V'yunov, O.Z. Yanchevskii, P.V. Torchyniuk*

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Acad. Palladin ave, 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: alex1377c9@gmail.com*

$\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ceramics ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) were synthesized with the use of Al_2O_3 and an aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ as an aluminium source. In both cases, the ceramics preserve a high dielectric constant $\epsilon \sim 10^5$. It was found that the single-phase $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ perovskite structure is formed at temperatures above 1200 °C. It was shown that the use of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ allows simplifying the synthesis: reduction in the sintering temperature by 20 °C, Li loss and, as a result, an increase in the density of ceramics. Ceramics $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_3$ with a maximum density higher than 85 % were sintered at about 1280 and 1300 °C of with the use of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and Al_2O_3 respectively. Frequency spectra of imaginary parts of impedance and electrical modulus demonstrate two dispersion regions that refer to processes in the ceramic grains' boundaries and ceramic grains. Ceramic samples synthesized using $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solutions tend to exhibit higher dielectric constants than those synthesized using Al_2O_3 . At a frequency of 100 Hz, the dielectric constant for ceramics synthesized using $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution is 70600, whereas that for ceramics synthesized using Al_2O_3 is 44300. Obtained materials are useful for microelectronics, energy storage and harvesting devices.

Keywords: Li-containing, aluminium nitrate, microelectronics, perovskite, solid-state reaction technique.

INTRODUCTION. Materials based on lithium-containing perovskites with a high dielectric constant ($\epsilon > 1000$) have been developed for use in microelectronics to address the challenge of miniaturizing electronic circuits [1]. They are used in the field of microelectronics, in the development of thermostable components of electronics [1], solid energy storage (Multi-Layer Ceramic Capacitors) [2], solar energy [3], electrochemical devices, and deep

mining and space technology [4]. These materials are of both scientific and practical interest due to the high effective dielectric constant resulting from the relaxation of mobile lithium ions [5]. The authors of [6, 7] investigated the substitution of La and Ti ions by Li and Al ions in the $\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ system to improve its electrical characteristics. Depending on the sintering conditions, the resulting perovskites can crystallize in either orthorhombic or

rhombohedral syngony. The $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ materials with orthorhombic syngony form solid solutions in the concentration range $x = 0.15\text{--}0.30$, and exhibit a high dielectric constant [8]. However, there is a lack of research on the crystal structure and dielectric properties of this material at concentration ranges of x less than 0.15 and more than 0.3.

The conventional method of preparing powders for ceramic material production involves roasting a mechanically crushed mixture of metal oxides and carbonates in specific proportions [9]. However, this process introduces pollutants from abrasive materials during grinding, which negatively affect dielectric properties. The solid-state reaction, a diffusion-controlled process, requires a uniform distribution of each substance to produce a fully reacted and homogeneous product. The prolonged calcination at high temperatures and precise atmospheric control needed for the mechanically ground mixture results in the loss of volatile components, such as lithium. Additionally, achieving good density requires very high sintering temperatures.

Numerous studies have been dedicated to the development of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ LLTO-based materials; however, they typically focus solely on the properties of the resulting perovskites, neglecting the study of chemical transformations that occur during synthesis. As a result, further enhancement of synthesis and material characteristics is impeded. The present study represents a pivotal point in investigating the chemical transformations that occur during the synthesis of LLTO-based perovskites and aims to improve the synthesis process for further research.

The goal of this study is to explore phase formation during the synthesis of $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ -

based solid solutions using the solid-state reaction technique with the incorporation of Al_2O_3 , as well as to reduce sintering temperature and minimize Li loss during solid-state synthesis. The use of an aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ as an aluminum source should decrease the sintering temperature while ensuring a more uniform distribution of aluminum in the material, thus preventing the accumulation of Al in localized conglomerates that can occur with solid Al_2O_3 .

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULT. The following initial reagents were used for the synthesis of $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) solid solutions: stoichiometric amounts of dried Li_2CO_3 (Merck 99.99%), La_2O_3 (Aldrich 99.99%), TiO_2 (Aldrich 99%), and Al_2O_3 (Merck 99.99%) or an aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ as the source of aluminium. Li_2CO_3 was dried at 300 °C, La_2O_3 at 800 °C, Al_2O_3 and TiO_2 at 600 °C. Mixed powders were ground in an agate mortar with isopropyl alcohol (or alcohol and the solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) and calcined in air for 4 h at 1200 °C.

X-ray powder diffraction was performed using a DRON-4-07 diffractometer (Cu K α radiation, 40 kV, 20 mA) for the analysis of phases formed during the synthesis. The unit cell parameters of the samples were calculated using the Le Bail procedure [8] and the FullProf software. In order to determine intermediate phases during synthesis, isothermal heat treatment was carried out in the temperature range from room temperature (RT) to 1200 °C during 2 h (crucibles with the diameter $D = 3$ cm and height $h = 2$ cm). The change in the phase composition was studied in the temperature range 20–1200 °C by method X-ray phase diffraction (XRD) analysis using DRON-4-07

CuK α -radiation; 40 kV, 20 mA). SiO₂ and Al₂O₃ were used as external standards (for 2 Θ and intensity).

The heat treatment of powders was carried out. After grinding, the powders were compressed into tablets under the pressure of 500 kg/cm² (50 MPa). The materials sintered in the temperature range of 1270–1320 °C depending on the Li and Al contents (the heating rate was 200 °/h). The tablets were sintered for 6 hours and cooled to the room temperature at a cooling rate of 200 °/h.

To carry out the measurements of the dielectric properties metal electrodes were applied on the end faces of sintered cylindrical samples with a diameter of 8 mm and a thickness of 2 mm. Impedance spectroscopy measurements were performed using a 1260 Impedance / Gain phase Analyzer (Solartron Analytical).

It was shown that single-phase La_{0.67}Li_xTi_{1-x}Al_xO₃ perovskites were formed at temperatures above 1200 °C (Fig. 1.). Using XRPD analysis intermediate phases during solid-state reaction technique were determined.

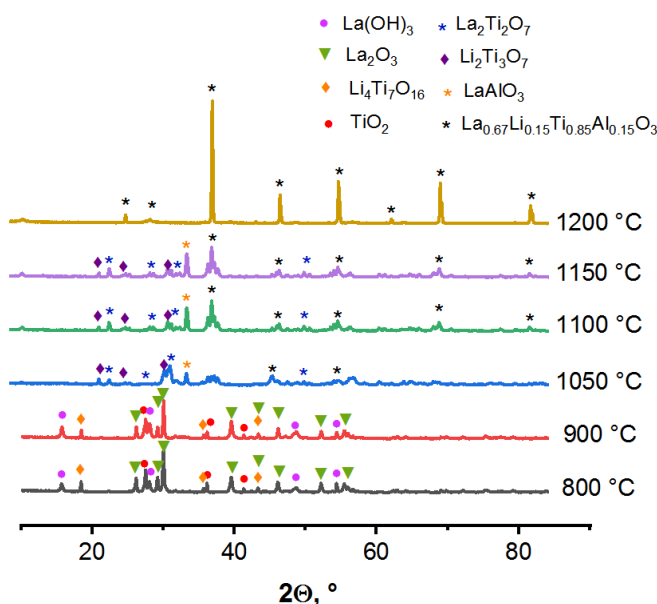
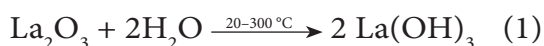
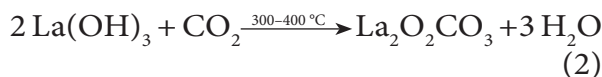


Fig. 1. XRPD patterns for La_{0.67}Li_xTi_{1-x}Al_xO₃ solid solution at different calcination temperatures. Intermediate phases are marked with symbols.

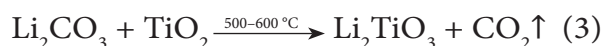
The processes of mechanical mixing and adsorption of moisture from the air by lanthanum oxide at room temperature lead to the formation of hydroxide:



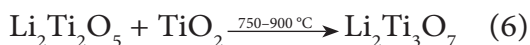
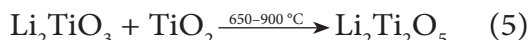
Increase in temperature to 300–400 °C leads to reactions of lanthanum hydroxide and carbon dioxide from the air, lanthanum dioxycarbonate forms:



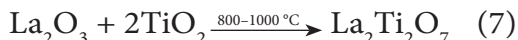
In the temperature range of 500–600 °C lithium carbonate interacts with titanium oxide:



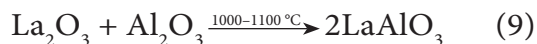
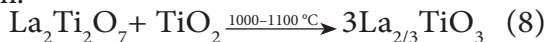
Lanthanum dioxycarbonate decomposes and lanthanum titanate interacts with titanium oxide at a temperature of about 900 °C. Di- and trititanates forms



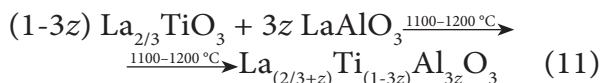
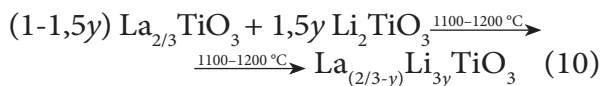
Lanthanum and titanium oxides interact in the temperature range of 800–1000 °C to form lanthanum dititanate:



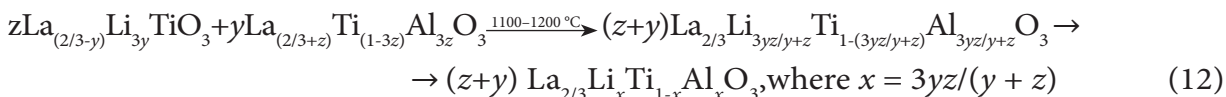
At temperatures above 1000 °C lanthanum aluminate and lanthanum titanate perovskites form:



Onwards lithium-lanthanum titanate and lanthanum titanate-aluminate form at 1100–1200 °C:



$\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ solid solutions were obtained by the interaction of the phases obtained by reactions (10) and (11).



The unit cell parameters were determined from the XRPD patterns using a rapid whole-pattern profile-matching Le Bail procedure. $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ (where $0.15 \leq x \leq 0.3$) solid solutions synthesized with the use of Al_2O_3 and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution materials have a rhombohedral perovskite-related structure (space group R-3c, № 167).

Fig. 2 shows the dependencies of the relative density of ceramics on the sintering temperature at $x = 0.15$. For $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_3$ synthesized using the solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ as the aluminium source, the relative density of ceramics is higher and is achieved at lower temperatures compared to the synthesis using Al_2O_3 . The maximum density is 89 % and 87 % for the use of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and Al_2O_3 respectively. Dependencies have maxima at about 1280 and 1300 °C. Higher porosity of materials at high sintering temperatures can be associated with Li loss.

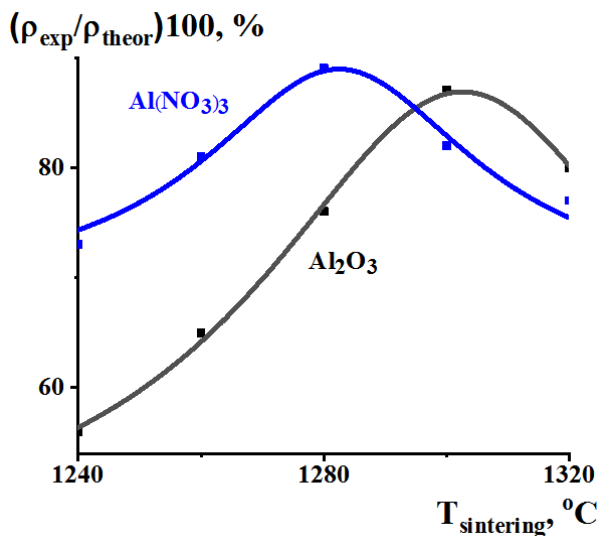


Fig. 2. Dependencies of relative density on sintering temperature for $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_3$ ceramic samples at $x = 0.15$ synthesized using Al_2O_3 and an aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ as the aluminium source.

Sintering temperatures depending on the x content in ceramic samples are presented in

Fig. 3. Temperatures rise with increasing Al content. The use of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution instead of Al_2O_3 leads to a decrease in the sintering temperature. The decrease is 18–24 °C.

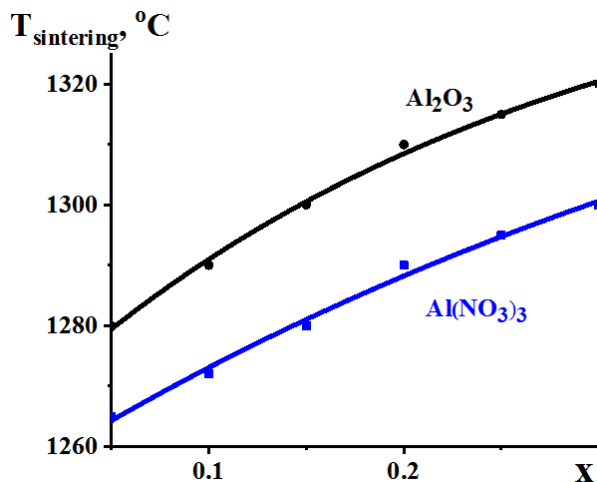


Fig. 3. Dependencies of sintering temperatures on x content for $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ceramic samples synthesized with the use of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution and Al_2O_3 .

Using impedance spectroscopy there are three semicircles on the complex impedance diagram at room temperature for $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ceramic samples synthesized with the use of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Three semicircles in the Cole-Cole plots show three relaxation mechanisms, which may be attributed to grain, grain boundary, and electrode polarization. Frequency spectra of imaginary parts of impedance and electrical modulus also demonstrate three dispersion regions (Fig. 4), covering the frequency band at least up to 10 MHz. The low-frequency region (up to 10 Hz) refers to processes in the sample/electrode area, the middle-frequency area (up to 1 kHz) refers to processes within the ceramic grains' boundaries, and the high-frequency region refers to the relaxation of charge carriers in ceramic grains [10].

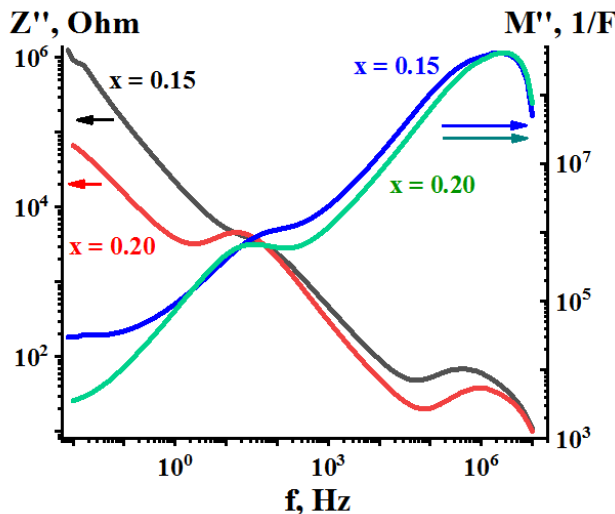


Fig. 4. Frequency spectra of imaginary part of impedance and electrical modulus, for $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ at $x = 0.15$ and $x = 0.20$ for ceramic samples, synthesized using aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

It can be noted, that the maximum value of the electrical modulus slightly increased after increasing the Al content for both regions.

Dielectric constants spectra for $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ at $x = 0.20$ were determined (Fig. 5). Regardless of the synthesis method ceramic samples demonstrate high values of dielectric constant. The dielectric constant of the ceramics synthesized using $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solutions is generally higher. At the frequency of 100 Hz dielectric constant is 70600 and 44300 with the use of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution and Al_2O_3 respectively.

A notable feature of the obtained spectra is the presence of a flat region, which will determine the operating band of the microelectronics components based on the presented ceramics. Bandwidth ($\pm 15\%$ of ϵ') is 256 and 764 Hz for the ceramics synthesized using $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and Al_2O_3 , respectively.

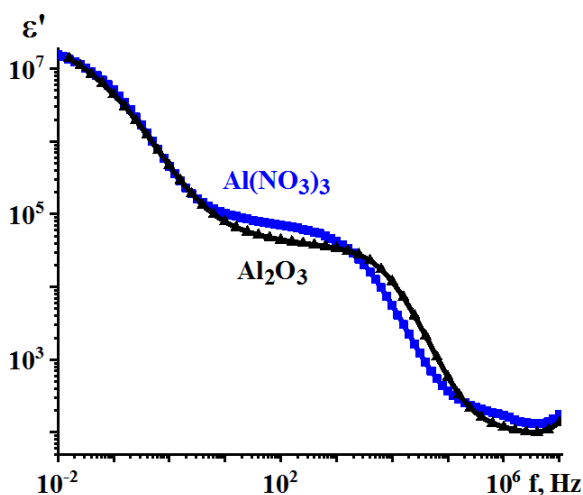


Fig. 5. Spectra of dielectric constant real parts for the $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ceramics at $x = 0.20$ synthesized using Al_2O_3 and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solutions as aluminium sources.

CONCLUSIONS. $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ceramics were synthesized by solid-state reaction technique with the use of Al_2O_3 and the aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ as a source of aluminium. It was shown that intermediate phases during the solid-state reaction technique were $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. It was found, that the use of the $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solution allows to reduce the sintering temperature, to extend the operation time of sintering furnaces, reduces the loss of volatile elements and slightly increases the dielectric constant of the ceramic material. Dielectric constant spectra have a flat region with a width of 256 and 764 Hz for the use of Al_2O_3 and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ respectively.

Relaxation processes within the ceramic grains boundaries and the ceramic grains determine the dielectric properties of $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ceramics according to the three observed regions on the spectra of electric modulus and impedance.

DECLARATION OF COMPETING INTEREST. The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.



ACKNOWLEDGEMENTS. The work was carried out with the support of the National Academy of Sciences of Ukraine as part of the project "Synthesis and research of nanoscale functional materials for energy-generating and energy-saving systems" (registration number 0123U103024). The authors express their gratitude to the Armed Forces of Ukraine for providing security to perform this work. This work has become possible only because of the resilience and courage of the Ukrainian Army.

ТИТАНАТ ЛАНТАНУ-ЛІТІЮ, ЛЕГОВАНИЙ АЛЮМІНІЄМ, ЩО ХАРАКТЕРИЗУЄТЬСЯ ВИСОКОЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЮ КОНСТАНТОЮ

**Т. О. Плутенко, О. П. Федорчук*,
О. І. В'юнов, О. З. Янчевський,
П. В. Торчинюк.**

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

** e-mail: alex1377c9@gmail.com*

Керамічні матеріали на основі $\text{La}_{0.67}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ було синтезовано методом твердофазних реакцій з використанням оксиду Al_2O_3 та нітрату алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. В обох випадках кераміка характеризується

високими значеннями діелектричної проникності $\epsilon \sim 10^5$. Встановлено, що за температури понад 1200 °C утворюється однофазний твердий розчин $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ зі структурою перовськіту. Використовуючи рентгенофазовий аналіз, було встановлено фазові перетворення, які відбуваються під час твердофазного синтезу. Показано, що проміжними фазами під час твердофазного синтезу були $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ та $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Використання як вихідного реагенту нітрату алюмінію дозволяє спростити технологію синтезу, знизити температури спікання, втрати летких компонентів та збільшити щільність кераміки порівняно з матеріалами, синтезованими з використанням оксиду алюмінію. Було показано, що тверді розчини $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_3$, синтезовані з використанням оксиду та нітрату алюмінію як вихідних реагентів, характеризуються максимальною щільністю керамічних зразків за температур 1280 і 1300 °C відповідно. Матеріали, отримані з використанням нітрату алюмінію, характеризуються вищим значенням діелектричної проникності та ширшим частотним діапазоном, де зміна діелектричної проникності не перевищує 15 % порівняно з матеріалами, що отримані з використанням оксиду алюмінію. Одержані матеріали можуть бути перспективними для використання їх у мікроелектроніці, пристроях накопичення та збирання енергії.

Ключові слова: літій-вмісний, нітрат алюмінію, мікроелектроніка, перовськіт, твердофазний синтез.

REFERENCES

1. Garcia-Martin S., Morata-Orrantia A., Aguirre M. H., Alario-Franco M. A., Giant barrier layer capacitance effects in the lithium ion conducting material $\text{La}_{0.67}\text{Li}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_3$. *Appl Phys Lett*. 2005. **86** (4). <https://doi.org/10.1063/1.1852717>
2. Peng Z. H., Wang J. T., Liang P. F., Zhu J., Zhou X. B., Chao X. L., Yang Z. P., A new perovskite-related ceramic with colossal permittivity and low dielectric loss. *J Eur Ceram Soc.* 2020. **40** (12): 4010–4015. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.030>
3. Goel P., Sundriyal S., Shrivastav V., Mishra S., Dubal D. P., Kim K. H., Deep A., Perovskite materials as superior and powerful platforms for energy conversion and storage applications. *Nano Energy*. 2021. **80**. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105552>
4. Wu J. Y., Zhang H. F., Meng N., Koval V., Mahajan A., Gao Z. P., Zhang D., Yan H. X., Perovskite $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based materials for dielectric capacitors with ultrahigh thermal stability. *Mater Design*. 2021. 198. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109344>
5. Inaguma Y., Chen L. Q., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M., High Ionic-Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate. *Solid State Commun.* 1993. **86** (10): 689–693. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
6. Garcia-Martin S., Morata-Orrantia A., Alario-Franco M.A., Rodriguez-Carvajal J., Amador U., Beyond the structure-property relationship paradigm: Influence of the crystal structure and microstructure on the Li^+ conductivity of $\text{La}_{2/3}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ oxides. *Chem-Eur J*. 2007. **13** (19): 5607–5616. <https://doi.org/10.1002/chem.200700235>

7. Plutenko T.O., V'yunov O.I., Khomenko B.S., Belous A.G., Synthesis and dielectric properties in $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ material. *Ukrainian Chemical Journal*. 2020. **86** (11): 13–23.
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.11.2020.13-23>
8. Le Bail A., Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffraction*. 2005. **20** (4): 316–326. <https://doi.org/10.1154/1.2135315>
9. Stein A., Keller S.W., Mallouk T.E., Turning down the Heat – Design and Mechanism in Solid-State Synthesis. *Science*. 1993. **259** (5101): 1558–1564.
<https://doi.org/10.1126/science.259.5101.1558>
10. V'yunov O. I., Plutenko T. O., Fedorchuk O. P., Belous A. G., Lobko Y. V., Synthesis and dielectric properties in the lithium-ion conducting material $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. **889**: 161556.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161556>

Стаття надійшла 12.07.2023.

КАТАЛІЗАТОРИ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ НА ОСНОВІ СПОЛУК ВОЛЬФРАМУ ТА ВУГЛЕЦЮ

С. В. Кулешов*, І. А. Новоселова, О. В. Медвежинська

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

*e-mail: sergiykuleshov@gmail.com

Наведено результати оцінки електрокаталітичної активності низки високодисперсних матеріалів на основі вольфраму та вуглецю різного складу (WC/C, $W_2C/WC/C$ тощо), одержаних методом високотемпературного електрохімічного синтезу з розплавлених електролітичних сумішей, при електролітичному виділенні водню з розчинів сірчаної кислоти. Методами РФА, СЕМ, КР-спектроскопії та ДТА визначено їхній склад, особливості структури, морфології та розміри окремих кристалітів. Синтезовані зразки сполук містять невелику кількість вуглецю (до 3 мас.%), мають розмір кристалітів порядку 20–30 нм, мезопористу структуру, характеризуються великою кількістю структурних дефектів та сприяють зменшенню перенапруги виділення водню з розчинів сірчаної кислоти. Із низки синтезованих та досліджених матеріалів найкращу електрокаталітичну активність для реакції виділення водню в 1N розчині H_2SO_4 має композит WC/C, одержаний із системи $Na,K|Cl-Na_2W_2O_7-CO_2$ (коефіцієнт Тафеля b – -75 мВ; перенапруга при густині струму 10 мА/см² – -0,2 В).

Ключові слова: сполуки на основі вуглецю та вольфраму, високотемпературний електрохімічний синтез, електрокаталіз, виділення водню.

ВСТУП. Із кожним наступним роком потреби людства в джерелах енергії зростають, відповідно, зростає й антропогенний вплив на довкілля. Тому пошук екологічно безпечних, дешевих, нетоксичних та відновлюваних джерел енергії стає дуже актуальним завданням. Альтернативою природному паливу, що на сьогодні використовують у промислових масштабах, може стати водень. Порівняно з природними енергоносіями (природний газ, нафта чи вугілля) він має вищу енергоемність, при цьому

продуктом його окиснення є вода, яка не завдає шкоди довкіллю. Основну частину водню для промислового використання отримують каталітичною конверсією метану водяною парою [1]. Цей метод потребує використання великих об'ємів природного газу (співвідношення витраченого газу до отриманого водню складає 3:1 умовних частин). Промислових масштабів набув метод газифікації коксівного вугілля, реалізація якого потребує високих температур та специфічного обладнання. При цьому

відбувається забруднення навколишнього середовища продуктами окиснення, серед яких і оксиди вуглецю.

Електрокаталітична реакція виділення водню (РВВ) – це один із найбільш перспективних методів його отримання у промислових масштабах. Основним недоліком цього методу є висока вартість електродних матеріалів із низькими значеннями перенапруги катодного виділення водню (метали платинової групи). Таким чином, розроблення високоефективних, стабільних і дешевих електродних матеріалів (електрокаталізаторів) для РВВ має вагомий вплив на вирішення проблеми широкомасштабного впровадження технологій водневої енергетики.

На сьогодні для РВВ пропонують велику кількість електродних матеріалів [2–5], які можна умовно розділити на дві групи: матеріали з використанням металів платинової групи та ті, у складі яких вони відсутні. Серед каталізаторів першої групи слід відмітити каталізатор, який складається із Pt на анілін-графеновій підкладці [6]. Для нього є характерними аномально низькі значення перенапруги виділення водню при густині струму 10 мА/см² (η_{10}) та кутового коефіцієнту (b) рівняння Тафеля ($\eta_{10} = -12$ мВ та $b = -29,33$ мВ відповідно). Для решти матеріалів на основі благородних металів η_{10} в середньому складає 20 – -50 мВ, а значення $b = -25$ – -60 мВ. Через високу вартість благородних металів отримання водню з використанням таких каталізаторів є економічно недоцільним. Електрокаталізатори другої групи, серед яких карбіди, сульфіди, нітриди, фосфіди та інші сполуки перехідних неметалів, мають дещо гірші характеристики, але їхня вартість значно

нижча. За даними роботи [4] встановлено, що каталізатори на основі CoP чи FeP, можуть бути перспективною альтернативою платиновим металам, оскільки мають найкращі характеристики для РВВ: $\eta_{10} \sim -50$ мВ, $b = -30$ – -35 мВ.

Окремою підгрупою каталізаторів, що не містять метали платинової групи, можна виділити карбіди тугоплавких металів [7–17], які проявляють високу стійкість до корозії, фізичну і хімічну стабільність та каталітичну активність і є відносно дешевими. Вони мають перспективу використання в процесах електролітичного отримання водню як самостійні каталізатори, і як носії благородних металів. У таблиці 1 наведено характеристики каталізаторів на основі карбідів вольфраму, які було синтезовано різними методами та протестовано в РВВ. З таблиці 1 видно, що найкращу активність (якщо порівнювати значення перенапруги η_{10}) проявляє композит W_2C/C (трубки) [10], який забезпечує перенапругу виділення водню, близьку до зазначеної в роботі [4] на каталізаторах на основі фосфіду заліза чи кобальту, а саме – $\eta_{10} = -50$ мВ, $b = -45$ мВ. Цей композит було одержано багатостадійним методом, який поєднував технологію Хаммера для одержання багатостінних вуглецевих трубок, та карбідизацію наночастинок вольфрам оксиду за температури 900 °С у середовищі аргону [10]. Композит складався з наночастинок (розмір від 2 до 5 нм) напівкарбіду вольфраму W_2C (~69 мас.%), осадженого на багатостінні вуглецеві трубки. Близькі до зазначених електрокаталітичних характеристик показав складніший композит на основі подвійних карбідів вольфраму з молібденом $W_2C@WC_{1-x}/Mo$ [9]. Цей композит

одержували за допомогою технології магнетронного розпилення: на вуглецеву тканину у Ar-плазмовій камері розпилювали WC, у результаті чого на ній утворювалися пористі плівки складу $W_2C@WC_{1-x}$ (товщина ~ 30 нм), потім на шар $W_2C@WC_{1-x}$ напилювали шар Мо, при цьому зменшувалася товщина карбідного шару ($\sim 11,2$ нм) [9]. Розмір частинок $W_2C@WC_{1-x}$ у композиті становив ~ 9 нм. Якщо для порівняння каталітичної активності використовувати коефіцієнт Тафеля b , то найкращі характеристики мають каталізatori складу Pt-WC_{1-x}@C [7] та (Mo,W)₂C/C [8], для яких $b \sim 35$ мВ. Каталізатор Pt-WC_{1-x}@C було одержано у дві стадії [7]: спочатку плазмодинамічним методом при високошвидкісному розпиленні плазми, що містила W і C, в інертній

атмосфері Ar отримували WC_{1-x}@C; потім методом мокрого просочення до складу каталізатора додавали Pt (до 10 мас.%). Каталізатор (Mo,W)₂C/C також отримували у декілька етапів [8]: спочатку отримували окиснені вуглецеві нанотрубки (окиснення проводили парами HNO₃ за температури 200 °C 48 годин); окремо отримували карбіди Мо та W розчиненням у етанолі їхніх хлоридів (MoCl₅, WCl₆); потім карбіди та трубки перемішували і в роторному випарювачі осушували від етанолу; отримані зразки висушували і спікали за температури 800 °C у середовищі водню; насамкінець, проводили пасивування поверхні зразків сумішшю O₂ та N₂ (за температури 25 °C, три години).

Таблиця 1

Характеристики каталізаторів на основі карбідів вольфраму, одержаних різними методами в реакції виділення водню із розчинів H₂SO₄

Table 1.

Characteristics of catalysts based on tungsten carbides obtained by various methods for hydrogen evolution reaction from H₂SO₄ solutions.

Каталізатор	Метод синтезу	- b , мВ	- η_{10} , мВ	Л-ра
Pt-WC _{1-x} /C	плазмохімічний	32	127	[7]
(Mo,W) ₂ C/C (трубки)	хімічний синтез – термічне оброблення	34	92	[8]
W ₂ C@WC _{1-x} /Mo	магнетронне напилення	41	58	[9]
W ₂ C/C (трубки)	карбіди́зація в розчинах	45	50	[10]
P-W ₂ C/N-C	нагрів за 400 °C H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ та NH ₂ C(=NH)NHCN	53	89	[11]
WC/C	синтез у розплавах	54,4	112	[12]
WC/W	відпал – карбіди́зація	55,5	87	[13]
W ₂ C	карбіди́зація	67,8	153	[14]
W ₂ C/W	анодування – відновлення – карбіди́зація	84,9	132	[15]
Fe ₃ W ₃ C	карбіди́зація в розчинах	91	226	[16]
WC/C	полімеризація – співосадження – карбіди́зація	93	220	[17]

Одним із недоліків переважної кількості методів синтезу карбідів вольфраму (у роботі [18] детально розглянуто основні методи одержання ультрадисперсних карбідів вольфраму) – це багатостадійність. Наприклад, каталізатор WC/W із дещо нижчими характеристиками ($\eta_{10} = -87$ мВ, $b = -55,5$ мВ) одержано у три стадії [13]: спочатку ромбічний WO_2 було отримано окисненням W фольги на повітрі за температури 600°C протягом 2 годин; потім WO_2 відпалювали в жорстких умовах вакууму (температура – 800°C , час – 40 хв) із метою одержання WO_3 ; після цього карбідизацією з CH_4 за температури 800°C (20 хвилин) одержували композит WC/W.

Нанорозмірні карбідні матеріали можна електрохімічно отримати в сольових розплавах та здійснювати їхнє легування в одну стадію синтезу. Змінюючи умови синтезу: склад та співвідношення прекурсорів карбіду (окисеновмісних сполук вольфраму та вуглецю), катодну густину струму, напругу на ванні, можна отримати широкий перелік композиційних електролітичних матеріалів на основі карбідів вольфраму, який включає як однофазні системи (металевий вольфрам, вуглець), так і численні багатофазові суміші карбідів вольфраму з вільним вуглецем та металевим вольфрамом.

Як видно з таблиці 1, до складу майже всіх матеріалів входить вуглець (як підкладка або частина композиту). Високотемпературний електрохімічний синтез (БЕС) дозволяє одержувати вуглецеві матеріали різної морфології та структури [19].

Відомі роботи [20–24], де вказано, що металевий вольфрам також можна розглядати як електродний матеріал для РВВ. Автори дослідили електрокаталітичні власти-

вості в кислотному та лужному електроліті як суцільного вольфрамового електрода (відполірований W стрижень) [21, 22], так і вольфраму, осадженому на вуглецевій матриці [23] (для $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 - \eta_{10} = -105$ мВ, $b = -58$ мВ). Металевий вольфрам також можна отримати методом БЕС. Порошки вольфраму в цій роботі було отримано електрохімічним відновленням окисеновмісних сполук вольфраму на галієвому катоді у розплаві хлоридів натрію та кальцію [24].

Незважаючи на те, що наукові засади БЕС карбідів вольфраму було розроблено майже 40 років тому [25], їхні фізико-хімічні та електрокаталітичні властивості залежно від умов синтезу практично не досліджено. Тому дослідження каталітичних властивостей електролітичних матеріалів на основі вольфраму та вуглецю є актуальним науковим та прикладним завданням.

Метою цієї роботи є порівняльна оцінка електрокаталітичної активності синтезованих за різних умов композитних сумішей різного складу карбідів вольфраму (WC і W_2C), вуглецю та металевого вольфраму в реакції виділення водню з сірчанокислих розчинів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Порошки вольфраму одержували електрохімічним відновленням дрібнодисперсного (розмір частинок – 30–80 мкм) вольфраму (VI) оксиду в розплавленій електролітній суміші $CaCl_2$ – $NaCl$ (масове співвідношення компонентів вказано у табл. 2) із використанням рідкого галієвого електрода в атмосфері аргону при постійній густині струму $0,4\text{ А/см}^2$ протягом 4,7 год, за температури 600°C . Оскільки різниця температур кристалізації розплавленого електроліту (507°C) та галію ($\sim 30^\circ\text{C}$)

є великою, то відокремлення сольової та металевої фази після електролізу не викликало труднощів. Після повного розчинення сольової фази у 0,1М HCl, розчин і тверді фази розділяли методом декантації. Утворений дрібнодисперсний продукт промивали декілька разів дистильованою водою до відсутності якісної реакції на наявність у декантаті аніонів хлору (реакція з розчином нітрату срібла). Відмитий від залишків електроліту осад сушили ($\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) до постійної маси. Детально методику та механізм синтезу вольфраму описано у роботі [24].

Порошки вуглецю одержували потенціостатичним електролізом карбонату літію в розплавленій суміші NaCl–KCl (табл. 1) при потенціалі $E = -1,9\text{ В}$ на Pt катоді. Електроліз проводили в атмосфері аргону протягом 2 годин за температури $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тверду суміш продуктів електролізу та електроліту розчиняли у гарячій дистильованій воді і дисперсний чорний порошок відми-

вали при кип'ятінні до негативної реакції на хлорид-іон. Потім отриманий порошок сушили за температури $105\text{--}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ на повітрі. Конструкцію електрохімічної комірки, детальну методику та механізм описано у роботі [26].

Композитні матеріали, основними компонентами яких є карбіди вольфраму, отримували гальваностатичним електролізом при катодній густині струму $\sim 0,08\text{ А/см}^2$ із електролітної суміші складу NaCl–KCl– $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--CO}_2$ (табл. 2) [27, 28]. Змінюючи концентрацію дивольфраамату натрію та тиску CO_2 в реакторі, керували складом та виходом кінцевого продукту. Електрохімічний синтез та відмивку отриманих продуктів проводили за методикою електрохімічного отримання вуглецю [26], але для цього використовували електрохімічну установку автоклавного типу, яка дозволяла працювати за високих температур ($\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) та тиску (до 20 атм.).

Таблиця 2

Умови електрохімічного синтезу матеріалів для електрокаталітичного тестування

Table 2.

Electrochemical synthesis conditions of the materials for electrocatalitical testing.

Матеріал	Склад електроліту, мас. %	$t, ^{\circ}\text{C}$	$i_k, \text{ А/см}^2$ $U, \text{ В}$	$V, \text{ г·А/год}$
W	NaCl (32,5) – CaCl_2 (66,7) – WO_3 (0,8)	600	0,40 4,05–3,30	0,20
C	NaCl (40,0) – KCl (50,0) – Li_2CO_3 (10,0)	750	0,70 $\sim 1,90^{**}$	0,04
WC/C	NaCl (39,9) – KCl (50,8) – $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (9,3)– CO_2^*	750	0,07 1,75–1,70	0,04
$\text{W}_2\text{C/WC}$	NaCl (37,6) – KCl (47,9) – $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (14,5) – CO_2^*	750	0,08 1,75–1,44	0,90

i_k – густина катодного струму; U – напруга на ванні; V – швидкість осадження;

* – тиск, 1,25 МПа; ** – потенціал, В

Фазовий склад, морфологію та структуру отриманих порошків було охарактеризовано методами рентгенофазового аналізу (РФА) (дифрактометр «ДРОН-3М»); сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) (мікроскоп JEOL JSM-35 із використанням детекторів вторинних та відбитих електронів); спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС) (мікроскоп Renishaw in Via Raman Microscope, як джерело збудження використовували He-Ne лазер із довжиною хвилі 633 нм із потужністю 10%) та диференційного термогравіметричного аналізу (ДТА) (термоаналізатор Derivatograph Q-1500 D system Paulik).

Дослідження виділення водню у кислотних електролітах здійснювали в стандартній триелектродній електрохімічній комірці. Як робочі електроди використовували графітові стрижні з нанесеним шаром каталізатора на основі порошків вольфраму, вуглецю чи карбідів вольфраму WC і W_2C . Виготовлення робочих електродів здійснювали у декілька етапів. Суміш порошку (масою 0,01 г) із 5% спиртовим розчином Nafion (D521 NAFION®, DUPONT™) наносили на відполірований торець ($S = 0,34 \text{ см}^2$) графітових стрижнів. Після цього електроди сушили спочатку за кімнатної температури протягом 24 годин, а потім 3 години в сушильній шафі за температури 110 °C. За різницею маси готового електрода з нанесеним шаром каталізатора та маси вихідного графіту оцінювали питому масу каталізатора на одиницю робочої поверхні досліджуваного електрода. Неробочу поверхню електрода екранували лабораторною плівкою Parafilm «М» (American National Can™). Для порівняння досліджували каталітичну активність вихідного графітового електрода та

платини однакової поверхні з досліджуваними електродами ($0,34 \text{ см}^2$). Допоміжним електродом слугувала платинова пластинка. Камеру робочого електрода від допоміжного електрода відокремлювали скляним фільтром. Потенціал робочого електрода вимірювали відносно хлорсрібного електрода порівняння («ЕВЛ-1М3,1»). Поляризаційні вимірювання здійснювали за кімнатної температури при швидкості поляризації 5 мВ/с потенціостатом «ПІ-50-1.1», програматором «ПР-8» та реєструючим пристроєм «ЛКД-4». Як робочий розчин використовували 1N розчин H_2SO_4 , через який барботували високочистий (99,993 %) аргон. У сучасних літературних джерелах для оцінки активності порошкових каталізаторів використовують такі показники: початок виділення водню – $E_n(B)$; перенапругу за густини струму 10 мА/см^2 – $\eta_{10}(B)$; кутовий коефіцієнт нахилу прямої для ділянки Тафеля – b (мВ). У цій роботі ми використовували такий самий алгоритм тестування.

На рис. 1 наведено рентгенівські дифрактограми синтезованих зразків електролітичних порошків (C, W, WC/C, W_2C /WC/C), які наносили на робочу поверхню графітових електродів.

Для вуглецевого матеріалу на дифрактограмі (рис. 1, спектр 1) не зафіксовано жодного рефлексу, характерного відомим кристалічним модифікаціям вуглецю (графіт, алмаз, вуглецеві нанотрубки тощо), окрім гало у межах кутів 2θ 15–25 °. Це свідчить про рентгеноаморфність синтезованого зразка. На дифрактограмі, що характеризує вольфрам (рис. 1, спектр 2), отриманий з електролітної суміші $NaCl$ – $CaCl_2$ – WO_3 , зафіксовано лише рефлeksi, характерні для його модифікації кубічної сингонії (карт-

ка ICDD бази даних PDF-2 № 00-004-0806). Помітним є розширення для всіх характеристичних піків (110, 200, 211), що може свідчити про наявність деформацій та напруженості всередині кристалічної решітки, а також зменшення розміру кристалітів. Розмір кристалітів вольфраму становить ~30 нм (розраховано за допомогою рівняння Селякова – Шерера). На дифрактограмах карбідів вольфраму (рис.1, спектри 3–4), окрім основних рефлексів карбідних фаз WC і W_2C (відповідно, картки № 00-025-1047, 00-035-0776), реєструється гало (2θ 15–25 °), характерне для аморфних фаз вуглецю. Тобто, продуктом синтезу з електролітної суміші $NaCl-KCl-Na_2W_2O_7-CO_2$ є композити WC/ W_2C із вільним вуглецем. Методом ДТА [29] встановлено, що вміст вільного вуглецю становить близько 3 мас.%. Композит на основі напівкарбіду вольфраму W_2C , окрім вуглецевої фази, містить також незначні включення монокарбіду вольфраму (~7 %). Розрахований розмір кристалітів WC і W_2C становить ~20–30 нм.

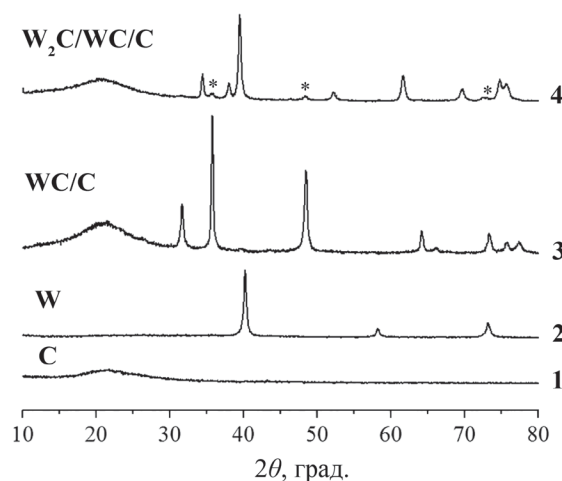


Рис. 1. Типові дифрактограми синтезованих порошків, використаних для виготовлення каталізаторів: 1 – вуглець, 2 – вольфрам, 3 – WC/C, 4 – W_2C /WC/C (* – позначено фазу WC)

Fig. 1. Typical diffractograms of synthesized catalyst powders: 1 – carbon, 2 – tungsten, 3 – WC/C, 4 – W_2C /WC/C (WC phase marked by *).

Порошки вуглецю та його складової у композитах на основі карбідів вольфраму характеризували методом спектроскопії КРС (рис. 2).

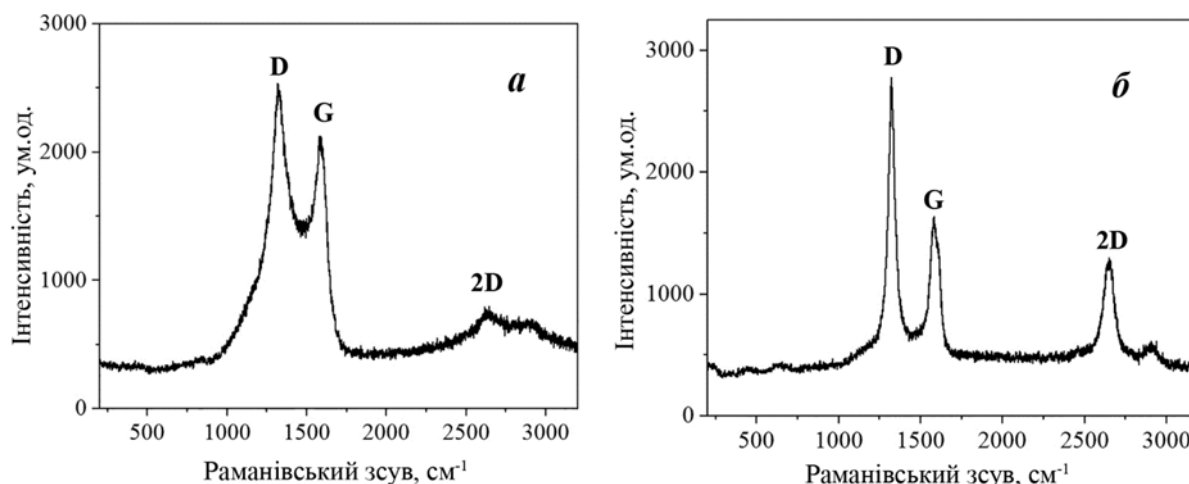


Рис. 2. – Спектри КРС: (а) – електролітичного вуглецю; (б) – композиту WC/C. Потужність He-Ne (633 нм) лазера 10%

Fig. 2. – Raman spectra of: (a) – electrolytic carbon; (b) – WC/C composite. The power of the He-Ne (633 nm) laser is 10%.

Для обох випадків зафіксовано характерні для вуглецевих матеріалів піки D, G, 2D із високим значенням відношення інтенсивностей I_D/I_G (1, 2 – для чистого вуглецю; 1,7 – для WC/C), що вказує на високий рівень неупорядкованості кристалічної структури електролітичного вуглецю. На основі цих співвідношень за рівнянням (1) [30] розраховано середні значення розміру вуглецевих частинок. Для чистого вуглецю вони складають 32 нм, а у композиті WC/C – 22 нм:

$$L_a = (2,4 \cdot 10^{-4}) \cdot \lambda_l^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}, \quad (1)$$

де L_a – розмір кристалітів, нм; λ_l – довжина хвилі лазера, нм; I_D/I_G – співвідношення інтенсивностей D і G піків спектру КРС.

Описані вище характеристики впливають на морфологію (рис. 3) синтезованих каталітичних матеріалів, яка відіграє вирішальну роль у формуванні каталітичної активності.

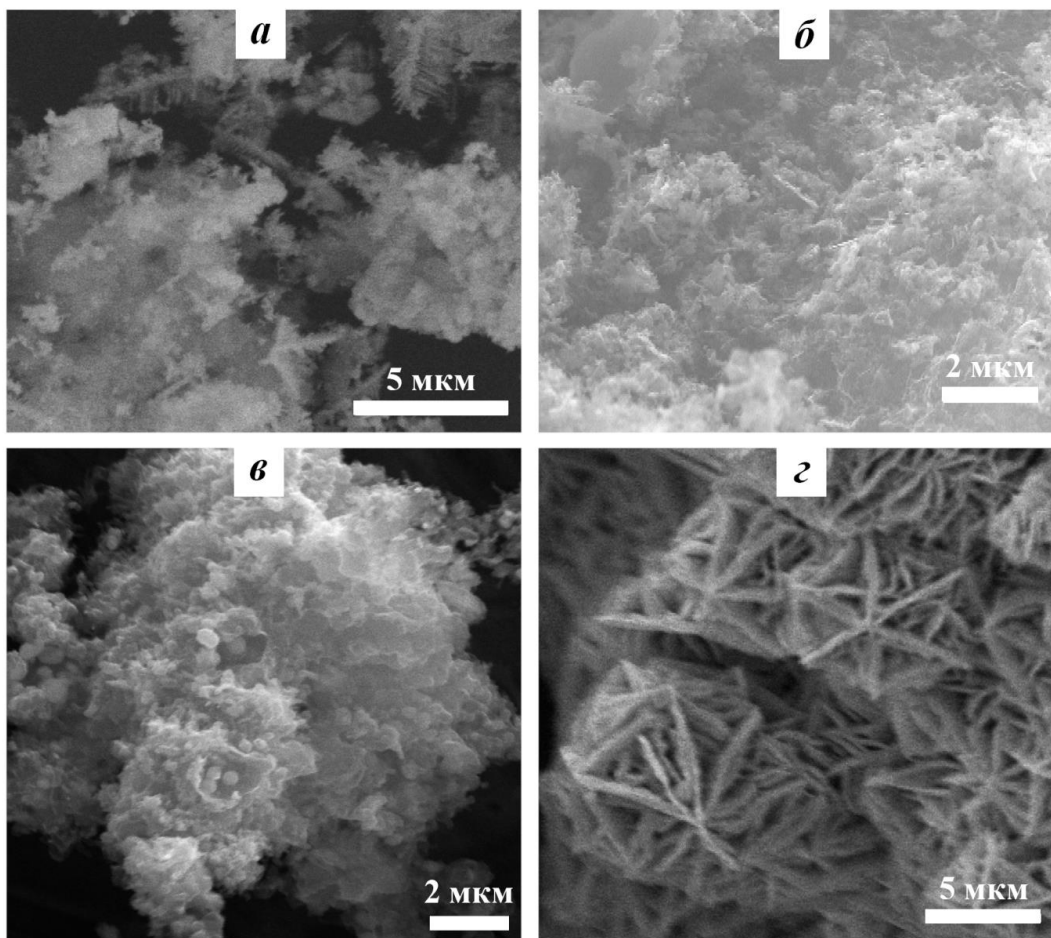


Рис. 3. – Зображення СЕМ: (а) – вольфраму; (б) – вуглецю; (в) – композиту WC/C; (г) – напівкарбід вольфраму W_2C

Fig. 3. – SEM images of: (a) – tungsten; (b) – carbon; (c) – WC/C composite; (d) – tungsten semicarbide W_2C .

Агломерати мікрочастинок вольфраму, вуглецю та композиту WC/C мають неправильні форми з відсутністю чітко вираженої кристалічності структур (рис. 3 а, б, в). Частинки відрізняються за розміром і формою. Для вольфраму характерна наявність незначної кількості включень у вигляді дендритних структур, для WC/C – сферичних. Морфологія W_2C відрізняється від WC, кристаліти (середній розмір ~ 20 нм) об'єднуються в агломерати у вигляді шестипроменевих зірок, розмір яких знаходиться в межах 5–10 мкм (рис. 3 г).

Вказані вище чинники можуть позитивно вплинути на каталітичні властивості наших зразків. Деформація, або спотворення кристалічної решітки матеріалу призводить до створення нових або модифікації існуючих активних центрів на поверхні ка-

талізатора чи зміни адсорбційних властивостей матеріалу. Своєю чергою, розмір частинок (кристалітів) безпосередньо впливає на питому поверхню матеріалу: що менший розмір частинок, то більшою буде поверхня каталізатора. Агломеровані частинки карбіду вольфраму вкриті шаром вільного вуглецю, що запобігає окисненню поверхні карбіду до оксиду WO_3 , для якого каталітична активність є значно меншою. Вміст вуглецю в карбідних композитах не занадто високий (до 3 мас.%), щоб знижувати активність каталізатора шляхом закупорювання пор. Морфологія зразків карбідних композитів забезпечує збільшену питому поверхню (~ 50 м²/г). Таким чином, одержані порошки можуть мати непогану каталітичну активність для РВВ.

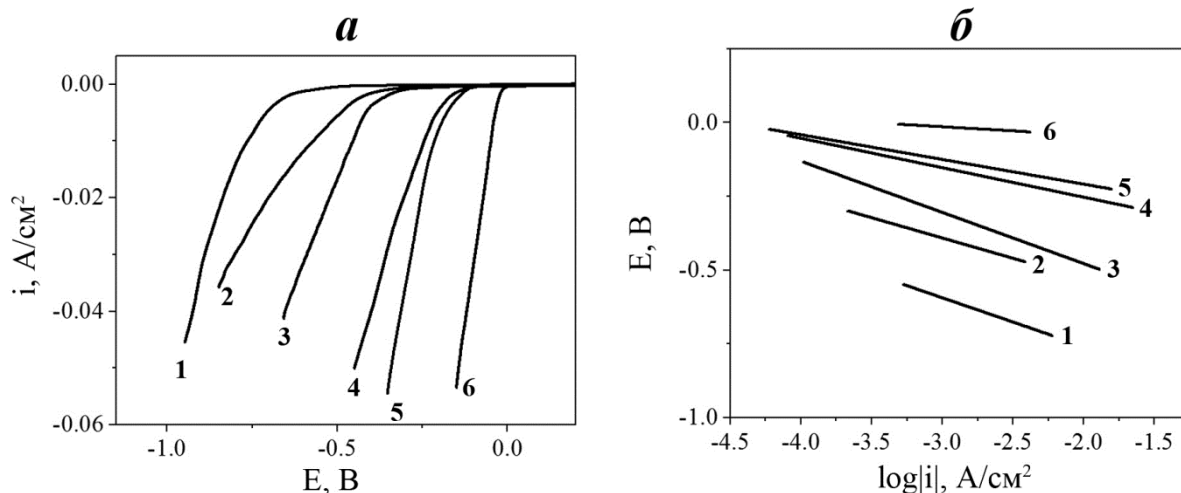


Рис. 4. – Вольтамперограми виділення водню (а) та залежність струму від напруги в напівлогарифмічних координатах (б) на чистому графітовому електроді (1), Pt (6) та графіті з нанесеними: вольфрамом (2); вуглецем (3); $W_2C(WC/C)$ (4); WC/C (5). Електроліт – 1N розчин H_2SO_4 , швидкість поляризації 5 мВ/с, температура 21 °С. Потенціал перераховано відносно стандартного водневого електроду.

Fig. 4. – The voltammograms of hydrogen evolution (a) and current-voltage dependence on a semi-logarithmic scale (b) on a pure graphite electrode (1), Pt (6) and graphite with applied: tungsten (2); carbon (3); $W_2C(WC/C)$ (4); WC/C (5). Electrolyte – 1N H_2SO_4 , polarization speed 5 mV/s, temperature 21 °C. The potential is calculated relative to a standard hydrogen electrode.

На рис. 4а показано поляризаційні характеристики досліджуваних електродів при виділенні водню з розчину сірчаної кислоти.

Як видно з наведених даних, початок виділення водню (E_n) на графіті фіксується при потенціалі $\sim -0,5$ В, а значення $\eta_{10} = -0,76$ В. На такому ж самому електроді з нанесеними вольфрамом, вуглецем чи карбідами вольфраму перенапряга виділення водню зменшується. Для порівняння активності також наведено вольтамперні залежності для Pt електрода (рис. 4, крива б). Окрім перенапряга, важливим параметром, що відображає активність електродного матеріалу, є кутовий коефіцієнт b , який визначається з нахилу прямої для ділянки Тафеля (у напівлогарифмічних координатах). Невисокі значення цього коефіцієнта вказують на високу швидкість реакції. Тобто каталізатор полегшує електрохімічну реакцію, знижуючи енергетичний бар'єр для виділення водню. Для визначення b на основі даних вольтамперограм (рис. 4 а) побудовано залежності густини струму від потенціалу у напівлогарифмічних координатах ($E-\lg(i)$). На рис. 4 б показано залежності для лінійної ділянки вольтамперної кривої.

У таблиці 3 зведено розраховані параметри виділення водню з 1N розчину H_2SO_4 на шести досліджених електродах. Найменше (не враховуючи Pt-електрод) значення b характерне для електрода, виготовленого із суміші монокарбіду вольфраму з вільним вуглецем. Показники, що характеризують виділення водню, мають такі значення: E_n – $-0,05$ В; η_{10} – $-0,2$ В; b – -75 мВ.

Таблиця 3.

Характеристики реакції виділення водню з 1 N розчину H_2SO_4 на різних електродах

Table 3.

Characteristics of hydrogen evolution reaction from 1N H_2SO_4 at different electrodes.

№	Електрод	E_n , В	η_{10} , В	b , мВ
1	Графіт	-0,5	-0,76	-160
2	Pt	-0,02	-0,05	-25
3	Е-Вуглець	-0,25	-0,45	-130
4	Е-Вольфрам	-0,3	-0,55	-140
5	$W_2C/WC/C$	-0,1	-0,25	-85
6	WC/C	-0,05	-0,2	-75

Високі каталітичні характеристики зразка (6) зумовлені тим, що електронна структура карбіду вольфраму WC подібна до структури металевої Pt. На це вперше звернули увагу в 1973 році R.B. Levy і M. Boudart у роботі [31]. Пізніше, на основі теорії функціонала густини (Density-functional theory, DFT) було підтверджено це припущення. Інформацію щодо густини станів (Density of States, DOS) для WC і Pt наведено у роботах [6, 10, 13, 32–35]. Порівняння DOS WC і Pt показано на рис. 5 (зображення відтворено з робіт [32] та [6]). Із наведених даних (рис. 5 а) видно перекриття ліній $p-d$ WC, причому в інтервалі енергій $-2,5$ – -8 eV лінії C $2p$ -зон і W $5d$ -зон мають однакову форму та інтенсивність, а також розширення d -смуги у положенні між сполучними і антисполучними станами. Схожу будову має і платина (рис. 5 б). Форма лінії DOS поблизу центра d -смуги WC ($-2,25$ eV) також аналогічна з платиною. Оскільки центр d -смуги

WC і Pt знаходиться поблизу рівня Фермі, то це свідчить на користь того, що вони мають високу густину станів на рівні Фермі. Це забезпечує велику кількість вакантних орбіталей, які можуть приймати більше електронів, що робить реакцію більш імовірною. Значне розширення d -смуги для WC і Pt означає, що вони мають широкий діапазон енергетичних рівнів, які можуть бути використані для розміщення електронів. Як для WC, так і для Pt d -зона відносно делокалізована (d -електрони не дуже

локалізовані на окремих атомах). Це важливо для електрокаталітичної активності, оскільки дозволяє електронам вільно рухатися між атомами металу, що буде полегшувати реакцію. Більш детальну інформацію щодо впливу електронної структури на електрокаталітичну активність наведено у роботі [36]. Окрім того, у цій роботі міститься цікава інформація, яким чином можна змінювати електронну структуру матеріалу з метою створення нових дешевих електрокаталізаторів.

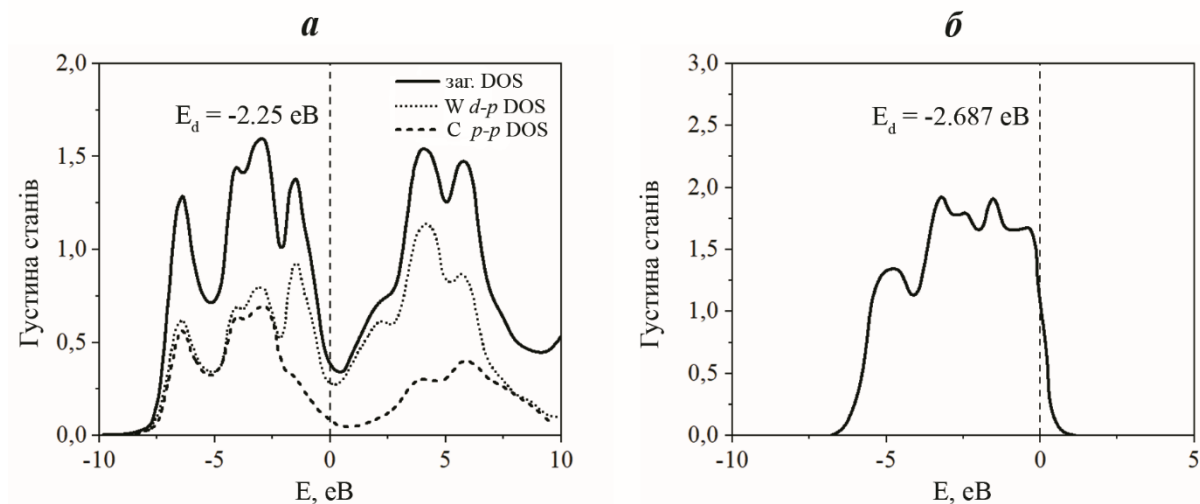


Рис. 5 – Порівняння густини станів Pt і WC: (а) – DOS гексагонального WC (відтворено з [32]); (б) – загальна DOS Pt (відтворено із [6]). Вертикальною пунктирною лінією показано рівень Фермі. E_d – центр d -смуги.

Fig. 5 – Comparison of Density of States of Pt and WC: (a) – DOS of hexagonal WC (replotted from [32]); (b) – total DOS of Pt (replotted from [6]). The vertical dashed line shows the Fermi level. E_d – the d -band center.

Оскільки електроди, до складу яких входять карбіди вольфраму (зразки (5) і (6), табл. 3), мають найкращі характеристики, то було зроблено порівняння (рис. 6) показників їхньої каталітичної активності (η_{10} , б) із літературними даними (табл. 1). Варто зазначити, що виконане порівняння має

дещо умовний характер, тому що конструкція і тип електродів у виконаних дослідженнях були різними. Крім цього, велику погрішність у значення густин струму вносить той факт, що, зазвичай, розраховують геометричну, а не активну площу електрода з нанесеним шаром каталізатора. Тобто

розраховані значення є ефективними, а не істинними, що слід враховувати в порівнянні з літературними даними. Із рис. 6 видно, що наші зразки WC/C та $W_2C/WC/C$ за каталітичною активністю (коефіцієнт b) знаходяться на рівні каталізаторів (9), (10), (11), які були синтезовані різними методами: (9) – карбідизація WO_3 (попередньо одержаного сольвотермічним методом) у

потічці CH_4/H_2 за температури 700 °C [13]; (10) – карбідизація композиту $WO_3 \cdot H_2O/W$ (який виготовлено анодуванням вольфрамової плівки за температури 50 °C і потенціалу 10 В) у суміші CH_4/H_2 за температури 600–750 °C [14]; (11) – карбідизація в розчинах метавольфрамату амонію, резорцину і формальдегіду за присутності нітрату заліза і тринатрійцитрату [15].

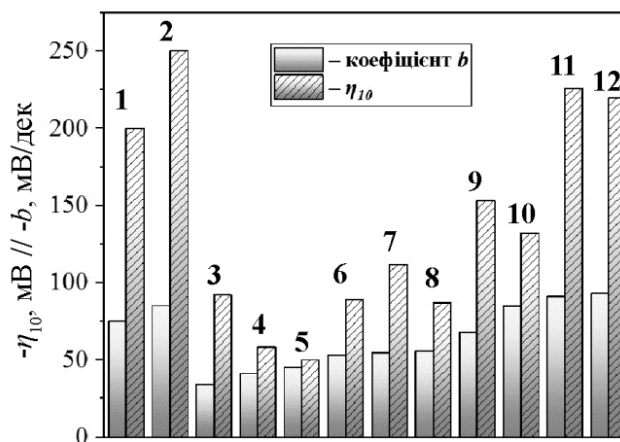


Рис. 6. – Порівняння значень перенапруги виділення водню та коефіцієнта Тафеля наших зразків: (1) – WC/C, (2) – $W_2C/WC/C$ з електрокаталізаторами з літературних джерел: (3) – $(Mo,W)_2C/C$ [7]; (4) – $W_2C@WC_{1-x}/Mo$ [8]; (5) – W_2C/C [9]; (6) – $P-W_2C/N-C$ [10]; (7) – WC/C [11]; (8) – WC/W [12]; (9) – W_2C [13]; (10) – W_2C/W [14]; (11) – Fe_3W_3C [15]; (12) – WC/C [16]

Fig. 6. – Comparison of values of hydrogen evolution overvoltage and Tafel coefficient for our samples: (1) – WC/C, (2) – $W_2C/WC/C$ with electrocatalysts from literary sources: (3) – $(Mo,W)_2C/C$ [7]; (4) – $W_2C@WC_{1-x}/Mo$ [8]; (5) – W_2C/C [9]; (6) – $P-W_2C/N-C$ [10]; (7) – WC/C [11]; (8) – WC/W [12]; (9) – W_2C [13]; (10) – W_2C/W [14]; (11) – Fe_3W_3C [15]; (12) – WC/C [16].

Основна перевага синтезованих електрохімічним методом матеріалів полягає у простоті їхнього одержання та невисоких питомих витратах реагентів. Крім цього, електрохімічний синтез у сольових розплавах дає можливість покращити каталітичну активність карбідів вольфраму за рахунок синергетичного ефекту, шляхом введення до їхнього складу легуючих елементів із високою каталітичною здатністю: дешевих

металів підгрупи заліза (Fe, Co, Ni) або невеликих кількостей благородних металів (Ag чи Pt).

ВИСНОВКИ. Композитні матеріали на основі карбіду вольфраму зі вмістом вуглецю не вищим за 3 мас.%, синтезовані методом високотемпературного електрохімічного синтезу з електролітної суміші $Na,K[Cl-Na_2W_2O_7-CO_2]$, мають каталітичну

активність в електролітичному виділенні водню з розчинів сірчаної кислоти, співставну з каталізаторами на основі металів платинової групи, що відкриває перспективу їхнього широкомасштабного використання в процесах водневої енергетики. Синтезований композитний каталізатор WC/C характеризується такими показниками: значення перенапруги виділення водню за густини струму 10 mA/cm^2 – $-0,2 \text{ В}$; кутовий коефіцієнт Тафеля b – -75 мВ .



Роботу виконано в межах теми відомчого замовлення «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторидних батарей, паливних комірок та генераторів водню», державний реєстраційний номер: № 0123U100606.

ELECTROLYTIC CATALYSTS BASED ON TUNGSTEN AND CARBON COMPOUNDS FOR THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION

**S. V. Kuleshov*, I. A. Novoselova,
O. V. Medvezhynska**

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academic Palladin Avenue, 03142 Kyiv, Ukraine*

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

The hydrogen evolution reaction (HER) is one of the most promising methods of obtaining high-purity hydrogen. However, the high cost and limited resources of materials with

low cathodic hydrogen evolution overvoltage values, such as platinum group metals, are the main obstacles to the use HER for obtaining hydrogen on an industrial scale. Therefore, it is necessary to develop new alternative materials and methods of their production. One of the promising materials are catalysts based on refractory metals, in particular tungsten carbides. Metal tungsten can also be used for these purposes. In our opinion, high-temperature electrochemical synthesis (HTES) in molten salts can be a promising method of obtaining materials with properties that meet the requirements for effective catalysts, namely: ultra-dispersity, high specific surface area, mesoporosity and defective structure, high chemical and electrochemical stability. Therefore, the purpose of this work is to evaluate the electrocatalytic activity of a group of materials for HER, which are obtained by HTES in melts. Four samples of electrolytic materials were chosen for the study: tungsten, carbon, tungsten mono- and semi-carbides (WC and W_2C). All samples were characterized in detail using X-ray diffraction (phase composition), SEM (morphology), Raman spectroscopy (structure of carbon phases), DTG (free carbon content).

Based on the analysis of the obtained data, it was established that all samples can be used as catalysts: crystallites have a nanometer size and a large number of structural defects; morphology provides increased surface area; tungsten carbide particles are covered with a layer of free carbon, which prevents oxidation of carbide to WO_3 , which has a lower catalytic activity; carbon particles are nanosized (20–30 nm) and contain a large number of structural defects; tungsten carbide-based samples contain free carbon, which increases the specific surface area, but does not cause clogging of pores.

Polarization measurements were carried out at room temperature at a polarization rate of 5 mV/s in a standard three-electrode cell with an Ag|AgCl reference electrode. 1N H₂SO₄ was used as a base solution, which was bubbled with high-purity argon. Onset potentials for all samples are -0.05 – -0.25 V (in order WC/C – W₂C/WC/C – C – W). The overvoltage and Tafel slope were calculated and WC/C composite was shown to have the lowest values of -0.2 V and -75 mV, respectively.

Electrolytic composite of tungsten carbide/carbon have demonstrated the best characteristics, so we plan to continue the development of synthesis method of carbide compounds, which will allow us to reveal even greater potential of carbide catalysts and pave the way for their wide application in catalytic processes.

Keywords: carbon and tungsten-based compounds, high-temperature electrochemical synthesis, electrocatalysis, hydrogen evolution.

ЛІТЕРАТУРА

1. Evolution paths from gray to turquoise hydrogen via catalytic steam methane reforming: current challenges and future developments / S. Saeidi et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2023. **183**. P. 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113392>.
2. Zeng M., Li Y. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. **3** (29). P. 14942–14962. <https://doi.org/10.1039/C5TA02974K>
3. Single-atom catalysts for electrochemical hydrogen evolution reaction: recent advances and future perspectives / Z. Pu et al. *Nano-Micro Letters*. 2020. **12** (1). P. 1–29. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0349-y>
4. A review of the electrocatalysts on hydrogen evolution reaction with an emphasis on Fe, Co and Ni-based phosphides / Z. Ge et al. *Journal of Materials Science*. 2020. **55** (29). P. 14081–14104. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05010-w>
5. Zou X., Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chemical Society Reviews*. 2015. **44**. P. 5148–5180. <https://doi.org/10.1039/c4cs00448e>
6. Highly stable single Pt atomic sites anchored on aniline-stacked graphene for hydrogen evolution reaction / S. Ye et al. *Energy & Environmental Science*. 2019. **12** (3). P. 1000–1007. <https://doi.org/10.1039/C8EE02888E>
7. Composite material WC_{1-x}@C as a noble-metal-economic material for hydrogen evolution reaction / I. Shanenkov et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. **834**. P. 155116. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155116>
8. Synergistic effect of molybdenum and tungsten in highly mixed carbide nanoparticles as effective catalysts in the hydrogen evolution reaction under alkaline and acidic conditions / Q. Fu et al. *ChemElectroChem*. 2020. **7** (4). P. 983–988. <https://doi.org/10.1002/celec.202000047>
9. Boosting hydrogen evolution performance by plasma-sputtered porous monolithic W₂C@WC_{1-x}/Mo film electrocatalyst / Sh. Xu et al. *Journal of Material Chemistry A*. 2020. **8** (37). P. 19473–194831–8. <https://doi.org/10.1039/D0TA05251E>
10. Ultrasmall and phase-pure W₂C nanoparticles for efficient electrocatalytic and photoelectrochemical hydrogen evolution / Q. Gong et al. *Nature Communications*. 2016. **7** (13216). P. 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms13216>
11. N-Carbon coated P–W₂C composite as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reactions over the whole pH range / G. Yan et al. *Journal of Material Chemistry A*. 2017. **5** (2). P. 765–772. <https://doi.org/10.1039/C6TA09052D>

12. Preparation of robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst WC/C by molten salt / P. Yan et al. *Nanomaterials*. 2020. **10** (9). P. 1621. <https://doi.org/10.3390/nano10091621>
13. High-performance tungsten carbide electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction / J. Huang et al. *Sustainable Energy Fuels*. 2020. **4** (3). P. 1078–1083. <https://doi.org/10.1039/C9SE00853E>
14. Tungsten carbide hollow microspheres with robust and stable electrocatalytic activity toward hydrogen evolution reaction / Y. Ling et al. *ACS Omega*. 2019. **4** (2). P. 4185–4191. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03449>
15. Self-supported mesoporous bitungsten carbide nanoplates electrode for efficient hydrogen evolution reaction / Sh. Wu et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. **45** (29). P. 14821–14830. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.165>
16. Compositional engineering of tungsten-based carbides toward electrocatalytic hydrogen evolution / C. Liu et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. **48**. P. 156501. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156501>
17. Structural and electrochemical studies of tungsten carbide/carbon composites for hydrogen evolution / C. Liu et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. **42** (50). P. 29781–29790. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.109>
18. Preparation technology of ultra-fine tungsten carbide powders: an overview / Y.-C. Wu et al. *Frontiers in Materials*. 2020. **7** (94). P. 1–11. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00094>
19. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts. *Electrochimica Acta*. 2016. **211**. P. 343–355. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.160>
20. Tungsten-based nanocatalysts: research progress and future prospects / S. Ke et al. *Molecules*. 2022. **27** (15). P. 4751. <https://doi.org/10.3390/molecules27154751>
21. Badawy W.A., Abd El-Hafez G.M., Nady H. Electrochemical performance of tungsten electrode as cathode for hydrogen evolution in alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. **40** (19). P. 6276–6282. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.061>
22. Abd El-Hafez G., Nady M., Walcarius A., Fekry A. Evaluation of the electrocatalytic properties of Tungsten electrode towards hydrogen evolution reaction in acidic solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. **44** (31). P. 16487–16496. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.223>
23. Single tungsten atoms supported on MOF-derived N-doped carbon for robust electrochemical hydrogen evolution / W. Chen et al. *Advanced Materials*. 2018. **30**. P. 1800396. <https://doi.org/10.1002/adma.201800396>
24. Bosenko O., Kuleshov S., Bykov V., Omel'chuk A. Electrochemical reduction of tungsten (VI) oxide from a eutectic melt CaCl₂–NaCl under potentiostatic conditions. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2022. **87** (7–8). P. 897–889. <https://doi.org/10.2298/JSC211105008B>
25. Shapoval V.I., Kushkhov H.B., Novoselova I.A. High-temperature electrochemical synthesis of tungsten carbides. *Journal of Applied Chemistry*. 1985. **58** (5). P. 1027–1030. [in Russian]
26. Peculiarities of electroreduction of Li₂CO₃ in the equimolar melt of sodium and potassium chlorides / I.A. Novoselova et al. *Ukrainian Chemical Journal*. 2021. **87** (6). P. 104–110. [in Ukrainian] <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.06.2021.70-81>
27. Electrochemical synthesis of tungsten carbides in molten salts for electrocatalysis / I.A. Novoselova et al. *Ukrainian Chemical Journal*. 2016. **82** (11). P. 67–76. [in Ukrainian].
28. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Fedoryshena E.N., Bykov V.N., Electrochemical synthesis of tungsten carbide in molten salts, its properties and applications. *ECS Transactions*. 2018. **86** (14). P. 81–94. <https://doi.org/10.1149/08614.0081ecst>

29. Thermal stability of electrolytic powders of nanocrystalline tungsten carbide WC / I.A. Novoselova et al. *Ukrainian Chemical Journal*. 2018. **84** (3). P. 62–68. [in Ukrainian].
30. Cançado L. G., Takai K., Enoki T. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 2006. **88** (16). P. 163106.
<https://doi.org/10.1063/1.2196057>
31. Levy R.B., Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *Science*. 1973. **188** (4099). P. 547–549.
<https://doi.org/10.1126/science.181.4099.547>
32. Yates J.L.R., Spikes G.H., Jones G. Platinum–carbide interactions: core–shells for catalytic use. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. **15** (6). P. 4250–4258.
<https://doi.org/10.1039/C4CP04974H>
33. Jimenez-Orozco C., Florez E., Montoya A., Rodriguez J.A. Binding and activation of ethylene on tungsten carbide and platinum surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. **21** (31). P. 17332–17342.
<http://dx.doi.org/10.1039/C9CP03214B>
34. Ab initio calculation for electronic structure and optical property of tungsten carbide in a TiCN-based cermet for solar thermal applications / S. Hayakawa et al. *Scientific Reports*. 2023. **13** (1). P. 9407.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-36337-4>
35. Structural design and electronic modulation of transition-metal-carbide electrocatalysts toward efficient hydrogen evolution / Q. Gao et al. *Advanced Materials*. 2019. **31** (2). P. 1802880.
<https://doi.org/10.1002/adma.201802880>
36. Cheng R., Min Y., Li H., Fu Ch. Electronic structure regulation in the design of low-cost efficient electrocatalysts: from theory to applications. *Nano Energy*. 2023. **115**. P. 108718.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108718>

REFERENCES

1. Saeidi S., Sápi A., Khoja A.H., Najari S., Ayesha M., Kónya Z., Asare-Bediako B.B., Tarczuk A., Hessel V., Keil F., Rodrigues A.E. Evolution paths from gray to turquoise hydrogen via catalytic steam methane reforming: current challenges and future developments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2023. **183**: 1–59.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113392>
2. Zeng M., Li Y. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. **3**(29): 14942–14962.
<https://doi.org/10.1039/C5TA02974K>
3. Pu Z., Amiin I.S., Cheng R., Wang P., Zhang C., Mu S., Zhao W., Su F., Zhang G., Liao S., Sun S. Single-atom catalysts for electrochemical hydrogen evolution reaction: recent advances and future perspectives. *Nano-Micro Letters*. 2020. **12**(1): 1–29.
<https://doi.org/10.1007/s40820-019-0349-y>
4. Ge Z., Fu B., Zhao J., Ma B., Chen Y. A review of the electrocatalysts on hydrogen evolution reaction with an emphasis on Fe, Co and Ni-based phosphides. *Journal of Materials Science*. 2020. **55**(29): 14081–14104.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05010-w>
5. Zou X., Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chemical Society Reviews*. 2015. **44**: 5148–5180.
<https://doi.org/10.1039/c4cs00448e>
6. Ye S., Luo F., Zhang Q., Zhang P., Xu T., Wang Q., He D., Guo L., Zhang Y., He C., Ouyang X., Gu M., Liu J., Sun X. Highly stable single Pt atomic sites anchored on aniline-stacked graphene for hydrogen evolution reaction. *Energy & Environmental Science*. 2019. **12**(3): 1000–1007.
<https://doi.org/10.1039/C8EE02888E>
7. Shanenkov I., Ivashutenko A., Shanenkova Y., Nikitin D., Zhu Y., Li J., Han W., Sivkov A. Composite material $WC_{1-x}@C$ as a noble-metal-economic material for hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*.

2020. **834**: 155116.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155116>
8. Fu Q., Peng B., Masa J., Chen Y.-T., Xia W., Schuhmann W., Muhler M. Synergistic effect of molybdenum and tungsten in highly mixed carbide nanoparticles as effective catalysts in the hydrogen evolution reaction under alkaline and acidic conditions. *ChemElectroChem*. 2020. **7**(4): 983–988.
<https://doi.org/10.1002/celec.202000047>
9. Xu S., Yang L., Liu Y.-Z., Hua Y., Gao X., Neville A. Boosting hydrogen evolution performance by plasma-sputtered porous monolithic $W_2C@WC_{1-x}/Mo$ film electrocatalyst. *Journal of Material Chemistry A*. 2020. **8**(37): 19473–194831–8.
<https://doi.org/10.1039/D0TA05251E>
10. Gong Q., Wang Y., Hu Q., Zhou J., Feng R., Duchesne P. N., Zhang P., Chen F., Han N., Li Y., Jin C., Li Y., Lee S.-T. Ultrasmall and phase-pure W_2C nanoparticles for efficient electrocatalytic and photoelectrochemical hydrogen evolution. *Nature Communications*. 2016. **7** (13216): 1–8.
<https://doi.org/10.1038/ncomms13216>
11. Yan G., Wu C., Tan H., Feng X., Yan L., Zanga H., Li Y. N-Carbon coated P- W_2C composite as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reactions over the whole pH range. *Journal of Material Chemistry A*. 2017. **5**(2): 765–772.
<https://doi.org/10.1039/C6TA09052D>
12. Yan P., Wu Y., Wei X., Zhu X., Su W. Preparation of robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst WC/C by molten salt. *Nanomaterials*. 2020. **10**(9): 1621.
<https://doi.org/10.3390/nano10091621>
13. Huang J., Hong W., Li J., Wang B., Liu W. High-performance tungsten carbide electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Sustainable Energy Fuels*. 2020. **4**(3): 1078–1083.
<https://doi.org/10.1039/C9SE00853E>
14. Ling Y., Luo F., Zhang Q., Qu K., Guo L., Hu H., Yang Z., Cai W., Cheng H. Tungsten carbide hollow microspheres with robust and stable electrocatalytic activity toward hydrogen evolution reaction. *ACS Omega*. 2019. **4**(2): 4185–4191.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03449>
15. Wu S., Chen X., Li Y., Hu H., Li Y., Chen L., Yang J., Gao J., Wang X., Li G. Self-supported mesoporous tungsten carbide nanoplates electrode for efficient hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. **45**(29): 14821–14830.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.165>
16. Liu C., Wang W., Wu S., Chen M., Zhou J., Zhou D., Chen B. Compositional engineering of tungsten-based carbides toward electrocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. **48**: 156501.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156501>
17. Liu C., Zhou J., Xiao Y., Yang L., Yang D., Zhou D. Structural and electrochemical studies of tungsten carbide/carbon composites for hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. **42**(50): 29781–29790.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.109>
18. Wu Y.-C., Yang Y., Tan X.-Y., Luo L., Zan X., Zhu X.-Y., Xu Q., Cheng J.-G. Preparation technology of ultra-fine tungsten carbide powders: an overview. *Frontiers in Materials*. 2020. **7** (94): 1–11.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00094>
19. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Volkov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts. *Electrochimica Acta*. 2016. **211**: 343–355.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.160>
20. Ke S., Min X., Liu Y., Mi R., Wu X., Huang Z., Fang M. Tungsten-based nanocatalysts: research progress and future prospects. *Molecules*. 2022. **27**(15): 4751.
<https://doi.org/10.3390/molecules27154751>
21. Badawy W.A., Abd El-Hafez G.M., Nady H. Electrochemical performance of tungsten electrode as cathode for hydrogen evolution in alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. **40**(19): 6276–6282.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.061>

22. Abd El-Hafez G., Nady M., Walcarius A., Fe-
kry A. Evaluation of the electrocatalytic pro-
perties of Tungsten electrode towards hydro-
gen evolution reaction in acidic solutions. *Inter-
national Journal of Hydrogen Energy*. 2019.
44(31): 16487–16496.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.223>
23. Chen W., Pei J., He C.-T., Wan J., Ren H.,
Wang Y., Dong J., Wu K., Cheong W.-C.,
Mao J, Zheng X., Yan W., Zhuang Z., Chen C.,
Peng Q., Wang D., Li Y. Single tungsten atoms
supported on MOF-derived N-doped carbon
for robust electrochemical hydrogen evolu-
tion. *Advanced Materials*. 2018. 30: 1800396.
<https://doi.org/10.1002/adma.201800396>
24. Bosenko O., Kuleshov S., Bykov V., Omel'-
chuk A. Electrochemical reduction of tungsten
(VI) oxide from a eutectic melt $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$
under potentiostatic conditions. *Journal of the
Serbian Chemical Society*. 2022. 87(7–8): 897–
889. <https://doi.org/10.2298/JSC211105008B>
25. Shapoval V.I., Kushkhov H.B., Novoselova I.A.
High-temperature electrochemical synthesis
of tungsten carbides. *Journal of Applied Che-
mistry*. 1985. 58(5): 1027–1030. (in Russian).
26. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omel'-
chuk A.O., Bykov V.M., Fesenko O.M. Pec-
uliarities of electroreduction of Li_2CO_3 in the
equimolar melt of sodium and potassium
chlorides. *Ukrainian Chemical Journal*. 2021.
87(6): 104–110. (in Ukrainian).
[https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.06.
2021.70-81](https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.06.2021.70-81)
27. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Fedoryshe-
na O.M., Karpushin M.A., Bykov V.M. Elec-
trochemical synthesis of tungsten carbides in
molten salts for electrocatalysis. *Ukrainian
Chemical Journal*. 2016. 82(11): 67–76. (in
Ukrainian).
28. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Fedoryshe-
na E.N., Bykov V.N., Electrochemical syn-
thesis of tungsten carbide in molten salts, its
properties and applications. *ECS Transactions*.
2018. 86(14): 81–94.
<https://doi.org/10.1149/08614.0081ecst>
29. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omelchuk A.O.,
Savchuk R.M., Bykov V.M. Thermal stability of
electrolytic powders of nanocrystalline tung-
sten carbide WC. *Ukrainian Chemical Journal*.
2018. 84(3): 62–68. (in Ukrainian).
30. Cançado L.G., Takai K., Enoki T. General equ-
ation for the determination of the crystallite
size L_a of nanographite by Raman spectros-
copy. *Applied Physics Letters*. 2006. 88(16):
163106. <https://doi.org/10.1063/1.2196057>
31. Levy R.B., Boudart M. Platinum-like behavior
of tungsten carbide in surface catalysis. *Sci-
ence*. 1973. 188(4099): 547–549.
<https://doi.org/10.1126/science.181.4099.547>
32. Yates J.L.R., Spikes G.H., Jones G. Platinum–
carbide interactions: core–shells for cataly-
tic use. *Physical Chemistry Chemical Physics*.
2015. 15(6): 4250–4258.
<https://doi.org/10.1039/C4CP04974H>
33. Jimenez-Orozco C., Florez E., Montoya A,
Rodriguez J.A. Binding and activation of ethy-
lene on tungsten carbide and platinum surfac-
es. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019.
21(31): 17332–17342.
<http://dx.doi.org/10.1039/C9CP03214B>
34. Hayakawa S., Chono T., Watanabe K., Kawa-
no S., Nakamura K., Miyazaki K. Ab initio
calculation for electronic structure and optical
property of tungsten carbide in a TiCN-based
cermet for solar thermal applications. *Scienti-
fic Reports*. 2023. 13(1): 9407.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-36337-4>
35. Gao Q., Zhang W., Shi Zh., Yang L. Tang Y.
Structural design and electronic modulation
of transition-metal-carbide electrocatalysts to-
ward efficient hydrogen evolution. *Advanced
Materials*. 2019. 31(2): 1802880.
<https://doi.org/10.1002/adma.201802880>
36. Cheng R., Min Y., Li H., Fu Ch. Electronic
structure regulation in the design of low-cost
efficient electrocatalysts: from theory to ap-
plications. *Nano Energy*. 2023. 115: 108718.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108718>

Стаття надійшла 19.07.2023.

IN SILICO ПРОГНОЗУВАННЯ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ БРОМПОХІДНИХ ГІДРОАКРИДИНІВ

С. А. Варениченко*, К. В. Янова, О. К. Фарат, В. І. Марков

Ukrainian State University of Chemical Technology, 49005 Dnipro, Ukraine

*e-mail: svetlanavarenichenko@gmail.com

Метою роботи було встановлення спектру біологічної активності нових похідних 9-бром-1,2,3,4-тетрагідроакридинів через обмежену кількість літературних даних. *In silico* прогнозування обраних бромпохідних гідрованих акридинів було проведено за допомогою веб-ресурсу SuperPred 3.0. Отримані результати було порівняно з результатами прогнозування діючих лікарських препаратів, які містять у своїй структурі акридиновий цикл – Такрину, Амїридину і Амсакрину. Враховувались результати $\leq 80\%$. Найбільш перспективною виявилася сполука 9-бромо-1,2,3,4-тетрагідроакридин. Спільною прогнозованою мішенню для бромпохідних гідрованих акридинів та усіх трьох лікарських препаратів є ДНК-(апуриновий або апіримідиновий сайт) ліаза з ймовірністю зв'язування в межах 82-97,5%. Спільними прогнозованими мішеннями для похідних 9-бром-1,2,3,4-тетрагідроакридинів, Такрину і Амсакрину є бутирилхолінестераза (90,4-98,2%) і фактор-посередник транскрипції 1- α (92,02-98,01%). Перспективними спільними мішеннями для подальших досліджень є катепсин D, толл подібний рецептор 8 і переносник глюкози, але необхідно зазначити що ймовірність зв'язування у вказаних лікарських препаратах була нижче 80%. Усі обрані сполуки були перевірені на відповідність критеріям Ліпінскі. Додатково було проведено *in silico* прогнозування гострої токсичності бромпохідних акридинів для щурів із чотирма типами введення. Найбільш безпечною сполукою за пероральним методом введення є сполука 9-бромо-2-трет-бутил-1,2,3,4-тетрагідроакридин (1570 мг/кг), тоді як більш токсичною за інших виявилася сполука 9-бромо-1,2,3,4-тетрагідроакридин (565,3 мг/кг). Розрахункова середня летальна доза Такрину після одноразової пероральної дози щурам становить 40 мг/кг. Результати прогнозування підтвердили перспективність подальших досліджень серед класу гідрованих бромпохідних акридинів.

Ключові слова: бромпохідні акридину, такрин, *in silico* прогнозування, ДНК-ліаза, бутирилхолінестераза.

ВСТУП. Похідні акридинів привертають до себе увагу своїм теоретичним та практичним значенням. Дослідження цих сполук грає важливу роль у вирішенні фундаментальних проблем будови, реакційної здатності і таутомерії органічних сполук, а також механізмів і регіонаправленості реакцій.

Представники ряду похідних гідроакридину застосовуються як протипухлинні, протівірусні, антибактеріальні, протималярійні, протигрибкові та протизапальні засоби [1–2]. Раніше було повідомлено про застосування похідних акридонооцтової кислоти (10-карбоксиметил-9-акридон) у фармакології. Ще

одне похідне гідроакридину – 1,2,3,4-тетрагідро-9-аміноакридин – препарат Такрин, який став першим лікарським засобом для лікування хвороби Альцгеймера [3].

Але поряд з ефективністю препарату спостерігається дуже виражений гепатотоксичний ефект, що спонукає проводити все нові дослідження у цій області. У зв'язку з цим зусилля багатьох дослідників направлені на пошуки аналогів «Такрин» серед похідних акридинів, які б проявляли більшу фармакологічну активність при нижчій токсичності [4–5].

Окремою проблемою є розроблення

препаративно доступних методів синтезу похідних акридинів як потенційно біологічно-активних сполук.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Метою роботи є прогнозування біологічної активності раніше синтезованих бромпохідних акридинів внаслідок електрофільного перегруповання гемінальних 3,1-бензоксазінів (схема 1) [6].

Надалі було проведено функціоналізацію бромпохідних акридинів взаємодією з N-арилmaleїмідами без застосування каталізаторів (схема 2) [7].

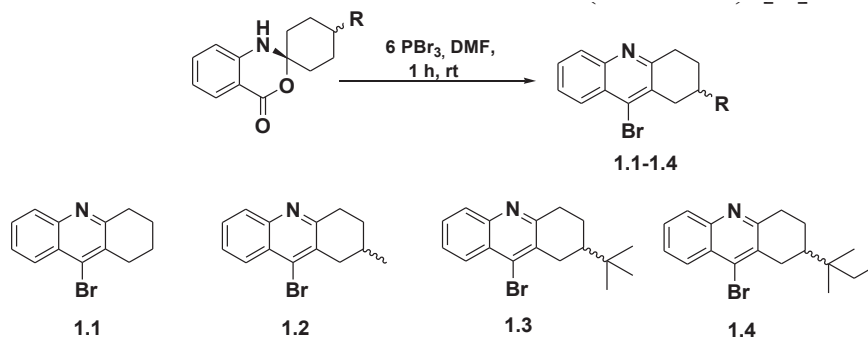


Схема 1

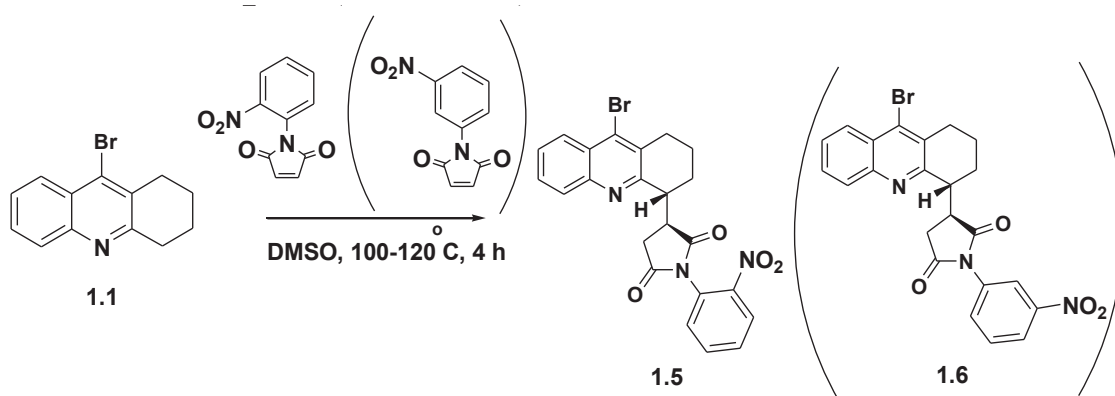


Схема 2

Попередні дослідження синтезованих за цим методом хлорпохідних акридинів показали широкий діапазон біологічної ак-

тивності та їхню подальшу перспективність [8]. Але відсутність зручних методів синтезу саме бромпохідних акридинів зумовила

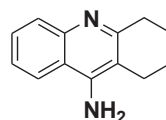
дефіцит інформації щодо їхньої біологічної активності.

Оскільки у літературі обмежена кількість відомостей щодо біологічної активності бромпохідних акридинів, то ми вирішили провести прогнозування *in silico* за допомогою веб-ресурсу SuperPred 3.0 <https://prediction.charite.de/index.php>. Веб-сервер SuperPred порівнює структурний відбиток вхідної молекули з базою даних ліків, пов'язаних з їхніми мішенями та шляхами впливу. Оскільки біологічний ефект є добре передбачуваним, якщо структурна подібність достатня, то веб-сервер дозволяє робити прогнози щодо області медичних показань нових сполук і знаходити нові висновки для відомих мішеней. Така інформація може бути корисною для класифікації ліків і прогнозування цілей. [9,10].

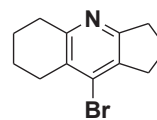
Прогнозування кодів АТС або мішеней малих молекул і, таким чином, отримання інформації про сполуки пропонує допомогу в процесі розроблення ліків. Прогноз АТС веб-сервера, а також передбачення цілі базується на моделі машинного навчання з використанням логістичної регресії та відбитків Моргана довжиною 2048. Для визначення мішені використовували базу даних ChEMBL версії 29. Значення зв'язування використовували для аналізів з організмом «Homo sapiens», тип аналізу В (зв'язування) або F (функціональний), і рівень достовірності принаймні 7. Значення активності використовували лише для типу IC₅₀, EC₅₀, K_p, K_d та активності.

Далі нами було проведено дослідження наявності ймовірної біологічної активності синтезованих сполук, а саме зв'язування з білками, рецепторами, ензимами клітин

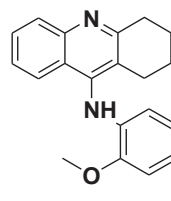
і т. п. за допомогою вказаного онлайн ресурсу (табл. 1–4). Отримані результати було порівняно з результатами прогнозування відомих лікарських засобів, таких як Такрин, Аміридин та Амсакрин (табл. 5–7).



Tacrine



Amiridinum



Amsacrine

За переліком прогнозованих цілей та ймовірності зв'язування сполуки 1.1–1.4 відповідають діючим лікарським засобам. Враховували результати $\leq 80\%$.

Зазначені прогнозовані цілі відіграють важливі ролі у регуляції життєдіяльності клітини, наприклад, ДНК-(апуриновий або апіримідиновий сайт) ліаза – багатофункціональний білок, який відіграє центральну роль у клітинній відповіді на окислювальний стрес під час перебігу таких захворювань, як гліома, меланома, рак очей [11].

Бутирилхолінестераза сприяє інактивації нейромедіатора ацетилхоліну. Може розкласти нейротоксичні фосфорорганічні етери і відіграє ключову роль у лікуванні хвороби Альцгеймера, когнітивних порушень, синдрому сімейної хіломікронемії, нейротоксичності, болю, інтоксикації отрутою [12, 13].

Таблиця 1.

Прогнозовані цілі зв'язування з молекулою гідрованого акридину 1.1

Table 1.

Predicted targets of binding to the hydrogenated acridine molecule 1.1.

Назва цілі	Код у базі ChEMBL	Код у базі UniProt	Візуалі- зація в базі PDB	Код у базі TTD	Ймовір- ність, %	Точність моделі, %
ДНК-(апуриновий або апиримідиновий сайт) ліаза	CHEMBL5619	P27695	6BOW	T13348	96,31	91,11
Фактор-посередник транскрипції 1- α	CHEMBL3108638	O15164	4YBM	–	92,65	91,11
Бутирилхолінестераза	CHEMBL1914	P06276	5LKR	T99799	90,41	95
Толл-подібний рецептор 8	CHEMBL5805	Q9NR97	3WN4	T48703	89,81	96,25
Рецептор ГАМК-А; α -1/ β -2/ γ -2	CHEMBL2095172	P14867	6X3T	T51487	88,22	92,67
Гістондеацетилаза 8	CHEMBL3192	Q9BY41	5VI6	T28887	87,66	93,99
Катепсин Д	CHEMBL2581	P07339	4OD9	T67102	86,85	98,95
Ядерний рецептор ROR- β	CHEMBL309128	Q92753	–	–	86,55	95,5
Моноаміноксидаза А	CHEMBL1951	P21397	2Z5Y	–	84,35	91,49
Переносник глюкози	CHEMBL2535	P11166	6THA	–	83,98	98,75
Мускариновий ацетил- холіновий рецептор M5	CHEMBL2035	P08912	6OL9	T79961	82,67	94,62
Серин/треонін- протеїнкіназа ULK1	CHEMBL6006	O75385	4WNO	–	82,22	76
Асоційований з ендоплаз- матичним ретикулумом амілоїдний β -пептид- сполучний білок	CHEMBL4159	Q99714	2O23	–	81,6	70,16
Глутатіон S-трансфераза Pi	CHEMBL3902	P09211	5J41	T21669	80,75	93,81
Член 2 підродини Н калієвих напружозалежних каналів	CHEMBL240	Q12809	5VA1	T20251	80	89,76

Толл-подібний рецептор 8 – ключовий компонент вродженого та адаптивного імунітету. TLR (Toll-подібні рецептори) контролюють імунну відповідь господаря проти патогенів шляхом розпізнавання молекулярних структур, специфічних для мікроорганізмів. Діє через MYD88 і TRAF6, що призводить до активації NF-каппа-В, секреції цитокінів і відповіді запаленню [14]. Бере участь у регуляції таких процесів, як алергічний риніт, аутоімунний діабет, дифузна великоклітинна В-клітинна лімфома, інфекція вірусом простого герпесу, меланома, системний червоний вовчак.

Рецептор ГАМК-А; α -1/ β -2/ γ -2 відіграє

важливу роль у формуванні функціональних гальмівних ГАМКергічних синапсів на додаток до опосередкування синаптичного гальмування як ГАМК-керований іонний канал. Субодиниця gamma2 є необхідною, але недостатньою для швидкого формування активних синаптичних контактів, і на синаптогенний ефект цієї субодиниці впливає тип α - та β -субодиниць, присутніх у пентамері рецептора. За участю цього рецептора перебігають процеси алкозалежності, дії анестезії, тривожних розладів, хронічного болю, циститу, депресії, епілепсії та епілептичних нападів, есенціального тремору [15,16].

Таблиця 2.

Прогнозовані цілі зв'язування з молекулою гідрованого акридину 1.2

Table 2.

Predicted targets of binding to the hydrogenated acridine molecule 1.2.

Назва цілі	Код у базі ChEMBL	Код у базі UniProt	Візуалізація в базі PDB	Код у базі TTD	Ймовірність, %	Точність моделі, %
Бутирилхолінестераза	CHEMBL1914	P06276	5LKR	T99799	94,11	95
Фактор-посередник транскрипції 1- α	CHEMBL3108638	O15164	4YBM	–	93,66	95,56
ДНК-(апуриновий або апіримідиновий сайт) ліаза	CHEMBL5619	P27695	6BOW	T13348	93,57	91,11
Катепсин Д	CHEMBL2581	P07339	4OD9	T67102	89,65	98,95
Субодиниця ядерного фактора NF-каппа-В p105	CHEMBL3251	P19838	1SVC	–	85,77	96,09
Переносник глюкози	CHEMBL2535	P11166	6THA	–	82,39	98,75
Цистиніламінопептидаза	CHEMBL2693	Q9UIQ6	5MJ6	–	81,3	97,64
Рецептор серотоніну 7 (5-HT7)	CHEMBL3155	P34969	–	T79062	80,48	90,71
Моноаміноксидаза А	CHEMBL1951	P21397	2Z5Y	–	80,15	91,49

Таблиця 3.

Прогнозовані цілі зв'язування з молекулою гідрованого акридину 1.3

Table 3.

Predicted targets of binding to the hydrogenated acridine molecule 1.3.

Назва цілі	Код у базі ChEMBL	Код у базі UniProt	Візуалізація в базі PDB	Код у базі TTD	Ймовірність, %	Точність моделі, %
Бутирилхолінестераза	CHEMBL1914	P06276	5LKR	T99799	96,54	95
Тирозил-ДНК-фосфодіестераза 1	CHEMBL1075138	O9NUW8	6N0D	–	95,81	71,22
ДНК-(апуриновий або апіримідиновий сайт) ліаза	CHEMBL5619	P27695	6BOW	T13348	95,44	91,11
Катепсин Д	CHEMBL2581	P07339	4OD9	T67102	94,47	98,95
Фактор-посередник транскрипції 1-α	CHEMBL3108638	O15164	4YBM	–	93,64	95,56
Мускариновий ацетилхоліновий рецептор M5	CHEMBL2035	P08912	6OL9	T79961	92,89	94,62
Гістондеацетилаза 8	CHEMBL3192	Q9BY41	5VI6	T28887	92,02	93,99
Член 2 підродини Н калієвих напружозалежних каналів	CHEMBL240	Q12809	5VA1	T20251	88,89	89,76
Мускариновий ацетилхоліновий рецептор M1	CHEMBL216	P11229	6OIJ	T28893	86,29	94,23
Моноаміноксидаза А	CHEMBL1951	P21397	2Z5Y	–	86,11	91,49
Казеїн кіназа II α/β	CHEMBL3038477	P67870	6TLS	T51565	85,46	99,23
Цистиніламінопептидаза	CHEMBL2693	Q9UIQ6	5MJ6	–	84,33	97,64
Толл-подібний рецептор 8	CHEMBL5805	Q9NR97	3WN4	T48703	83,85	96,25
Субодиниця ядерного фактора NF-каппа-В p105	CHEMBL3251	P19838	1SVC	–	82,61	96,09
Тирозин-протеїнкіназа CSK	CHEMBL2634	P41240	1BYG	T64721	82,04	78,61
Переносник глюкози	CHEMBL2535	P11166	6THA	–	81,62	98,75
Тирозин-протеїнкіназа FYN	CHEMBL1841	P06241	2DQ7	T17980	80,01	81,29

Таблиця 4.
Прогнозовані цілі зв'язування з молекулою гідрованого акридину 1.4

Table 4.

Predicted targets of binding to the hydrogenated acridine molecule 1.4.

Назва цілі	Код у базі ChEMBL	Код у базі UniProt	Візуалізація в базі PDB	Код у базі TTD	Ймовірність, %	Точність моделі, %
Бутирилхолінестераза	CHEMBL1914	P06276	5LKR	T99799	98,19	95
Тирозил-ДНК-фосфодіестераза 1	CHEMBL1075138	O9NUW8	6N0D	–	96,53	71,22
Катепсин Д	CHEMBL2581	P07339	4OD9	T67102	95,69	98,95
ДНК-(апуриновий або апіримідиновий сайт) ліаза	CHEMBL5619	P27695	6BOW	T13348	94,3	91,11
Фактор-посередник транскрипції 1-α	CHEMBL3108638	O15164	4YBM	–	92,2	95,56
Гістондеацетилаза 8	CHEMBL3192	Q9BY41	5VI6	T28887	90,22	93,99
Субодиниця ядерного фактора NF-каппа-В p105	CHEMBL3251	P19838	1SVC	–	88,86	96,09
Канабіноїдний рецептор CB2	CHEMBL253	P34972	6KPF	–	88,85	97,25
Мускариновий ацетилхоліновий рецептор M5	CHEMBL2035	P08912	6OL9	T79961	87,38	94,62
Цистиніламінопептидаза	CHEMBL2693	Q9UIQ6	5MJ6	–	84,94	97,64
Амінопептидаза N	CHEMBL1907	P15144	4FYT	T67272	83,82	93,31
Комплекс LSD1/CoREST	CHEMBL3137262	O60341	5L3D	–	83,49	97,09
Хемотаксичний рецептор анафілатоксину C5a	CHEMBL2373	P21730	6C1R	T15439	83,47	92,62
Ацетилхолінестераза	CHEMBL220	P22303	1F8U	T30082	82,62	94,45
Член 2 підродини H калієвих напружозалежних каналів	CHEMBL240	Q12809	5VA1	T20251	82,41	89,76
Казеїн кіназа II α/β	CHEMBL3038477	P67870	6TLS	T51565	82,38	99,23
Рецептор серотоніну 7 (5-HT7)	CHEMBL3155	P34969	–	T79062	80,5	90,71

Таблиця 5.

Прогнозовані цілі зв'язування лікарського засобу Такрину

Table 5.

Predicted drug binding targets of Tacrine.

Назва цілі	Код у базі ChEMBL	Код у базі UniProt	Візуалізація в базі PDB	Код у базі TTD	Ймовірність, %	Точність моделі, %
ДНК-(апуриновий або апіримідиновий сайт) ліаза	CHEMBL5619	P27695	6BOW	T13348	97,5	91,11
Асоційований з ендоплазматичним ретикуломом амілоїдний β -пептид-зв'язуючий білок	CHEMBL4159	Q99714	2O23	–	92,63	70,16
Бутирилхолінестераза	CHEMBL1914	P06276	5LKR	T99799	92,49	95
Фактор-посередник транскрипції 1- α	CHEMBL3108638	O15164	4YBM	–	92,02	95,56
Ядерний рецептор ROR- β	CHEMBL3091268	Q92753	–	–	90,87	95,5
Глутатіон S-трансфераза Pi	CHEMBL3902	P09211	5J41	T21669	84,53	93,81
Моноаміноксидаза A	CHEMBL1951	P21397	2Z5Y	–	84,32	91,49
Протеїнкіназа N1	CHEMBL3384	Q16512	4OTH	–	83,98	80,71
Толл-подібний рецептор 8	CHEMBL5805	Q9NR97	3WN4	T48703	83,2	96,25
Рецептор серотоніну 3a (5-HT3a)	CHEMBL1899	P46098	–	T64591	82,89	100
Циклооксигеназа-1	CHEMBL221	P23219	6Y3C	–	81,08	90,17

Таблиця 6.

Прогнозовані цілі зв'язування лікарського засобу Амїридину

Table 6.

Predicted drug binding targets of Amiridine.

Назва цілі	Код у базі ChEMBL	Код у базі UniProt	Візуалізація в базі PDB	Код у базі TTD	Ймовірність, %	Точність моделі, %
ДНК-(апуриновий або апіримідиновий сайт) ліаза	CHEMBL5619	P27695	6BOW	T13348	85,44	91,11
Протеїнкіназа N1	CHEMBL3384	Q16512	4OTH	–	82,86	80,71
Протеїнкіназа N2	CHEMBL3032	Q16513	4CRS	–	81,96	78
Тирозин-протеїнкіназа Lyn	CHEMBL3905	P07948	5XY1	–	81,39	75,53

Таблиця 7.

Прогнозовані цілі зв'язування лікарського засобу Амсакрину

Table 7.

Predicted drug binding targets of Amsacrine.

Назва цілі	Код у базі ChEMBL	Код у базі UniProt	Візуалізація в базі PDB	Код у базі TTD	Ймовірність, %	Точність моделі, %
Фактор-посередник транскрипції 1-α	CHEMBL3108638	O15164	4YBM	–	98,01	95,56
Казеїн кіназа II α/β	CHEMBL3038477	P67870	6TLS	T51565	92,18	99,23
Бутирилхолінестераза	CHEMBL1914	P06276	5LKR	T99799	91,55	95
Ядерний фактор еритроїдний 2-пов'язаний фактор 2	CHEMBL1075094	Q16236	2FLU	–	91,26	96
Рецептор прегнану Х	CHEMBL3401	O75469	6TFI	T82702	89,91	94,73
Збудливий транспортер амінокислот 1	CHEMBL3085	P43003	5LM4	–	89,58	94,67
Специфічний для яечка білок бромодомен	CHEMBL1795185	Q58F21	7L99	T90985	89,03	89,76
Протеїнова фосфатаза подвійної специфічності 3	CHEMBL2635	P51452	3F81	–	88,28	94
Іонотропний рецептор глутамату, AMPA 2	CHEMBL4016	P42262	2WJW	T42392	85,69	86,92
Ацетилхолінестераза	CHEMBL220	P22303	1F8U	T30082	85,53	94,45
Переносник глюкози	CHEMBL2535	P11166	6THA	–	84,56	98,75
ДНК-(апуриновий або апіримідиновий сайт) ліаза	CHEMBL5619	P27695	6BOW	T13348	82,32	91,11
Тирозин-протеїнкіназа CSK	CHEMBL2634	P41240	1BYG	T64721	80,78	78,61
Інгібітор α-субодиниці кінази ядерного фактора каппа-В	CHEMBL3476	O15111	5EBZ	–	80,35	95,83
Тирозин-протеїнкіназа ZAP-70	CHEMBL2803	P43403	2OZO	–	80,26	82,5
Субодиниця напругозалежного калієвого каналу Kv1.5	CHEMBL4306	P22460	–	T17569	80,25	94,03
Гістондеацетилаза 7	CHEMBL2716	Q8WUI4	3C10	–	80,2	89,44

Сполуки 1.5 і 1.6 проявили аналогічний перелік прогнозованих цілей та ймовірність зв'язування до сполук 1.1 та 1.2

Введення піролідинового фрагмента до сполук 1.5–1.6 всупереч очікуванням не сприяло збільшенню різномайття прогнозованих мішеней.

Спільною прогнозованою мішенню для сполук 1.1–1.6 та усіх трьох лікарських препаратів є ДНК-ліаза з ймовірністю зв'язування в межах 82–97,5%. Спільними прогнозованими мішенями для сполук 1.1–1.6 і Такрину та Амсакрину є бутирилхолінестераза (90,4–98,2%) і фактор-посередник транскрипції 1- α (92,02–98,01%).

Прогнозовані мішені, такі як асоційований з ендоплазматичним ретикуломом амілоїдний β пептид-зв'язуючий білок, ядерний рецептор ROR- β , глутатіон S-трансфе-

раза Рі та моноаміноксидаза А (+ сполуки 1.2 і 1.3) є спільними для Такрину і сполуки 1.1 Амсакрин та сполуки 1.3 і 1.4 проявляють спільну ймовірність зв'язування з казеїн-кіназою II α/β .

Перспективними для подальших досліджень є також прогнозовані мішені як катепсин Д, толл-подібний рецептор 8, переносник глюкози, оскільки вони є і в сполучі 1.1, і в зазначених лікарських препаратах, але на відміну від сполуки 1.1 в них ймовірність зв'язування менша за 80%.

Далі за допомогою програмного забезпечення GUSAR [17] було здійснено прогноз *in silico* значень LD₅₀ для щурів із чотирма типами введення (інгаляційно IP, внутрішньовенний IV, пероральний Oral, підшкірний SC). Дані наведено у таблиці 8.

Таблиця. 8.

Прогнозування гострої токсичності сполук 1.1–1.6 для щурів

Table 8.

Prediction of acute toxicity of compounds 1.1–1.6 for rats.

Сполука	Інгаляційне введення LD ₅₀ (мг/кг)	Внутрішньовенне введення LD ₅₀ (мг/кг)	Пероральне введення LD ₅₀ (мг/кг)	Підшкірне введення LD ₅₀ (мг/кг)
1.1	148,100	61,230	565,300	563,200
1.2	266,600	61,220	828,300	521,500
1.3	785,400	25,940	1570,000	728,700
1.4	671,600	16,460	1298,000	499,400
1.5	171,500	53,870	1052,000	819,300
1.6	186,500	64,080	721,300	460,800

Розрахункова середня летальна доза Такрину після одноразової пероральної дози щурам становить 40 мг/кг [18].

Із даних визначення гострої токсичності внутрішньовенним шляхом введення мож-

на зробити висновок, що введення алкільних замісників і збільшення їхньої розгалуженості призводить до збільшення токсичності у ряді сполук 1.1–1.4. Але за інших методів введення цю тенденцію не спосте-

рігають. Найбільш безпечною сполукою за пероральним методом введення є сполука 1.3, тоді як більш токсичною за інших виявилася сполука 1.1.

Загальний висновок із прогнозування гострої токсичності: сполуки 1.1–1.6 є набагато безпечнішими за Такрин.

ВИСНОВКИ

In silico прогнозування біологічної активності серед похідних гідрованих акридинів продемонстрували їхню відповідність діючим лікарським засобам, таким як Такрин, Аміридин і Амсакрин. Завдяки проведеному дослідженню встановлено найбільш перспективні мішені зв'язування,

що значно полегшує подальше молекулярне моделювання і біохімічне тестування. Серед досліджених найбільш перспективною є сполука 9-бромо-1,2,3,4-тетрагідроакридин. Результати прогнозування підтвердили перспективність подальших досліджень серед класу гідрованих бромпохідних акридинів.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Нові принципи синтезу флуоресцентних матеріалів та біологічно-активних N-, S-вмісних гетероциклів», державний реєстраційний номер: 0115U003159.

IN SILICO PREDICTION OF BIOLOGICAL ACTIVITY OF BROMO DERIVATIVES OF HYDROACRIDINES

**S.A. Varenichenko, O.K. Farat,
K. V. Yanova, V. I. Markov**

Ukrainian State University of Chemical Technology,

49005 Dnipro, Ukraine

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

The aim of the work was to establish the spectrum of biological activity of new derivatives of 9-bromo-1,2,3,4-tetrahydroacridine due to the limited amount of literature data. In silico prediction of selected bromo-derivatives of hydrogenated acridines was performed using the SuperPred 3.0 web resource. The obtained results were compared with the results of prediction of active drugs that contain the acridine cycle in their structure - Tacrine, Amiridine and Amsacrine. Results $\leq 80\%$ were taken into account. The most promising compound was 9-bromo-1,2,3,4-tetrahydroacridine. A common predicted target for bromide-hydrogenated acridines and all three drugs is DNA-(apurine or

aprimidine site) lyase with binding probabilities ranging from 82-97.5%. Common predicted targets for 9-bromo-1,2,3,4-tetrahydroacridine derivatives, Tacrine and Amsacrine are butyrylcholinesterase (90.4-98.2%) and transcription factor 1- α (92.02-98.01 %). Cathepsin D, toll-like receptor 8 and glucose transporter are promising common targets for further research, but it should be noted that the probability of binding in these drugs was below 80%. All selected compounds were tested for Lipinski's criteria. In addition, in silico prediction of the acute toxicity of bromo-derivatives of acridine was performed in rats with four types of administration. The safest compound according to the oral method of administration is the compound 9-bromo-2-tert-butyl-1,2,3,4-tetrahydroacridine (1570 mg/kg), while the compound 9-bromo-1,2 turned out to be more toxic than the others ,3,4-tetrahydroacridine (565.3 mg/kg). The estimated average lethal dose of Tacrine after a single oral dose to rats is 40 mg/kg. The prediction results confirmed the prospects of further research among the class of hydrogenated bromoderivatives of acridines.

Keywords: bromoderivatives of acridine, tacrine, in silico prediction, DNA lyase, butyrylcholinesterase.

ЛІТЕРАТУРА

1. Cem Yamali, Seyda Donmez. Recent developments in Tacrine-based as a therapeutic option for Alzheimer's disease. *Mini Rev Med Chem*. 2023. **23** (7). P 869–880.
2. Mitra S., Muni M., Shawon N. J., Das R., Emran T. B., Sharma R. et al. Tacrine derivatives in neurological disorders: focus on molecular mechanism and neurotherapeutic potential. *Oxid Med Cell Longev*. 2022. 7252882.
3. Qizilbash N., Whitehead A., Higgins J., Wilcock G., Scheider L., Farlow M. Cholinesterase inhibition for Alzheimer disease: a meta-analysis of the tacrine trials. Dementia Trialists' Collaboration. *JAMA*. 1998. **280** (20). P. 1777–82.
4. Hu S., Lin St. L., Schachner M. A fragment of cell adhesion molecules L1 reduces amyloid- β plaques in a mouse model of Alzheimer's disease. *Cell Death Diss* 2022, **13** (1). P. 48.
5. Yang H., Jia H., Deng M., Zhang K., Liu Y., Cheng M., Xiao W., Design, synthesis and evaluation of OA-tacrine hybrids as cholinesterase inhibitors with low neurotoxicity and hepatotoxicity against Alzheimer's disease. *J Enzyme Inhib Med Chem*. 2023. **38** (1): 2192439.
6. Smetanin N.V., Varenichenko S.A., Zaloznaya E.V., Mazepa A.V., Farat O.K., Markov V.I. Functionalization of N-arylmaleimides by sp^3 C–H bonds of hydroacridines (quinolines). *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020. 6. P. 165–170.
7. Smetanin N.V., Varenichenko S.A., Mazepa A.V., Farat O.K., Kharchenko A.V. Markov V.I. Atom-economic Michael reaction between hydroacridines and arylmaleimides without catalyst/additive. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022. 5. P. 102–109.
8. Smetanin N.V., Tokarieva S.V., Varenichenko S.A., Farat O.K., Markov V.I. In silico prediction and molecular docking studies of biological activity of hydroacridine (quinoline) derivatives. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. 5(87). P. 38–52.
9. Dunkel M., Günther S., Ahmed J., Wittig B., Preissner R. SuperPred: drug classification and target prediction *Nucleic Acids Research*. 2008. 1(36 Web Server issue). W55–9.
10. Gallo K., Goede A., Preissner R., Gohlke B-O. SuperPred 3.0: drug classification and target prediction-a machine learning approach *Nucleic Acids Research*. 2022. 50(W1). W726–W731.
11. Aihua Jiang, Hua Gao, Mark R Kelley, Xiaoxi Qiao. Inhibition of APE1/Ref-1 redox activity with APX3330 blocks retinal angiogenesis in vitro and in vivo. *Vision Res*. 2011. **51**(1). P. 93–100.
12. Lilja A.M., Yu Luo, Qian-Sheng Yu, Röjdner J., Li Y., Marini A.M., Marutle A., Nordberg A., Greig N.H. Neurotrophic and neuroprotective actions of (-)- and (+)-phenserine, candidate drugs for Alzheimer's disease. *PLoS One*. 2013. 8(1). e54887.
13. Noy-Porat T., Cohen O., Ehrlich S., Epstein E., Alcalay R., Ohad Mazor O. Acetylcholinesterase-Fc Fusion Protein (AChE-Fc): A Novel Potential Organophosphate Bioscavenger with Extended Plasma Half-Life. *Bioconjug Chem*. 2015. 19; **26**(8). P. 1753–8.
14. Mackman R.L., Mish M., Chin G., Perry J.K., Appleby T., Aktoudianakis V. Discovery of GS-9688 (Selgantolimod) as a Potent and Selective Oral Toll-Like Receptor 8 Agonist for the Treatment of Chronic Hepatitis B. *J Med Chem*. 2020. 24; **63**(18). P.10188–10203.
15. Wulff H., Christophersen P., Colussi P., Chandy K.G., Yarov-Yarovoy V. Antibodies and venom peptides: new modalities for ion channels. *Nat Rev Drug Discov*. 2019. **18**(5). P. 339–357.
16. Kim J.J., Gharpure A., Teng J., Zhuang Y., Howard R.J., Zhu S., Noviello C.M., Walsh Jr R.M., Lindahl E., Hibbs R.E. Shared structural mechanisms of general anaesthetics and benzodiazepines. *Nature*. 2020. **585**(7824). P. 303–308.

17. GUSAR-online [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.way-drug.com/gusar/acutoxpredict.html>.
18. Si-Yuan Pan, Yi Zhang, Bao-Feng Guo, Yi-Fan Han, Kam-Ming Ko. Tacrine and bis(7)-tacrine attenuate cycloheximide-induced amnesia in mice, with attention to acute toxicity. *Basic Clin Pharmacol Toxicol*. 2011 **109**(4). P. 261–5. doi: 10.1111/j.1742-7843.2011.00715.x.

REFERENCES

1. Cem Yamali, Seyda Donmez. Recent developments in Tacrine-based as a therapeutic option for Alzheimer's disease. *Mini Rev Med Chem*. 2023. **23** (7): 869–880. 10.2174/1389557523666221201145141
2. Mitra S., Muni M., Shawon N. J., Das R., Emran T. B., Sharma R. et al. Tacrine derivatives in neurological disorders: focus on molecular mechanism and neurotherapeutic potential. *Oxid Med Cell Longev*. 2022. 7252882. <https://doi.org/10.1155/2022/7252882>
3. Qizilbash N., Whitehead A., Higgins J., Wilcock G., Scheider L., Farlow M. Cholinesterase inhibition for Alzheimer disease: a meta-analysis of the tacrine trials. Dementia 'Trialists' Collaboration. *JAMA*. 1998. **280** (20): 1777–82. 10.1001/jama.280.20.1777
4. Hu S., Lin St. L., Schachner M. A fragment of cell adhesion molecules L1 reduces amyloid- β plaques in a mouse model of Alzheimer's disease. *Cell Death Diss* 2022. **13** (1): 48. 10.1038/s41419-021-04348-6
5. Yang H., Jia H., Deng M., Zhang K., Liu Y., Cheng M., Xiao W., Design, synthesis and evaluation of OA-tacrine hybrids as cholinesterase inhibitors with low neurotoxicity and hepatotoxicity against Alzheimer's disease. *J Enzyme Inhib Med Chem*. 2023. **38** (1): 2192439. 10.1080/14756366.2023.2192439
6. Smetanin N.V., Varenichenko S.A., Zaloznaya E.V., Mazepa A.V., Farat O.K., Markov V.I. Functionalization of N-arylmaleimides by sp^3 C–H bonds of hydroacridines (quinolines). *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020. 6: 165–170. 10.32434/0321-4095-2020-133-6-165-170
7. Smetanin N.V., Varenichenko S.A., Mazepa A.V., Farat O.K., Kharchenko A.V. Markov V.I. Atom-economic Michael reaction between hydroacridines and arylmaleimides without catalyst/additive. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022. 5:102–109. DOI: 10.32434/0321-4095-2022-144-5-102-109
8. Smetanin N.V., Tokarieva S.V., Varenichenko S.A., Farat O.K., Markov V.I. In silico prediction and molecular docking studies of biological activity of hydroacridine (quinoline) derivatives. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. 5(87): 38–52. doi: 10.33609/2708-129X.87.05.2021.38-52
9. Dunkel M., Günther S., Ahmed J., Wittig B., Preissner R. SuperPred: drug classification and target prediction *Nucleic Acids Research*. 2008. 1(36 Web Server issue):W55-9. 10.1093/nar/gkn307
10. Gallo K., Goede A., Preissner R., Gohlke B-O. SuperPred 3.0: drug classification and target prediction – a machine learning approach *Nucleic Acids Research*. 2022. 50(W1):W726–W731 <https://doi.org/10.1093/nar/gkac297>
11. Aihua Jiang, Hua Gao, Mark R Kelley, Xiaoxi Qiao. Inhibition of APE1/Ref-1 redox activity with APX3330 blocks retinal angiogenesis in vitro and in vivo. *Vision Res*. 2011. **51**(1): 93–100 10.1016/j.visres.2010.10.008
12. Lilja A.M., Yu Luo, Qian-Sheng Yu, Röjdner J., Li Y., Marini A.M., Marutle A., Nordberg A., Greig N.H. Neurotrophic and neuroprotective actions of (-)- and (+)-phenserine, candidate drugs for Alzheimer's disease. *PLoS One*. 2013. 8(1):e54887 10.1371/journal.pone.0054887
13. Noy-Porat T., Cohen O., Ehrlich S., Epstein E., Alcalay R., Ohad Mazor O. Acetylcholinesterase-Fc Fusion Protein (AChE-Fc): A Novel

- Potential Organophosphate Bioscavenger with Extended Plasma Half-Life. *Bioconjug Chem.* 2015. 19; **26**(8): 1753–8
10.1021/acs.bioconjchem.5b00305
14. Mackman R.L., Mish M., Chin G., Perry J.K., Appleby T., Aktoudianakis V. Discovery of GS-9688 (Selgantolimod) as a Potent and Selective Oral Toll-Like Receptor 8 Agonist for the Treatment of Chronic Hepatitis B. *J Med Chem.* 2020. 24: **63**(18):10188–10203.
10.1021/acs.jmedchem.0c00100
15. Wulff H., Christophersen P., Colussi P., Chandy K.G., Yarov-Yarovoy V. Antibodies and venom peptides: new modalities for ion channels. *Nat Rev Drug Discov.* 2019. **18**(5): 339–357
10.1038/s41573-019-0013-8
16. Kim J.J., Gharpure A., Teng J., Zhuang Y., Howard R.J., Zhu S., Noviello C.M., Walsh Jr R.M., Lindahl E., Hibbs R.E. Shared structural mechanisms of general anaesthetics and benzodiazepines. *Nature.* 2020. **585**(7824): 303–308.
10.1038/s41586-020-2654-5
17. GUSAR-online [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.waydrug.com/gusar/acutoxpredict.html>.
18. Si-Yuan Pan, Yi Zhang, Bao-Feng Guo, Yi-Fan Han, Kam-Ming Ko. Tacrine and bis(7)-tacrine attenuate cycloheximide-induced amnesia in mice, with attention to acute toxicity. *Basic Clin Pharmacol Toxicol.* 2011 **109**(4): 261–5.
doi: 10.1111/j.1742-7843.2011.00715.x

Стаття надійшла 12.05.2023.