

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 92 / Vol. 92

2026

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

А. В. Прохацька, Д. Д. Наумова

ВПЛИВ ОДНОАТОМНИХ СПИРТІВ НА СКЛАД ТА РОЗМІР НАНОЧАСТОЧОК
БІОСУМІСНИХ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ ТА ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ
НА ЇХНІЙ ОСНОВІ3

Н. М. Федосова, І. М. Третьякова, Я. М. Довбій, В. Я. Черній

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙ ЛІГАНДНОГО ОБМІНУ ЗМІШАНО-ЛІГАНДНОГО
ФТАЛОЦІАНОВОВОГО КОМПЛЕКСУ ГАФНІЮ МЕТОДОМ
ПМР-СПЕКТРОСКОПІЇ18

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Д. В. Маслов, О. А. Голуб

ОПТИМІЗАЦІЯ QSAR-МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ПЕРЕДБАЧЕННЯ БІОЛОГІЧНОЇ
АКТИВНОСТІ МОЛЕКУЛ МЕТОДАМИ МАШИННОГО НАВЧАННЯ27

І. А. Медик, В. С. Воробець, Г. Я. Колбасов, С. В. Карпенко,

Т. В. Крищук, С. Я. Обловатна

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК γ -TiO₂.....33

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

А. С. Давтян, О. О. Левченко, П. С. Яремов, М. М. Курмач, Г. Л. Камалов

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНИХ
АЛЮМОСИЛКАТІВ У КЕТАЛІЗАЦІЇ ГЛІЦЕРИНУ АЦЕТОНОМ48

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

A.V. Prokhatska, D.D. Naumova

EFFECT OF MONOHYDRIC ALCOHOLS ON THE COMPOSITION AND SIZE OF NANOPARTICLES OF BIOCOMPATIBLE CALCIUM PHOSPHATES AND POLYMER COMPOSITES BASED ON THEM.3

Nataliia Fedosova, Iryna Tretyakova, Yan Dovbiy, Viktor Chernii

THE STUDY OF LIGAND EXCHANGE REACTIONS IN THE MIXED-LIGAND HAFNIUM PHTHALO-CYANINE COMPLEX BY ¹H NMR SPECTROSCOPY.18

PHISICAL CHEMISTRY

D. V. Maslov, O. A. Golub

OPTIMIZATION OF QSAR MODELS FOR PREDICTION OF BIOLOGICAL ACTIVITY MOLECULES USING MACHINE LEARNING METHODS.27

I.A.Medyk, V.S.Vorobets, G.Ya. Kolbasov, S.V. Karpenko,

T.V. Kryshchuk, S.Y. Oblovatna

PHYSICOCHEMICAL AND SENSORY PROPERTIES OF Y-TiO₂ FILMS.33

ORGANIC CHEMISTRY

A. S. Davtian, O. O. Levchenko, P. S. Yaremov, M. M. Kurmach, G. L. Kamalov

CATALYTIC PROPERTIES OF ACID-MODIFIED ALUMINOSILICATES IN GLYCEROL KETALIZATION WITH ACETONE.48

ВПЛИВ ОДНОАТОМНИХ СПИРТІВ НА СКЛАД ТА РОЗМІР НАНОЧАСТОЧОК БІОСУМІСНИХ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ ТА ПОЛІМЕРНІ КОМПЗИТИ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

А. В. Прохачька¹ <https://orcid.org/0009-0004-2167-7974>

Д. Д. Наумова² <https://orcid.org/0000-0001-5645-3306>

¹ Скви́рський академічний ліцей Скви́рської міської ради

Білоцерківського району Київської області,

вул. Незалежності, буд. 63, Київська обл., м. Сквиря, Україна

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна

e-mail: anutaprohatska@gmail.com

У роботі встановлено особливості одержання кальцій фосфатів зі структурою апатиту з водно-спиртових розчинів у процесі співосадження. Фазовий склад і структуру синтезованих зразків підтверджено методами сканувальної електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу порошку. Вперше досліджено вплив молярної маси моноатомного спирту на морфологію та розміри наночастинок апатиту. Показано, що зі збільшенням молярної маси спирту середній розмір частинок зростає від близько 30 нм у середовищі метанолу до 170 нм у розчині ізоамілового спирту. Методом лиття з розчину вперше отримано полімерні композитні плівки на основі поліметилметакрилату з наповнювачем у вигляді гідроксиapatиту, легованого йонами европійю(III). Синтезовані плівки характеризуються інтенсивною червоною люмінесценцією: при збудженні ультрафіолетовим випромінюванням ($\lambda = 395$ нм) спостерігається максимум емісії при 613 нм, що відповідає електронному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в іоні Eu^{3+} . Запропонований підхід забезпечує формування однорідних і оптично прозорих композитних плівок за вмісту наповнювача до 10 мас. %.

Ключові слова: апатит, фосфат, СЕМ, співосадження, одноатомний спирт, наночастинок, композитні плівки, люмінесценція.

ВСТУП. Новітні технології створення штучних кісток і біоімплантів є однією з ключових галузей сучасного матеріалознавства, що поєднує досягнення хімічної, біологічної та інженерної наук. На сьогодні дослідження, спрямовані на розроблення

замінників кісткової тканини, зосереджено переважно на трьох фундаментальних напрямках: а) модифікації складу фосфатів кальцію з метою керованого впливу на їхні механічні, біологічні та кристалохімічні властивості [1]; б) імплементації апатитів у

полімерні матриці [2]; в) створенні багатокомпонентних систем із біоактивними наночастинами [3].

Кісткову тканину за своїм мінеральним складом представлено переважно сполуками кальцію з фосфатними аніонами. До основних неорганічних компонентів кісток належать апатит складу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, аморфний фосфат кальцію загальної формули $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а також α - та β -модифікації трикальцій фосфату $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [4]. Зазначені сполуки відіграють визначальну роль у процесах біомінералізації, які забезпечують формування та відновлення кісткової тканини шляхом контрольованого накопичення іонів кальцію та фосфатних груп. Висока біосумісність фосфатів кальцію зумовлює можливість їхнього ефективного використання в біологічному середовищі без порушення фізіологічних процесів.

Ключовим завданням тканинної інженерії є створення тривимірних пористих конструкцій, до складу яких входять полімерна матриця та біоактивний наповнювач, що здатні відтворювати структуру позаклітинного матриксу та забезпечувати необхідні механічні й біологічні характеристики. Такі матеріали повинні поєднувати біосумісність, контрольовану біодеградацію, достатню механічну міцність, оптимальну пористість і ефективну інтеграцію з кістковою тканиною [5]. Водночас класичні технології одержання пористих каркасів, попри можливість формування матеріалів із високим ступенем пористості, характеризуються обмеженими можливостями керування внутрішньою архітектурою та складністю відтворення стабільних взаємопов'язаних пористих мереж, необхідних для адгезії, проліферації та міграції клітин,

транспорту поживних речовин і видалення метаболітів.

Для композитів на основі синтетичного гідроксиapatиту додатково висуваються вимоги щодо біодеградації та пористості. Подальшу поведінку біоматеріалу після імплантації в організм людини можна реалізовувати за кількома сценаріями. У разі використання пористих біорезорбційних матеріалів після проростання та дозрівання кісткової тканини відбувається їхня поступова деградація, при цьому матеріал виконує функцію джерела мікроелементів, залучених у процеси мінералізації новоутвореної кістки. Значних успіхів у розробленні полімерних композитів на основі полісахаридів як матриць і гідроксиapatиту як наповнювача досягнуто в роботах учених Сумського державного університету у співавторстві з Л. Суходубом [6]. У 2024 році опубліковано монографію, присвячену композитам на основі природних полімерів: хітозану, желатину та альгілату [6]. У більшості випадків одержання композиційних матеріалів передбачає пресування сумішей порошків полімерів із наночастинами фосфатів кальцію [3] з подальшим дослідженням їхніх фізико-хімічних властивостей. Для багатокомпонентних полімерних композитів також застосовували методики, що ґрунтуються на змішуванні солі карбоксиметилцелюлози з полівініловим спиртом, а як наповнювач використовували синтетичний гідроксиapatит та армуючу добавку ZrO_2 [7].

Встановлено, що синтез гідроксиapatиту за присутності катіонів цинку та альгілату натрію суттєво впливає на розмір кристалітів, зумовлюючи зростання середнього розміру частинок від 30 до 150 нм [8]. Ана-

ліз літературних даних свідчить, що переважну більшість публікацій присвячено біомедичному застосуванню гідроксиапатиту як у вигляді індивідуальної високодисперсної фази, так і в складі композитних матеріалів. Водночас маємо обмежену кількість робіт, у яких розглянуто введення рідкісноземельних елементів до структури апатитів [9–10].

Серед люмінесцентних композитів слід відзначити роботу [11], у якій досліджено гідроксиапатит, легований йонами Європію(III) у полімерній матриці. Нанодропи NaAr:Eu^{3+} було синтезовано гідротермальним методом за присутності фторид-іонів, при цьому стабілізацію здійснювали за допомогою олеїнової кислоти. Отримані сітчасті пористі структури продемонстрували високу біологічну активність: результати досліджень активності лужної фосфатази, формування мінералізованих вузликів, а також експресії білків і генів, асоційованих із кістковою тканиною, свідчать про виражену здатність таких каркасів індукувати остеогенез. Крім цього, легування йонами Eu^{3+} забезпечує можливість люмінесцентної візуалізації взаємного розташування клітин і каркасів. В умовах *in vivo* об'єм відновлення кісткових дефектів у зразках із чистими апатитними каркасами перевищує відповідні показники контрольної групи та композитів без Європію. Інтенсивність і площу люмінесцентного сигналу в зоні дефекту можна використовувати для моніторингу ефективності репарації кісткової тканини [10–11].

Таким чином, наявні літературні дані переконливо підтверджують виняткові люмінесцентні властивості гідроксиапатиту, легованого йонами Європію(III), при

цьому інтенсивність люмінесценції істотно залежить від хімічного оточення, зокрема присутності олеїнової кислоти [11]. Водночас у літературі відсутні систематичні дослідження, присвячені створенню люмінесцентних композитів на основі поліметилметакрилату та апатитів, легованих рідкісноземельними елементами.

Метою роботи є встановлення впливу молярної маси моноатомних спиртів на розмір та морфологію наночастинок кальцій фосфатів апатитного типу, а також розроблення методики отримання оптично прозорих композитних плівок на основі ПММА з люмінесцентним наповнювачем NaAr:Eu^{3+} та визначення оптимального співвідношення полімер/наповнювача для такого композиту.

Для дослідження впливу реакційного середовища на процес формування кальцій фосфатів апатитного типу було обрано низку моноатомних спиртів (метанол, етанол, пропанол, бутанол, ізоаміловий спирт), які відрізняються молярною масою, довжиною вуглеводневого ланцюга та фізико-хімічними властивостями (полярністю, в'язкістю, діелектричною проникністю). Такий вибір дозволяє простежити закономірності впливу поступової зміни полярності середовища та стеричних факторів на процеси нуклеації та росту кристалів. Перехід від метанолу до ізоамілового спирту забезпечує розширений інтервал зміни властивостей розчинника, що дає можливість встановити кореляцію між характеристиками середовища та морфологією і розмірами наночастинок.

Концентрацію йонів Eu^{3+} на рівні 1 мол. % обрано як компроміс між забезпеченням достатньої інтенсивності люмінесценції та збереженням кристалічної структури

гідроксиапатиту. Відомо [11], що за низьких концентрацій рідкісноземельних йонів зберігається ізоморфне заміщення Ca^{2+} без суттєвого спотворення кристалічної ґратки, тоді як підвищення вмісту легуючої домішки може призводити до утворення дефектів, фазових домішок та явища концентраційного гасіння люмінесценції. Таким чином, обрана концентрація 1 мол. % є типовою для люмінесцентних матеріалів на основі апатитів і забезпечує оптимальне поєднання структурної стабільності та ефективних оптичних властивостей.

Завдання роботи:

1. Дослідити вплив молярної маси моноатомних спиртів на умови синтезу, морфологію та розміри наночастинок кальцій фосфатів апатитного типу, отриманих методом співосадження.
2. Розробити методіку синтезу гідроксиапатиту, легованого йонами Eu^{3+} , та дослідити його структурні й морфологічні характеристики.
3. Розробити підхід до одержання композитних плівок на основі поліметилметакрилату з використанням Eu^{3+} -легованого гідроксиапатиту методом лиття з розчину.
4. Встановити вплив вмісту неорганічного наповнювача на морфологію, однорідність і ступінь агрегації частинок у полімерній матриці.
5. Дослідити люмінесцентні властивості синтезованого гідроксиапатиту та отриманих композитних плівок.
6. Визначити оптимальне співвідношення полімер/наповнювач для формування оптично прозорих композитних матеріалів із заданими функціональними властивостями.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що а) вперше встановлено вплив молярної маси моноатомних спиртів на розмір та морфологію наночастинок кальцій фосфатів апатитного типу; б) розроблено підхід до одержання полімерних композитних плівок на основі полі(метилметакрилату) та гідроксиапатиту, легованого йонами Eu^{3+} , методом лиття з розчину; в) встановлено особливості формування структури та морфології композитних плівок залежно від вмісту Eu^{3+} -легованого гідроксиапатиту, зокрема вплив концентрації наповнювача на процеси агрегації частинок у полімерній матриці; г) досліджено люмінесцентні властивості як синтезованого наповнювача, так і отриманих композитних плівок, та показано можливість збереження характерних емісійних переходів Eu^{3+} у полімерному середовищі.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Експерименти з виготовлення гідроксиапатиту та полімерних композитів відбувалися з використанням таких реагентів: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (Китай), європейський оксид, (Thermo Fisher Scientific, 99,99%), розчин амоніаку (25%, х. ч.), етиловий спирт, 98%-вий, (фарм), нітратна кислота, 15%-ва, х. ч., хлороформ (фарм), поліметилметакрилат (Thermo Fisher Scientific), середня молярна маса 30000,35 г/моль, (CAS 3011-14-7). метанол, технічний, CH_3OH , 98%, етанол, технічний, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 98%; ізопропиловий спирт INEOS ІПС, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 99,9%, бутан-1-ол, технічний, 99%, спирт ізоаміловий, 3-метил-бутан-1-ол, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Експерименти зі співосадження та фільтрування проводили за температури 19 °С.

Кальцій фосфат зі структурою апатиту осаджували з водно-спиртових роз-

чинів шляхом змішування розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (3,0 г, 100 мл за присутності 33,3% відповідного моноатомного спирту) та Na_2HPO_4 (1,1 г, 50 мл) при перемішуванні на магнітній мішалці без нагрівання. Розчин фосфату натрію поступово додавали до розчину нітрату кальцію, після чого систему перемішували протягом 2 хв і додавали 5 мл 5%-го водного розчину аміаку до досягнення $\text{pH} \geq 10$. Отриману суспензію нагрівали до 150°C і витримували за перемішування протягом 15 хв. Осад відфільтровували, промивали дистильованою водою (50 мл) та сушили за 120°C до сталої маси.

Зразок легованого європій(III) гідроксиапатиту отримано з розчину кальцій нітрату, що містив 1 % європій(III) нітрату за присутності етанолу. Європій(III) нітрат виготовляли шляхом попереднього розчинення розрахованої кількості європій оксиду у нітратній кислоті. Для співсаджень легованого рідкісноземельним катіоном гідроксиапатиту до розчину кальцій нітрату додавали розчин європій(III) нітрату на першій стадії співсаджень відповідно до методики [11].

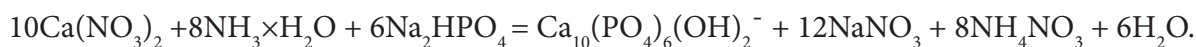
Полімерні композитні плівки отримували

методом лиття з розчину (solution casting) шляхом розчинення 0,10 г поліметилметакрилату в 5 мл хлороформу з попереднім набуханням полімеру впродовж 30 хв та подальшим нагріванням за 80°C упродовж 10 хв до утворення в'язкого розчину. Порошок апатиту попередньо гомогенізували та вводили до полімерного розчину з інтенсивним перемішуванням, після чого отриману суміш наносили на предметне скло. Внаслідок повільного випаровування розчинника формувалися тонкі композитні плівки.

Рентгенограми отримано на дифрактометрі LabX XRD-6000, Shimadzu (Японія) (випромінювання CuK_α) у дискретному режимі (крок $0,02^\circ$, діапазон кутів $2\Theta = 5,0\text{--}60,0$). Інфрачервоні спектри зразків записували на спектрофотометрі Perkin-Elmer BX (США).

Зображення порошку гідроксиапатиту отримано на електронному мікроскопі Tescan Mira 3LMU. Зразок напилено сумішшю Au + Pd при контролі товщини шару металу 10 нм.

Осаджень гідроксиапатиту з водного розчину відбувається за такою схемою:



У цій реакції натрій ортофосфат є джерелом ортофосфатних груп і добре розчинною сіллю, а кальцій нітрат – джерелом катіонів кальцію. Для того щоб утворився саме апатит, потрібно виконання таких умов: 1) співвідношення вихідних речовин у моль $\text{Ca}:\text{P} = 1,67:1$; 2) контроль pH розчину в межах значень 10–12; 3) сушіння зразків за температури $100\text{--}250^\circ\text{C}$.

Температура сушіння в зазначеному випадку може впливати на склад отриманого продукту. Так, за термічного оброблення гідроксиапатиту можуть утворюватися як оксиапатит, так і кальцій ортофосфат [1]. Для контролю складу було використано метод ІЧ-спектроскопії (рис. 1а) та рентгенографія порошку (рис. 1б).

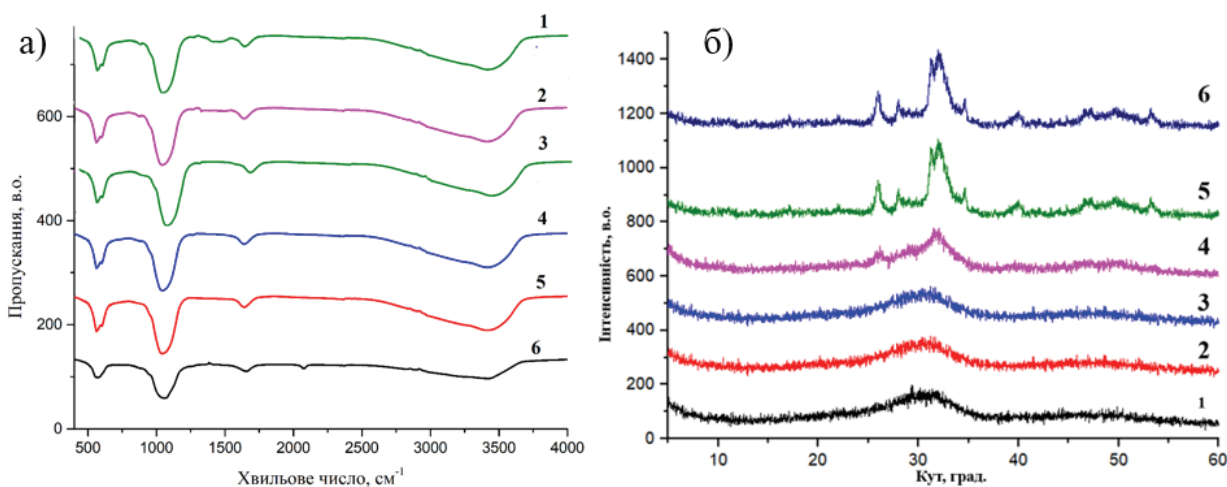


Рис. 1. ІЧ-спектри (а) та рентгенограми (б) гідроксиапатиту, отриманого з розчинів, осаджених із водних (крива 1), водно-метанольних (крива 2), водно-етанольних (крива 3), водно-ізобутанольних (крива 4), водно-бутан-1олу (крива 5) та водного-ізоамілового розчину (крива 6)

Fig. 1. FTIR spectra (a) and X-ray diffraction patterns (b) of hydroxyapatite obtained from solutions precipitated from aqueous (curve 1), water-methanol (curve 2), water-ethanol (curve 3), water-isobutanol (curve 4), water-1-butanol (curve 5), and water-isomyl alcohol solutions (curve 6).

В усіх ІЧ-спектрах зафіксовано смуги поглинання, характерні для фосфатних груп та молекул адсорбованої води (рис. 1а). Важливо відзначити, що коливання карбонатних груп спостерігають лише в області 870 та 1500 cm^{-1} і вони збігаються з літературними даними щодо карбонату в гідроксиапатиті [12] та виявляються винятково у зразку, синтезованому з водного розчину. Це дозволяє зробити висновок, що використання водно-спиртових розчинів під час осадження сприяє зниженню вмісту карбонатних домішок у складі гідроксиапатиту. Таким чином, присутність моноатомного спирту в реакційному середовищі суттєво впливає на склад одержаного гідроксиапатиту, зменшуючи ступінь його карбонатної заміщеності.

З аналізу рентгенограм (рис. 1б) випливає, що наночастинки малого розміру є рентгеноаморфними, тобто не проявляють чітко виражених дифракційних рефлексів. Лише для двох зразків, отриманих за присутності спиртів із найбільшою молярною масою, спостерігаємо слабкі ознаки кристалічності. Саме для цих зразків 5 та 6 було розраховано середній діаметр кристалітів порошків як 34 nm та 72 nm за Шеррером [13]. Рентгенограми отриманих порошків індексуються в гексагональній сингонії пр. гр. $P6_3/m$ з параметрами елементарної комірки $a = 9,415(8)$, $c = 6,881(6)\text{ \AA}$ і відповідають літературним даним [12]. Для ідентифікації дифрактограм використовували базу даних JCPDS.

Розміри частинок синтезованих фосфатів кальцію досліджували методом скану-

вальної електронної мікроскопії. Порошкові зразки наносили на графітову підкладку та піддавали вакуумному напиленню золота з метою надання їм електропровідних

властивостей. Зображення отримували за допомогою керованого електронного пучка за прискорювальної напруги 35 кВ. Отримані мікрофотографії наведено на рис. 2.

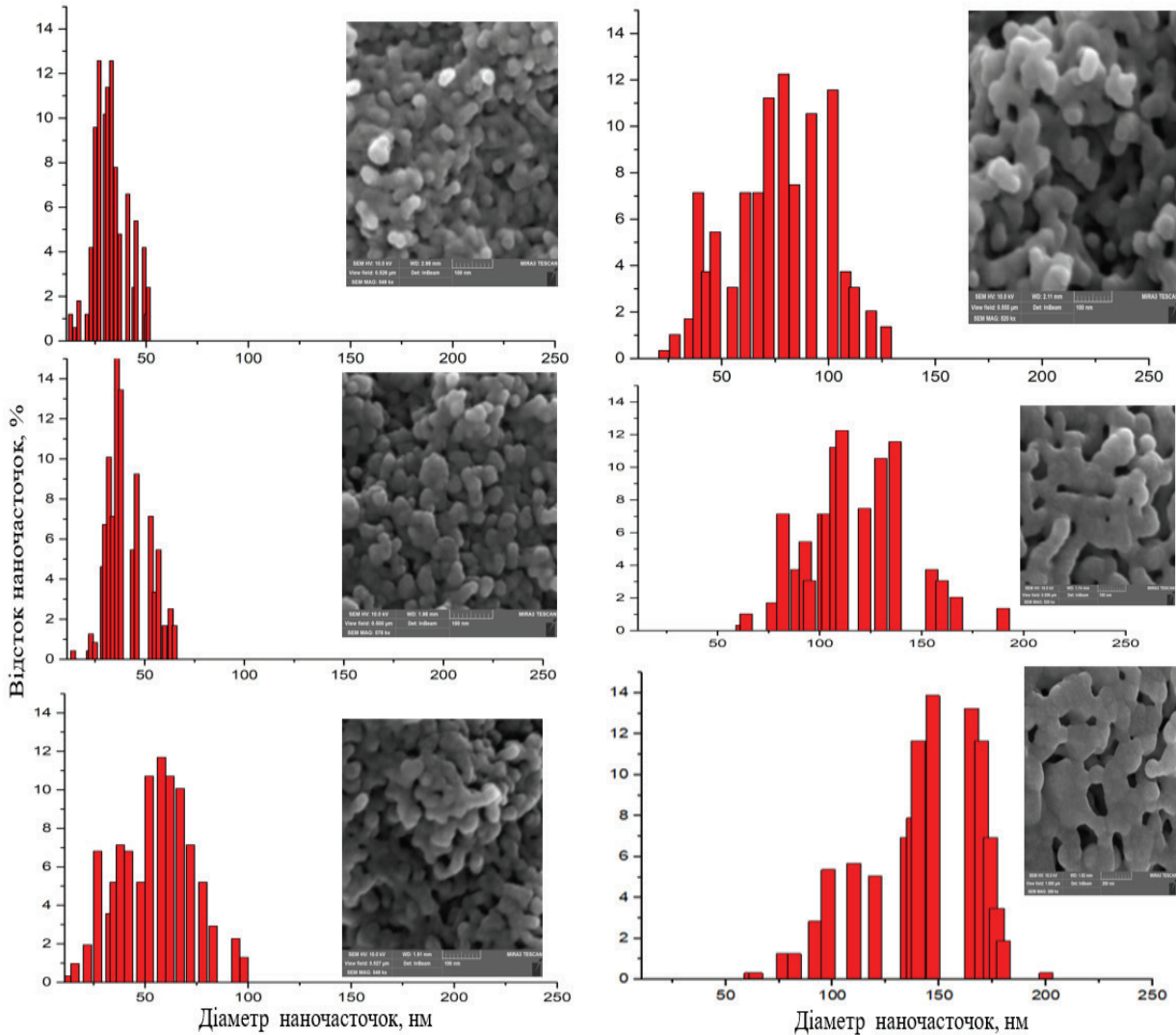


Рис.2 Зображення сканувальної електронної мікроскопії гідроксиапатиту, одержаного з розчинів, осаджених із водних (1), водно-метанольних (2), водно-етанольних (3), водно-ізобутанольних (4), водно-бутан-1олу (5) та водного-ізоамілового розчину (6)

Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) images of hydroxyapatite obtained from solutions precipitated from aqueous (1), water-methanol (2), water-ethanol (3), water-isobutanol (4), water-1-butanol (5), and water-isoamyl alcohol (6) solutions.

Розподіл наночастинок за розмірами визначали на основі аналізу електронно-мікроскопічних зображень із використанням програмного забезпечення ImageJ (National Institutes of Health, США). Для аналізу використовували зображення, отримані методом сканувальної електронної мікроскопії з відомим масштабом 200 нм. Загальна кількість часточок, яку було взято для аналізу, складає: 224 (водний розчин), 270 (метанольний), 213 водно-етанольний, 182 (водно-ізобутанольний), 154 (водно-бутан-1олу) та 112 (водного-ізоамілового розчину).

Аналіз зображень сканувальної електронної мікроскопії показав, що частинки кальцій фосфату мають переважно сферичну форму у випадку осадження з водно-етанольних та метанольних розчинів. Встановлено, що середній розмір частинок суттєво залежить від складу реакційного середовища: у водному розчині він становить близько 30 ± 8 нм, у водно-метанольному – близько 45 ± 12 нм, у водно-етанольному – близько 55 ± 16 нм, тоді як у середовищі з моноатомним спиртом із найбільшою молярною масою середній розмір частинок зростає до $\sim 170 \pm 60$ нм (рис. 2). Оскільки при зростанні молярної маси спирту спостерігаємо агрегацію частинок, то форма часточок, отриманих із водно-бутан-1олу та водного-ізоамілового розчину відрізняються від сферичної.

Таким чином, вперше показано вплив присутності моноатомних спиртів на формування біоактивних фосфатів у розчині при співосадженні, а саме: завдяки введенню спирту знижується розчинність вуглекислого газу, що відповідає за домішки у складі апатиту. Показано, що вищою є мо-

лярна маса моноатомного спирту у реакційній суміші, то більшим є розмір отриманих часточок: від 30 нм у розчині метанолу до 170 нм у розчині ізоамілового спирту. Наночасточки утворюються тільки у випадку спиртів CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, а в решті випадків утворюються мікрочасточки.

Збільшення розміру частинок гідроксиапатиту зі зростанням молярної маси моноатомного спирту зумовлено комплексним впливом фізико-хімічних властивостей реакційного середовища на процеси нуклеації та росту кристалів. Із переходом до спиртів із довшим вуглеводневим ланцюгом зменшується полярність середовища та зростає його в'язкість, що призводить до зниження розчинності іонів і ступеня пересичення розчину. За таких умов зменшується кількість центрів нуклеації, тоді як вже сформовані зародки мають сприятливі умови для подальшого росту. Додатково стеричні ефекти молекул спиртів та їхня взаємодія з поверхнею частинок можуть сприяти агрегації та коалесценції кристалів. У сукупності це зумовлює зміщення рівноваги від процесів масового зародження до росту частинок, що проявляється у збільшенні їхнього середнього розміру при використанні спиртів із більшою молярною масою.

На основі літературних даних, в яких детально описано люмінесцентні властивості іонів европію(III) у структурі гідроксиапатиту [11], у цій роботі для легування апатитної фази використано концентрацію европію на рівні 1 мол. %. Згідно з наведеними джерелами, іони Eu^{3+} ізоморфно вбудовуються у кристалічну ґратку гідроксиапатиту, займаючи позиції катіонів кальцію Ca^{2+} .

Під час витримування зразків на повітрі спостерігали повільне випаровування хлороформу, що призводило до формування суцільної полімерної плівки. Повільне видалення розчинника сприяло релаксації полімерних ланцюгів і рівномірному закріпленню частинок гідроксиапатиту в об'ємі плівки, що є важливим чинником формування стабільної композитної струк-

тури. З урахуванням літературних даних та поставлених завдань дослідження, вміст гідроксиапатиту в полімерній матриці змінювали в межах від 10 до 40 мас. %. Такий інтервал концентрацій дозволяє простежити вплив наповнювача як на процес формування плівок, так і на їхні морфологічні та функціональні характеристики.

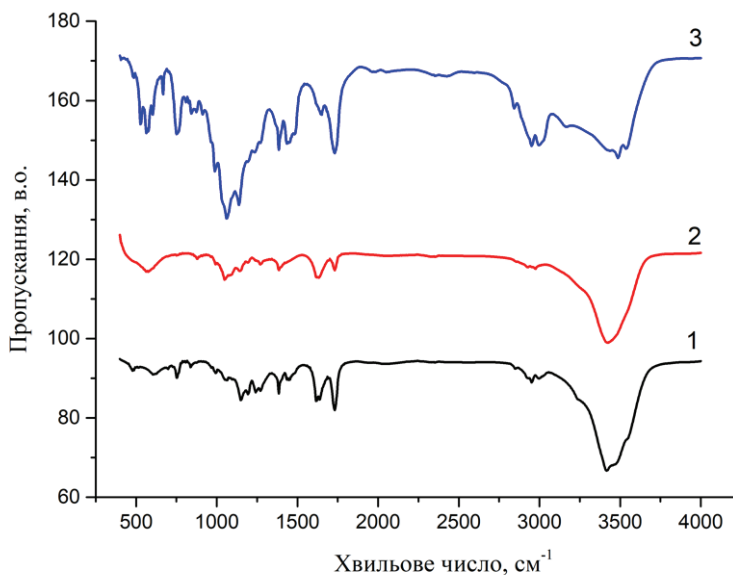


Рис. 3. ІЧ-спектри плівок ПММА (крива 1), ПММА/10 % гідроксиапатит (крива 2), ПММА/30 % гідроксиапатиту (крива 3)

Fig. 3. IR spectra of PMMA films (curve 1), PMMA/10% hydroxyapatite (curve 2), and PMMA/30% hydroxyapatite (curve 3)

Інфрачервоний спектр вихідного ПММА (рис. 3, крива 1) узгоджується з раніше опублікованими даними [14]. Найінтенсивнішими смугами є валентні коливання С–Н у групах CH_3 - та $-\text{CH}_2$ - (≈ 3000 – 2800 cm^{-1}), валентні коливання карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$ (1725 cm^{-1}), а також симетричні валентні коливання зв'язку $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1144 cm^{-1}). При

виготовленні композитів у спектрі з'являються додаткові смуги від фосфатних груп. Варто підкреслити, що валентні коливання фосфатних груп тепер мають розділення на декілька смуг в області 1000 cm^{-1} . Ми пов'язуємо таку відмінність з тим, що у композиті гідроксиапатит розбавлено полімером, і роздільна здатність щодо фосфатних

коливань виявляється кращою. Аналогічні закономірності було виявлено і для інших композитів із гідроксиапатитом [8].

За допомогою просвічувальної електронної мікроскопії досліджено композит із 10 % гідроксиапатиту (рис. 4 а). Саме цей склад обрано через формування найбільш однорідної плівки з прийнятними фізичними характеристиками (рис. 4 б). Встановлено, що під час введення наповнювача в полімер відбувається укрупнення частинок: їхній розмір зростає з ~67 нм до агрегатів 200 нм – 1 мкм. Це пояснюється агрегацією наночастинок у розчині та фіксацією

утворених агрегатів під час формування плівки.

Люмінесцентні властивості досліджених систем (рис. 4 в) зумовлені наявністю іонів Eu^{3+} . Для порошку Eu^{3+} -легованого гідроксиапатиту при збудженні (395 нм) спостерігається інтенсивне червоне випромінювання з максимумом близько 613 нм (перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), що свідчить про низьку симетрію координаційного оточення іонів Європію у ґратці. Аналогічні спектральні особливості зберігаються і для композитних плівок, що підтверджує стабільність люмінесцентних центрів у полімерній матриці.

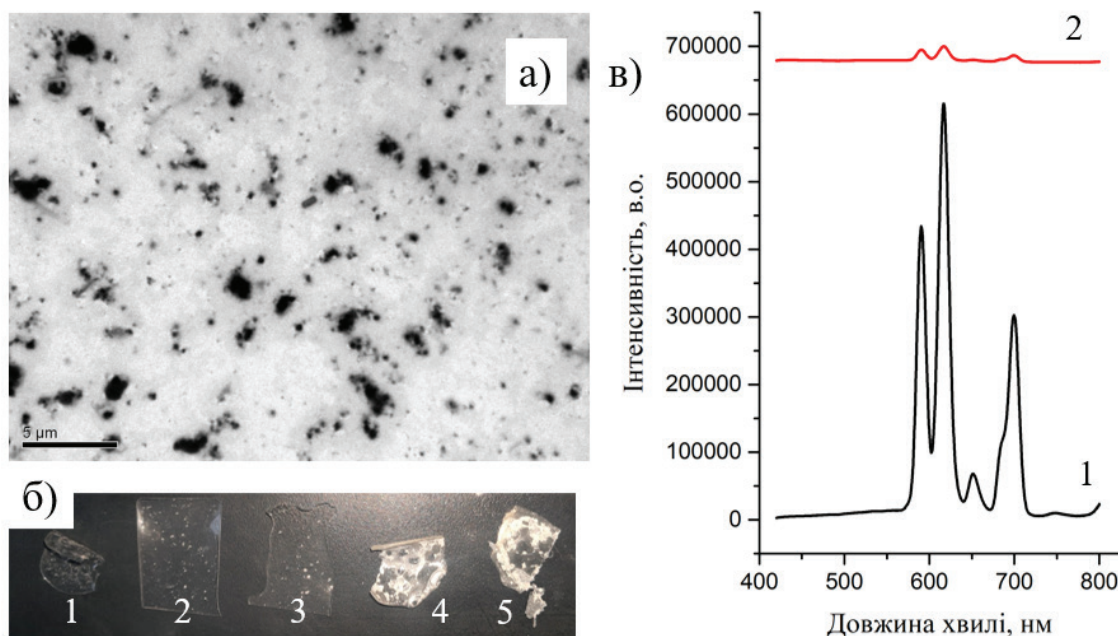


Рис. 4 а) Зображення композиту ПММА/10 % гідроксиапатит за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії; б) зображення отриманих плівок, де 1 – вихідний ПММА, ПММА + 10 % (2), 15 % (3), 20 % (4) та 30 % (5); в) Спектри люмінесценції ПММА/10 % гідроксиапатит (крива 2) та гідроксиапатиту, легованого Європієм(III) (крива 1)

Fig. 4. (a) TEM image of the PMMA/10% hydroxyapatite composite; (b) photographs of the obtained films: (1) pristine PMMA, PMMA with 10% (2), 15% (3), 20% (4), and 30% (5) filler content; (c) luminescence spectra of PMMA/10% hydroxyapatite (curve 2) and $\text{Eu}(\text{III})$ -doped hydroxyapatite (curve 1).

Інтенсивність випромінювання плівок є нижчою, що пов'язано з їхньою прозорістю, меншою товщиною та відмінностями умов вимірювання, тому пряме порівняння з порошком є некоректним. Окрім основної смуги, фіксують також переходи ~ 595 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) і ~ 740 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$), характерні для Eu^{3+}

Отримані результати підтверджують, що введення легованого гідроксиапатиту в ПММА не призводить до гасіння люмінесценції та забезпечує збереження оптичних властивостей, що робить такі композити перспективними функціональними матеріалами.

Таким чином, вперше отримано полімерні композитні плівки на основі поліметилметакрилату (ПММА) з наповнювачем у вигляді гідроксиапатиту, легованого йонами європію(III), методом лиття з розчину. Запропонований підхід дозволяє формувати однорідні та оптично прозорі плівки при вмісті наповнювача не більше 10 % мас.

ВИСНОВКИ. Вперше систематично досліджено вплив моноатомних спиртів на формування біоактивних фосфатів кальцію апатитного типу під час співсаджень з розчинів. Показано, що введення спиртів у реакційне середовище знижує розчинність вуглекислого газу, що призводить до зменшення карбонатних домішок у складі гідроксиапатиту. Встановлено залежність розміру частинок від молярної маси моноатомного спирту: зі зростанням молярної маси спирту середній розмір частинок збільшується від ~ 30 нм у середовищі метанолу до ~ 170 нм у розчині ізоамілового спирту. Нанорозмірні частинки формуються лише за присутності спиртів CH_3OH ,

C_2H_5OH та C_3H_7OH , тоді як використання спиртів із більшою молярною масою призводить до утворення мікрочастинок. Вперше методом лиття з розчину отримано полімерні композитні плівки на основі поліметилметакрилату з наповнювачем у вигляді гідроксиапатиту, легованого йонами європію(III). Показано, що повільне випаровування хлороформу сприяє релаксації полімерних ланцюгів та рівномірному розподілу частинок гідроксиапатиту в об'ємі плівки, що забезпечує формування стабільної композитної структури. Запропонований підхід дозволяє одержувати однорідні та оптично прозорі композитні плівки за вмісту наповнювача до 10 мас. %, що є перспективним для створення функціональних біоактивних і люмінесцентних матеріалів.

Отримані результати відкривають низку перспектив для подальших досліджень, спрямованих на поглиблене розуміння механізмів формування апатитних наночастинок у водно-спиртових середовищах. Зокрема, доцільним є систематичне вивчення впливу не лише молярної маси, але й полярності, в'язкості та діелектричної проникності розчинника на процеси нуклеації та росту кристалів. Перспективним напрямом є також варіювання концентрації рідкісноземельних іонів та введення інших легуючих домішок (Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+}) з метою керування спектральними характеристиками матеріалів. Окрему увагу доцільно приділити дослідженню взаємодії синтезованих композитів із біологічними середовищами, включаючи *in vitro* та *in vivo* експерименти, а також оптимізації їхньої пористості, механічних властивостей і швидкості біодеградації.

Практична значущість роботи полягає у розробленні простого та відтворюваного підходу до керованого синтезу наночастинок гідроксиапатиту з регульованими розмірами та морфологією, що є критично важливим для створення біоматеріалів нового покоління. Запропоновані полімерні композити на основі ПММА з Eu^{3+} -легованим гідроксиапатитом поєднують біосумісність, оптичну прозорість і люмінесцентні властивості, що робить їх перспективними для застосування в біомедичній інженерії, зокрема як матеріали для імплантів, покриттів кісткових протезів, а також для флуоресцентної візуалізації та моніторингу процесів остеорегенерації. Крім цього, такі матеріали можна використовувати у створенні функціональних оптичних покриттів, сенсорних систем та маркерів для біологічних досліджень.

ДЕТАЛІЗАЦІЯ ВКЛАДУ АВТОРІВ У ПІДГОТОВЦІ РУКОПІСУ:

А. В. Прохацька – проведення експерименту, написання статті;

Д. Д. Наумова – постановка завдання, участь у обговоренні результатів.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.



Автори статті заявляють про відсутність фінансової підтримки та залучення спонсорів під час виконання цього дослідження.

EFFECT OF MONOHYDRIC ALCOHOLS ON THE COMPOSITION AND SIZE OF NANOPARTICLES OF BIOCOMPATIBLE CALCIUM PHOSPHATES AND POLYMER COMPOSITES BASED ON THEM.

A.V. Prokhatska¹, D.D. Naumova²

¹ *Skyrya Academic Lyceum of the Skyrya City Council, Bila Tserkva District, Kyiv Region, Bila Tserkva District, Kyiv Region, 63 Nezalezhnosti Street, Skyrya, Kyiv Region, Ukraine;*

² *Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska st., 01601 Kyiv, Ukraine*
**e-mail: anutaprohatska@gmail.com*

The features of calcium phosphate synthesis with an apatite structure from aqueous-alcoholic solutions were established. The phase composition and structure of the synthesized samples were confirmed by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, and X-ray diffraction analysis. The effect of the molar mass of monohydric alcohols on the morphology and size of apatite nanoparticles was systematically investigated. It was shown that an increase in the molar mass of the alcohol leads to particle growth, with the average size increasing from approximately 30 nm in a methanol medium to about 170 nm in an isomyl alcohol solution, which is attributed to changes in polarity, viscosity, and nucleation conditions.

Europium(III)-doped hydroxyapatite was synthesized via coprecipitation, ensuring the incorporation of Eu^{3+} ions into the apatite lattice without significant structural distortion. The apatite exhibited intense red emission with a maximum at ~613 nm corresponding to the

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition of Eu^{3+} ions, indicating a low-symmetry local environment. Additional emission bands at ~ 595 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) and ~ 740 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) were also observed.

For the first time, polymer composite films based on polymethyl methacrylate filled with europium(III)-doped hydroxyapatite were prepared by the solution casting method. The resulting films retained the characteristic luminescent properties of the filler, demonstrating that the polymer matrix does not induce quenching of Eu^{3+} emission. The proposed approach enables the formation of homogeneous and optically transparent composite films with filler contents of up to 10 wt. %. The composite retained the characteristic luminescent properties of the inorganic filler, demonstrating the absence of significant quenching effects from the polymer matrix. The developed approach opens new opportunities for the fabrication of functional hybrid materials with controlled optical properties, which are promising for applications in biomedical imaging, sensing, and advanced photonic devices.

Key words: apatite, phosphate, SEM, coprecipitation, monohydric alcohol, nanoparticles, composite films, luminescence.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] Струтинська Н., Комащенко Є., Слободяник М. Синтез і дослідження ферум- та карбонатвмісних кальцію фосфатів апатитового типу. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. 2024. 2. С. 44–50. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.02.044>
- [2] Alkaron W., Almansoori A., Balázs C., & Balázs K. A Critical Review of Natural and Synthetic Polymer-Based Biological Apatite Composites for Bone Tissue Engineering. *Journal of Composites Science*. 2024. 8(12). P. 523. <https://doi.org/10.3390/jcs8120523>
- [3] Tabrizian P., Ghorbani F., Sun H., Qambrani A., Armstrong, J. P., Sui, T., Su, B. Bioactive and biocompatible nacre-like apatite-wollastonite/polymer composites with enhanced toughness and load-bearing capability. *Journal of the European Ceramic Society*. 2025. 45(12). P. 117397. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117397>
- [4] Rossi B. B., Ferreira-Neto E. P., Ribeiro S. J. L., Gomes G. H. D. M., Ribeiro C. A., Santos Dias D., & Barud H. S. Biomimetic Porous Inorganic Materials for Bone Engineering Using a Natural Yam Stalk Template. *ACS omega*. 2025. 10(27). P. 29341–29350. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c01635>
- [5] Bedi D., Sharma S., Tiwari S. K., & Ajori, S. Molecular insights into strengthening of biomineral apatite with carbon nanofillers: A simulation study. *Materials Chemistry and Physics*. 2024. 322. P. 129522. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129522>
- [6] Леговані наночастинками апатит-біополімерні матеріали для остеопластики: монографія. Л. Б. Суходуб, М. О. Кумеда, Л. Ф. Суходуб. Суми : Сумський державний університет, 2024:164 с. <https://essuir.sumdu.edu.ua/server/api/core/bitstreams/008f7b79-9e32-46ee-bbfd-d8d707841289/content>
- [7] Alves B. C., Miranda R. D. S., Frigieri B. M., Zuccari D. A., Moura M. R. D., Aouada F. A., & Tokimatsu R. C. A 3D Printing scaffold using alginate/hydroxyapatite for application in bone regeneration. *Mater. Res*. 2023. 26. P. e20230051. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112525>
- [8] Subramaniyan M., Karuppan S., Helaili S., & Ahmad I. Structural, mechanical, and in-vitro characterization of hydroxyapatite loaded PLA composites. *J. Mol. Struct.* 2024. 1306. P. 137862.

- <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137862>
- [9] Vega-Zerpa M. F., Briceño S., Bahamonde-Duarte J., Vizuete K., Debut A., Uribe R., González G. Optical and structural properties of Europium-doped hydroxyapatite. *Ceram. Int.* 2025. **51**(12). P. 16442–16453. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.235>
- [10] Staszak K., Rzelewska-Piekut M., & Regel-Rosocka M. Role of noble and rare earth metals in bioactive materials for medical applications in tissue engineering. *RSC advance*. 2025. **15**(48). P. 40709–40729. <https://doi.org/10.1039/D5RA04036A>
- [11] Liu M., Shu M., Yan J., Liu X., Wang R., Hou Z., & Lin J. Luminescent net-like inorganic scaffolds with europium-doped hydroxyapatite for enhanced bone reconstruction. *Nanoscale*. 2021. **13**(2). P. 1181–1194. <https://doi.org/10.1039/D0NR05608A>
- [12] Strutynska N., Livitska O., Prylutska S., Yumyna Y., Zelena P., Skivka L., Ritter U. New nanostructured apatite-type (Na⁺, Zn²⁺, CO₃²⁻)-doped calcium phosphates: Preparation, mechanical properties and antibacterial activity. *J. Mol. Struct.*. 2020. **1222**. P. 128932. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128932>
- [13] Jensen H., Joensen K.D., Jørgensen J.-E., Pedersen J.S., Søgaard E.G. Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts. *J. Nanopart. Res.* 2004. **6**. P. 519–526. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-1714-3>
- [14] Aziz S. B., Abdullah O. G., Brza M. A., Azawy A. K., & Tahir D. A. Effect of carbon nano-dots (CNDs) on structural and optical properties of PMMA polymer composite. *Results in Physics*. 2019. **15**. P. 102776. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102776>
- [1] Strutynska N., Komashenko Y., & Slobodyanik M. S. Synthesis and study of apatite-related iron and carbonate-containing calcium phosphates. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2024. **2**: 44–50. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.02.044>
- [2] Alkaron W., Almansoori A., Balázs C., & Balázs K. A Critical Review of Natural and Synthetic Polymer-Based Biological Apatite Composites for Bone Tissue Engineering. *Journal of Composites Science*. 2024. **8**(12): 523. <https://doi.org/10.3390/jcs8120523>
- [3] Tabrizian P., Ghorbani F., Sun H., Qambarni A., Armstrong, J. P., Sui, T., Su, B. Bioactive and biocompatible nacre-like apatite-wollastonite/polymer composites with enhanced toughness and load-bearing capability. *Journal of the European Ceramic Society*. 2025. **45**(12):117397. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117397>
- [4] Rossi B. B., Ferreira-Neto E. P., Ribeiro S. J. L., Gomes G. H. D. M., Ribeiro C. A., Santos Dias D., & Barud H. S. Biomimetic Porous Inorganic Materials for Bone Engineering Using a Natural Yam Stalk Template. *ACS omega*. 2025. **10**(27): 29341–29350. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c01635>
- [5] Bedi D., Sharma S., Tiwari S. K., & Ajori, S. Molecular insights into strengthening of biomineral apatite with carbon nanofillers: A simulation study. *Materials Chemistry and Physics*. 2024. **322**: 129522. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129522>
- [6] Sukhodub L. B., Kumeda M. O., Sukhodub L. F. Apatite–biopolymer materials doped with nanoparticles for osteoplasty: monograph. Sumy: Sumy State University. 2024. 164 p.
- [7] Alves B. C., Miranda R. D. S., Frigieri B. M., Zuccari D. A., Moura M. R. D., Aouada F. A., & Tokimatsu R. C. A 3D Printing scaffold using alginate/hydroxyapatite for application in bone regeneration. *Mater. Res.* 2023. **26**: e20230051. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112525>
- [8] Subramaniyan M., Karuppan S., Helaili S., &

REFERENCES

- Ahmad I. Structural, mechanical, and in-vitro characterization of hydroxyapatite loaded PLA composites. *J. Mol. Struct.* 2024. **1306**. 137862. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137862>
- [9] Vega-Zerpa M. F., Briceño S., Bahamonde-Duarte J., Vizuete K., Debut A., Uribe R., González G. Optical and structural properties of Europium-doped hydroxyapatite. *Ceram. Int.* 2025. **51**(12): 16442–16453. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.235>
- [10] Staszak K., Rzelewska-Piekut M., & Regel-Rosocka M. Role of noble and rare earth metals in bioactive materials for medical applications in tissue engineering. *RSC advance*. 2025. **15**(48): 40709–40729. <https://doi.org/10.1039/D5RA04036A>
- [11] Liu M., Shu M., Yan J., Liu X., Wang R., Hou Z., & Lin J. Luminescent net-like inorganic scaffolds with europium-doped hydroxyapatite for enhanced bone reconstruction. *Nanoscale*. 2021. **13**(2): 1181–1194. <https://doi.org/10.1039/D0NR05608A>
- [12] Strutynska N., Livitska O., Prylutska S., Yumyna Y., Zelena P., Skivka L., Ritter U. New nanostructured apatite-type (Na⁺, Zn²⁺, CO₃²⁻)-doped calcium phosphates: Preparation, mechanical properties and antibacterial activity. *J. Mol. Struct.* 2020. **1222**:128932. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128932>
- [13] Jensen H., Joensen K.D., Jørgensen J.-E., Pedersen J.S., Søgaard E.G. Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts. *J. Nanopart. Res.* 2004. **6**: 519–526. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-1714-3>
- [14] Aziz S. B., Abdullah O. G., Brza M. A., Azawy A. K., & Tahir D. A. Effect of carbon nano-dots (CNDs) on structural and optical properties of PMMA polymer composite. *Results in Physics*. 2019. **15**: 102776. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102776>

Стаття надійшла 01.04.2026.

Статтю прийнято до друку: 01.04.2026.

Статтю опубліковано: 30.04.2026.

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙ ЛІГАНДНОГО ОБМІНУ ЗМІШАНО-ЛІГАНДНОГО ФТАЛОЦІАНІНОВОГО КОМПЛЕКСУ ГАФНІЮ МЕТОДОМ ПМР-СПЕКТРОСКОПІЇ

Н. М. Федосова <https://orcid.org/0000-0002-9114-8670>

І. М. Третьякова <https://orcid.org/0000-0002-4556-4307>

Я. М. Довбій <https://orcid.org/0000-0002-4298-2810>

В. Я. Черній* <https://orcid.org/0000-0003-2057-1639>

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: v.chernii@gmail.com

Досліджено реакційну здатність алкіламіно- β -кетоенолатодеканатофталоціаніна-ту гафнію в реакціях із *пара*-ізопропоксibenзойною кислотою та дибензоїлметаном. Методом ПМР-спектроскопії встановлено, що взаємодія з ароматичною кислотою призводить до селективного заміщення деканоатного ліганду, тоді як реакція з β -дикетоном призводить до повного обміну обох позаплощинних лігандів. Встановлено ряд стабільності хелатних циклів у координаційній сфері фталоціанінатів гафнію. Результати мають практичне значення для синтезу функціональних матеріалів в органічних напівпровідниках та медицині.

Ключові слова: фталоціанін, гафній, лігандний обмін, ПМР-спектроскопія, змішанолігандні комплекси.

ВСТУП. Високий інтерес до циклічних тетрапірольних сполук зумовлено унікальним поєднанням їхньої термічної стабільності, хімічної стійкості та специфічної електронної будови. Одними з найяскравіших представників цього класу є фталоціаніни (Pc) – макроцикли з ароматичною 18-ти π -електронною системою, та їхні комплекси з металами (PcM). За останні десятиліття, окрім фундаментальних досліджень [1], ці сполуки знайшли широке практичне застосування як хіміч-

ні сенсори [2], органічні транзистори [3], фотосенсибілізатори в фотодинамічній терапії [4] та в гібридних фотоелектричних технологіях [5]. Хімічна модифікація Pc макроциклу шляхом введення периферійних замісників є основним інструментом впливу на їхні фізико-хімічні властивості відповідно до конкретних потреб [6]. Зокрема, варіація природи та положення функціональних груп дозволяє цілеспрямовано змінювати розчинність комплексів у середовищах різної полярності, вели-

чину дипольного моменту молекули, інші характеристики. Це має важливе значення для оптимізації спектрально-люмінесцентних, каталітичних властивостей, біологічної активності і безпосередньо впливає на ефективність їхнього практичного застосування.

Інший метод модифікації РсМ – це введення різноманітних лігандів поза площинною макроциклу у випадку координаційно ненасичених центральних атомів металів (рис. 1) [7]. Цей підхід є простим, одностадійним та ефективним і також призводить до зміни фізико-хімічних властивостей РсМ.

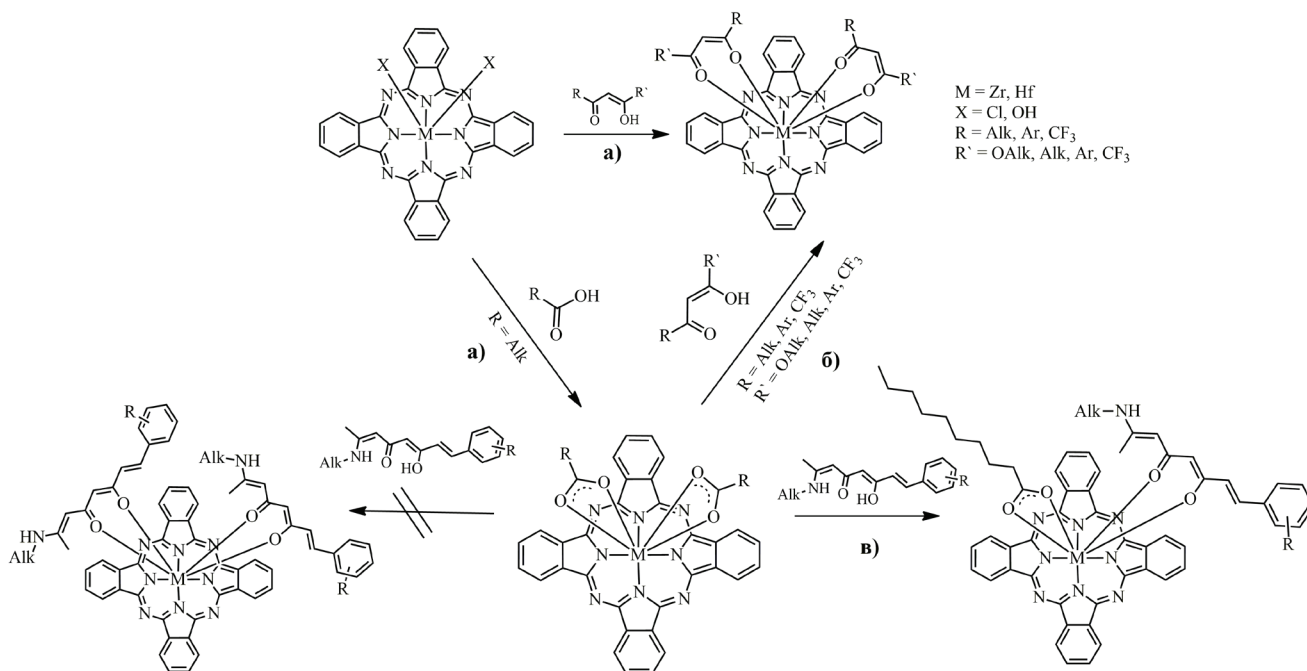


Рис. 1. Модифікація РсМ (M = Zr, Hf) шляхом координації лігандів до центрального атома металу: реакції РсМCl₂/РсМ(ОН)₂ з β-дикетонами та карбоновими кислотами (а), РсМ(AlkCOO)₂ з β-дикетонами (б) і алкіламіно-β-кетоенолами (в)

Fig. 1. Modification of PcM (M = Zr, Hf) by coordination of ligands to the central metal atom: reactions of PcMCl₂/PcM(OH)₂ with β-diketones and carboxylic acids (a), PcM(AlkCOO)₂ with β-diketones (b) and alkylamino-β-ketoenols (c).

Прикладами такого підходу до синтезу є реакції лігандного обміну у фталоціанінах цирконію та гафнію. При взаємодії РсМCl₂ або РсМ(ОН)₂ (M = Zr, Hf) із карбоновими кислотами та β-дикарбонільними сполуками, такими як β-дикетони, β-кетоестри, утворюються відповідні біс-комп-

лекси [8, 9]. Подібним чином поведуться і РсМ(AlkCOO)₂ у реакціях із β-дикарбонільними сполуками (рис. 1). Реакції (а) та (б) (рис. 1) досить детально вивчено і показано, що в результаті утворюються біс-координовані комплекси [8, 9]. Проте в попередній роботі нами було описано

взаємодію біс(декааноато)фталоціанінатів цирконію та гафнію з алкіламіно- β -кетоенолами [10], де, на відміну від очікуваного обміну двох декааноатних лігандів, відбувається заміщення лише одного (рис. 1, в). Застосування 3–5-кратного надлишку алкіламіно- β -кетоенолу також не призводило до утворення біс-комплексів.

У цій роботі досліджено можливості модифікації такого типу комплексів на прикладі змішанолігандного алкіламіно- β -кетоенолатодекааноатофталоціанінату гафнію у взаємодії з *para*-ізопропоксibenзойною кислотою та з дибензойлметаном методом ПМР-спектроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використано реагенти марки ч. д. а, розчинники очищено за стандартними методами. ^1H ЯМР-спектри реєстрували в CDCl_3 на ЯМР-спектрометрі Varian із тактовою частотою для протонів 400 МГц. Як внутрішній стандарт використовували тетраметилсилан.

(2*E*,5*Z*,7*E*,9*E*)-2-((3-(диметиламіно)пропіл)аміно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он (L) було синтезовано за методикою, описаною в [11] із виходом 40.0%. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 15.19 (с, 1H), 10.32 (с, 1H), 7.52 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.36 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.28 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.11–6.98 (м, 2H), 6.88 (дд, $J = 15.4, 6.4$ Гц, 1H), 6.15 (д, $J = 14.0$ Гц, 1H), 5.31 (с, 1H), 4.82 (с, 1H), 3.32 (дд, $J = 13.0, 6.3$ Гц, 2H), 2.25 (т, $J = 6.8$ Гц, 2H), 2.13 (с, 6H), 1.99 (с, 3H), 1.75–1.57 (м, 2H).

Біс(декааноато)фталоціанінат гафнію ($\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$) було синтезовано відповідно до методики, наведеної в [9] із виходом 63,2%.

$\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$: ^1H ЯМР (400 МГц,

CDCl_3) δ 9.42–9.11 (8H, м), 8.03 (8H, дд, $J = 5.8, 2.9$ Гц), 1.12 (4H, п, $J = 6.5$ Гц), 1.02 (4H, дк, $J = 9.3, 6.7$ Гц), 0.92 (4H, дт, $J = 15.0, 6.9$ Гц), 0.80–0.68 (10H, м), 0.48 (4H, п, $J = 7.5$ Гц), 0.40 (4H, т, $J = 7.6$ Гц), 0.18 (4H, п, $J = 7.4$ Гц), 0.00 (4H, п, $J = 7.5$ Гц).

(2*E*,5*Z*,7*E*,9*E*)-2-((3-(диметиламіно)пропіл)аміно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-онатодекааноатофталоціанінат гафнію ($\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$).

До розчину 1.0 ммоль біс(декааноато)фталоціанінату гафнію у 20 мл *o*-ксилолу додають 2.1 ммоль (2*E*,5*Z*,7*E*,9*E*)-2-((3-(диметиламіно)пропіл)аміно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-ону. Реакційну суміш кип'яють протягом 3.5 год, після чого охолоджують до 80 °С, додають 20 мл ізопропанолу та фільтрують. До фільтрату додають 10 мл гексану і витримують протягом 4 год за кімнатної температури, а потім 16 год за 18 °С. Кристали, що утворилися, відфільтровують і двічі промивають по 10 мл гексану. Осад сушать, після чого кип'яють із 20 мл метанолу та гарячим фільтрують. Продукт промивають на фільтрі чотири рази по 10 мл гарячого метанолу і сушать протягом 8 год за 70 °С. Вихід 850 мг (70,8%).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.49 (д, $J = 3.8$ Гц, 8H), 8.38–7.83 (м, 8H), 7.60–7.38 (м, 4H), 7.32 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.07 (д, $J = 8.6$ Гц, 1H), 6.68 (дд, $J = 15.4, 11.2$ Гц, 1H), 6.30 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 5.98 (дд, $J = 14.8, 11.1$ Гц, 1H), 5.20 (д, $J = 14.7$ Гц, 1H), 3.80 (д, $J = 18.6$ Гц, 2H), 2.73–2.41 (м, 1H), 2.08 (с, 6H), 1.79 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 1.46–1.36 (м, 1H), 1.30 (к, $J = 7.4$ Гц, 2H), 1.27–1.18 (м, 3H), 1.13 (к, $J = 7.6$ Гц, 3H), 1.05–0.76 (м, 8H), 0.75–0.53 (м, 4H), 0.53–0.04 (м, 4H).

(2*E*,5*Z*,7*E*,9*E*)-2-((3-(диметиламіно)пропіл)аміно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-

тетраєн-4-онато-4-ізопропоксибензоато-фталоціанінат гафнію ($\text{PcHf}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3)\text{L}$).

До 0.1 ммоль $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ у 2 мл ксилолу додають 0.15 ммоль 4-ізопропоксибензойної кислоти. Реакційну суміш кип'яють упродовж 3 год, після чого гарячою фільтрують і у вакуумі відганяють приблизно половину об'єму ксилолу. До теплої розчину додають 5 мл метанолу, витримують упродовж 12 год за кімнатної температури, після чого осад відфільтровують та тричі промивають на фільтрі по 5 мл метанолу. Продукт сушать упродовж 8 год за 70 °С. Вихід 90 мг (74,4%).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.59–9.19 (м, 8H), 8.55–7.95 (м, 8H), 7.66–7.38 (м, 4H), 7.38–7.30 (м, 1H), 6.92–6.55 (м, 3H), 6.43 (д, $J = 15.6$ Гц, 1H), 6.38–6.20 (м, 2H), 6.17–6.01 (м, 1H), 5.23 (д, $J = 14.8$ Гц, 1H), 4.28 (с, 1H), 3.83 (д, $J = 12.8$ Гц, 2H), 2.27 (с, 6H), 2.15–1.95 (м, 1H), 1.69–1.53 (м, 2H), 1.49–1.41 (м, 1H), 1.29–0.96 (м, 12H).

Біс(дибензоїлметанато)фталоціанінат гафнію ($\text{PcHf}(\text{dbm})_2$). До 0.075 ммоль $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ у 1 мл *o*-ксилолу додають 0.150 ммоль дибензоїлметану. Реакційну суміш нагрівають за 100 °С протягом 3 год, після чого охолоджують до 80 °С, додають 1 мл ізопропанолу та фільтрують. Осад промивають на фільтрі чотири рази по 2 мл гарячого метанолу і сушать протягом 8 год за 70 °С. Вихід 35,5 мг (41,6%).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.48–9.29 (м, 4H), 9.12 (дд, $J = 5.7, 3.0$ Гц, 4H), 8.29 (дд, $J = 5.6, 2.8$ Гц, 4H), 8.03 (дд, $J = 5.8, 2.8$ Гц, 4H), 7.45 (т, $J = 7.2$ Гц, 4H), 7.26–7.17 (м, 8H), 7.00 (д, $J = 7.6$ Гц, 8H), 5.65 (с, 2H).

Для дослідження можливості лігандного обміну деканоатного ліганду на бензоатний

або на *b*-дикетонатний нами було проведено реакції $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ із *para*-ізопропоксибензойною кислотою та дибензоїлметаном відповідно (Рис. 2). У ПМР-спектрі вихідної сполуки $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ (Рис. 3, верх) спостерігаємо сигнали наступних протонів: фталоціанінового макроциклу в області 9.5–8.1 м. ч.; алкіламіно-*b*-кетоенольного ліганду в області 7.2–5.5 м. ч., які перекриваються з сигналами протонів деканоатного ланцюга в області 2.6–0.2 м.ч.

Методом ПМР-спектроскопії встановлено, що взаємодія $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ із *para*-ізопропоксибензойною кислотою супроводжується заміщенням деканоатного ліганду на *para*-ізопропоксибензоатний. У спектрі отриманого комплексу присутні сигнали протонів фталоціанінового макроциклу (9.5–8.1 м. ч.) та *para*-заміщеного бензоатного фрагмента (7.5–7.4 м. ч.). Сигнали протонів алкіламіно-*b*-кетоенольного ліганду спостерігаємо в області 7.2–5.5 м.ч., а також у аліфатичній частині спектра. Відсутність сигналів протонів деканоатного ланцюга (0.0–0.5 м. ч.) та поява сигналів метильних протонів ізопропільної групи (2.27 м. ч.) підтверджують повноту перебігу обмінної реакції.

У випадку реакції $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ із дибензоїлметаном, на відміну від очікуваного різнолігандного комплексу, було отримано біс(дибензоїлметанато)фталоціанінат гафнію (рис. 2). У ПМР-спектрі продукту реакції відсутні сигнали протонів як деканоатного, так і алкіламіно-*b*-кетоенолатного лігандів, а його вигляд збігається з раніше описаним спектром $\text{PcHf}(\text{dbm})_2$ (рис. 3, знизу) [12].

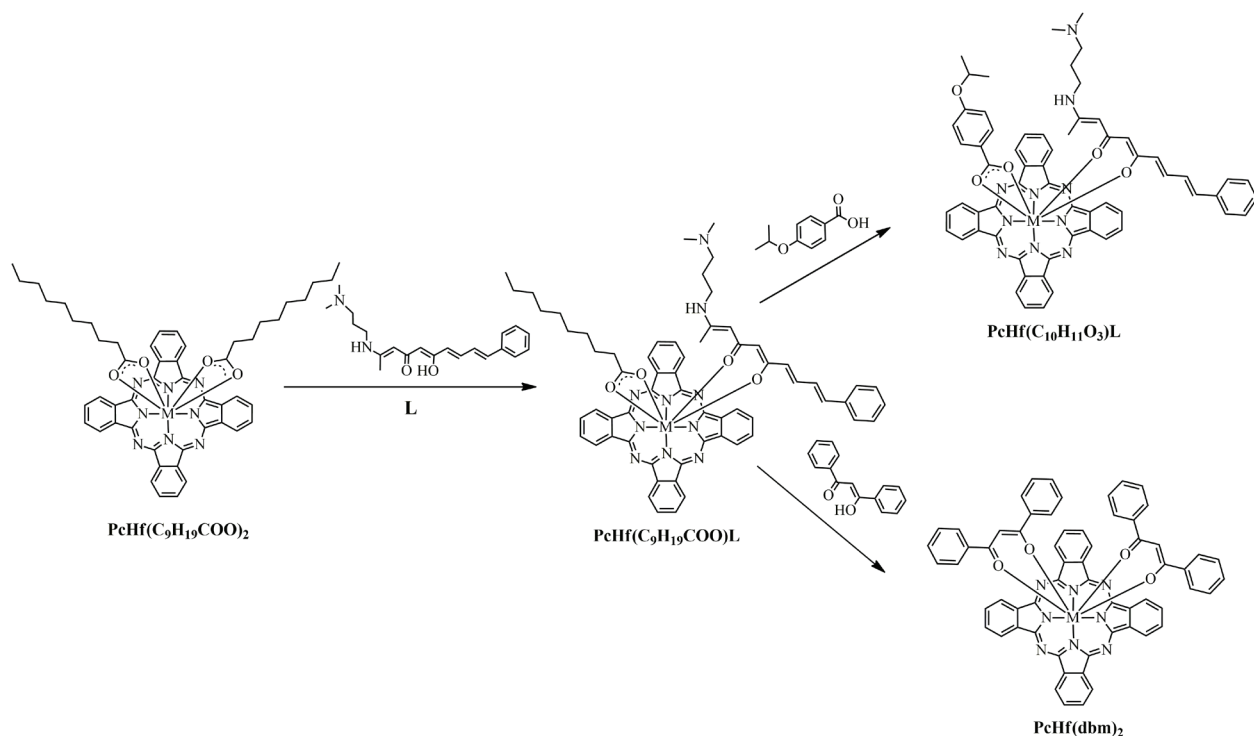


Рис. 2. Схема синтезу та реакцій лігандного обміну $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ із *para*-ізопропоксибензойною кислотою та дибензоїлметаном

Fig. 2. Scheme of synthesis and ligand exchange reactions of $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ with *para*-isopropoxybenzoic acid and dibenzoylmethane.

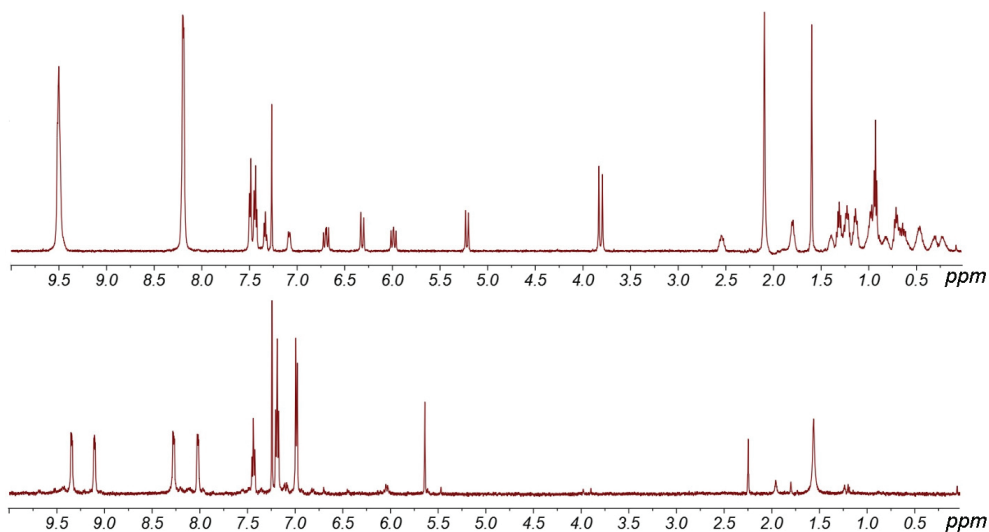


Рис. 3. ПМР-спектри $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ (зверху) та $\text{PcHf}(\text{dbm})_2$ у дейтерохлороформі (знизу)

Fig. 3. ^1H NMR spectra of $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ (top) and $\text{PcHf}(\text{dbm})_2$ (bottom) in deuteriochloroform.

Наявність донорної аміногрупи у складі алкіламіно- β -кетоенолу зумовлює зниження його кислотності, що призводить до послаблення координаційного зв'язку з центральним атомом металу і, як наслідок, до зменшення стабільності відповідного комплексу. Така поведінка $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_9\text{COO})\text{L}$ -комплексу свідчить про його досить високу реакційну здатність і дозволяє встановити ряд зростання міцності хелатних циклів: аліфатична кислота < ароматична кислота < алкіламіно- β -кетоенол < β -дикетон.

ВИСНОВКИ. Методом ПМР-спектроскопії підтверджено можливість модифікації змішанолігандного фталоціанінату гафнію шляхом заміщення позаплощинних лігандів. Показано, що вихідний комплекс $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_9\text{COO})\text{L}$ має високу реакційну здатність. Встановлено, що наявність різних позаплощинних лігандів дозволяє проводити їхнє селективне або повне заміщення залежно від природи реагенту: при взаємодії з пара-ізопропоксibenзойною кислотою відбувається заміщення лише деканоатного ліганду, що призвело до синтезу нового змішанолігандного комплексу $\text{PcHf}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3)\text{L}$; при взаємодії з дибензоілметаном спостерігаємо повний обмін обох позаплощинних лігандів (деканоатного та алкіламіно- β -кетоенолатного), в результаті чого утворюється біс(добензоілметано)фталоціанінат гафнію. Встановлено ряд стабільності хелатних циклів у координаційній сфері фталоціанінатів гафнію. Міцність зв'язку ліганду з центральним атомом металу зростає у такій послідовності: аліфатична кислота < ароматична кислота < алкіламіно- β -кетоенол < β -дикетон. Отримані дані розширюють можливості спрямованого синтезу позаплощинно-коорди-

нованих фталоціанінових комплексів. Це дозволяє регулювати фізико-хімічні властивості комплексів (розчинність, спектральні характеристики) для їхнього подальшого застосування у фотодинамічній терапії, органічних напівпровідниках та сенсорах.

ДЕТАЛІЗАЦІЯ ВКЛАДУ АВТОРІВ У ПІДГОТОВЦІ РУКОПISУ:

Н. М. Федосова: методологія та дослідження (виконання синтезу та експериментальної роботи), написання оригінального тексту рукопису, візуалізація;

І. М. Третьякова: рецензування та редагування (критичний аналіз даних), оброблення даних (систематизація та верифікація результатів), написання оригінального тексту рукопису;

Я. М. Довбій: методологія та дослідження (виконання синтезу та експериментальної роботи);

В. Я. Черній: наукове керівництво, залучення фінансування, рецензування та редагування.

Усі автори ознайомилися з результатами дослідження та схвалили остаточну версію статті.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.



ФІНАНСУВАННЯ.

Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Синтез і фізико-хімічні дослідження нових лігандів та координаційних сполук d-, f-металів із каталітичною й біологічною активністю для медичних і технічних застосувань», державний реєстраційний номер: 0126U002304.

THE STUDY OF LIGAND EXCHANGE REACTIONS IN THE MIXED-LIGAND HAFNIUM PHTHALOCYANINE COMPLEX BY ¹H NMR SPECTROSCOPY.

**Nataliia Fedosova, Iryna Tretyakova,
Yan Dovbiy, Viktor Chernii***

*V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Acad. Palladin Ave., 03680 Kyiv, Ukraine
e-mail: v.chernii@gmail.com

The reactivity of a mixed-ligand alkylamino- β -ketoenolato decanoatophthalocyaninate of hafnium was investigated by ¹H NMR spectroscopy via substitution of axial ligands in reactions with *para*-isopropoxybenzoic acid and dibenzoylmethane. The initial complex $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ was shown to exhibit high reactivity. It was established that the presence of different axial ligands enables their selective or complete substitution depending on the nature of the reagent. In the reaction with *para*-isopropoxybenzoic acid, only the decanoate ligand is replaced, leading to the formation of a new mixed-ligand complex $\text{PcHf}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3)\text{L}$. The ¹H NMR spectrum of the obtained complex displays signals of the phthalocyanine macrocycle protons (9.5–8.1 ppm) and the *para*-substituted benzoate fragment (7.5–7.4 ppm). Signals corresponding to the alkylamino- β -ketoenol ligand are observed in the region 7.2–5.5 ppm, as well as in the aliphatic region. The absence of signals corresponding to the decanoate chain protons (0.0–0.5 ppm) and the appearance of signals of the isopropyl methyl protons (2.27 ppm)

confirm the completion of the ligand exchange reaction. In contrast, the reaction of $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ with dibenzoylmethane results in complete substitution of both axial ligands (decanoate and alkylamino- β -ketoenolate), yielding bis(dibenzoylmethanato) hafnium phthalocyaninate. The ¹H NMR spectrum of the product shows no signals of either decanoate or alkylamino- β -ketoenolate protons and matches the previously reported spectrum of $\text{PcHf}(\text{dbm})_2$. A stability series of chelate rings in the coordination sphere of hafnium phthalocyaninates was established. The strength of ligand binding to the central metal atom increases in the following order: aliphatic carboxylate < aromatic carboxylate < alkylamino- β -ketoenolate < β -diketonate. The obtained results expand the possibilities for the targeted synthesis of out-of-plane coordinated phthalocyanine complexes, enabling the tuning of their physicochemical properties (such as solubility and spectral characteristics) for potential applications in photodynamic therapy, organic semiconductors, and sensors.

Keywords: phthalocyanine, hafnium, ligand exchange, ¹H NMR spectroscopy, mixed ligand complexes.

ЛІТЕРАТУРА

1. Claessens C.G., Hahn U., Torres T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. *Chem Rec.* 2008. **8**(2). P. 75–97.
<https://doi.org/10.1002/tcr.20139>
2. Turan R., Koca A. Phthalocyanine compounds in electrochemical sensors. *Microchem. J.* 2025. **215**: P. 114176.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114176>
3. Lessard B.H. The Rise of Silicon Phthalocya-

- nine: From Organic Photovoltaics to Organic Thin Film Transistors. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2021. **13**(27). P. 31321–31330. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06060>
- Maronde D.N., Rodríguez-Borges J.E., Lourenço L.M.O. Advances of light-activated cationic porphyrins and phthalocyanines for cancer photodynamic therapy. *Coord. Chem. Rev.* 2026. **559**. P. 217821. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2026.217821>
 - Chen J., Zhu C., Xu Y., Zhang P., Liang T. Advances in Phthalocyanine Compounds and their Photochemical and Electrochemical Properties. *Curr. Org. Chem.* 2018. **22**(5). P. 485–504. <https://doi.org/10.2174/1385272821666171002122055>
 - Nemykin V., Lukyanets E. Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC*. 2010. **1**. P. 136–208. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0011.104>
 - O'Flaherty S.M., Hold S.V., Cook M.J., Torres T., Chen Y., Hanack M., Blau W.J. Molecular Engineering of Peripherally And Axially Modified Phthalocyanines for Optical Limiting and Nonlinear. *Adv. Opt. Mater.* 2003. **15**(1). P. 19–32. <https://doi.org/10.1002/adma.200390002>
 - Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Y., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziewicz J., Gerasymchuk Y.S., Radzki S. Synthesis and spectral properties of Zr (IV) and Hf (IV) phthalocyanines with β -diketonates as axial ligands. *Inorg. Chim. Acta*. 2008. **361**(9–10). P. 2569–2581. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.003>
 - Tretyakova I.N., Chernii V.Y., Tomachynski L.A., Volkov S.V. Synthesis and luminescent properties of new zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with various carbonic acids as out planed ligands. *Dyes Pigm.* 2007. **7**(1). P. 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.013>
 - Chernii V., Tretyakova I., Fedosova N., Dovbii Y., Chernii S., Losytskyy M., Gorski A., Starukhin A., Pekhnyo V., Kovalska V. Synthesis and spectral properties of mixed-ligand Zr and Hf phthalocyanine complexes with out-of-plane coordinated alkylamino- β -ketoenolate chromophores and decanoate. *Inorg. Chem. Commun.* 2024. **161**. P. 112066. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112066>
 - Kovalska V., Chernii S., Losytskyy M., Tretyakova I., Dovbii Y., Gorski A., Chernii V., Czerwieniec R., Yarmoluk S. Design of functionalized β -ketoenole derivatives as efficient fluorescent dyes for detection of amyloid fibrils. *New J. Chem.* 2018. **42** (16). P. 13308–13318. <https://doi.org/10.1039/c8nj01020j>
 - Chernii V.Y., Tretyakova I.N., Bon V.V., Severinovskaya O.V., Volkov S.V. Novel zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as out-of-plane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties. *Dyes Pigm.* 2012. **94** (2). P. 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.12.012>

REFERENCES

- Claessens C.G., Hahn U., Torres T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. *Chem Rec.* 2008. **8**(2): 75–97. <https://doi.org/10.1002/tcr.20139>
- Turan R., Koca A. Phthalocyanine compounds in electrochemical sensors. *Microchem. J.* 2025. **215**: 114176. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114176>
- Lessard B.H. The Rise of Silicon Phthalocyanine: From Organic Photovoltaics to Organic Thin Film Transistors. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2021. **13**(27): 31321–31330. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06060>
- Maronde D.N., Rodríguez-Borges J.E., Lourenço L.M.O. Advances of light-activated cationic porphyrins and phthalocyanines for

- cancer photodynamic therapy. *Coord. Chem. Rev.* 2026. **559**: 217821.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2026.217821>
- Chen J., Zhu C., Xu Y., Zhang P., Liang T. Advances in Phthalocyanine Compounds and their Photochemical and Electrochemical Properties. *Curr. Org. Chem.* 2018. **22**(5): 485–504.
<https://doi.org/10.2174/1385272821666171002122055>
 - Nemykin V., Lukyanets E. Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC.* 2010. **1**: 136–208.
<http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0011.104>
 - O'Flaherty S.M., Hold S.V., Cook M.J., Torres T., Chen Y., Hanack M., Blau W.J. Molecular Engineering of Peripherally And Axially Modified Phthalocyanines for Optical Limiting and Nonlinear. *Adv. Opt. Mater.* 2003. **15**(1): 19–32.
<https://doi.org/10.1002/adma.200390002>
 - Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Y., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziejewicz J., Gerasymchuk Y.S., Radzki S. Synthesis and spectral properties of Zr (IV) and Hf (IV) phthalocyanines with β -diketonates as axial ligands. *Inorg. Chim. Acta.* 2008. **361**(9–10): 2569–2581.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.003>
 - Tretyakova I.N., Chernii V.Y., Tomachynski L.A., Volkov S.V. Synthesis and luminescent properties of new zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with various carbonic acids as out planed ligands. *Dyes Pigm.* 2007. **7**(1): 67–72.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.013>
 - Chernii V., Tretyakova I., Fedosova N., Dovbii Y., Chernii S., Losytskyy M., Gorski A., Starukhin A., Pekhnyo V., Kovalska V. Synthesis and spectral properties of mixed-ligand Zr and Hf phthalocyanine complexes with out-of-plane coordinated alkylamino- β -ketoenolate chromophores and decanoate. *Inorg. Chem. Commun.* 2024. **161**:112066
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112066>
 - Kovalska V., Chernii S., Losytskyy M., Tretyakova I., Dovbii Y., Gorski A., Chernii V., Czerwieńiec R., Yarmoluk S. Design of functionalized β -ketoenole derivatives as efficient fluorescent dyes for detection of amyloid fibrils. *New J. Chem.* 2018. **42** (16): 13308–13318.
<https://doi.org/10.1039/c8nj01020j>
 - Chernii V.Y., Tretyakova I.N., Bon V.V., Severinovskaya O.V., Volkov S.V. Novel zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as out-of-plane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties. *Dyes Pigm.* 2012. **94** (2): 187–194.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.12.012>

Стаття надійшла: 28.03.2026.

Статтю прийнято до друку: 15.04.2026.

Статтю опубліковано: 30.04.2026.

ОПТИМІЗАЦІЯ QSAR-МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ПЕРЕДБАЧЕННЯ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ МОЛЕКУЛ МЕТОДАМИ МАШИННОГО НАВЧАННЯ

Д. В. Маслов <https://orcid.org/0009-0002-1376-1450>

О. А. Голуб <https://orcid.org/0000-0003-1823-2523>

Національний університет «Кієво-Могилянська академія», Україна

Вул. Сковороди 2, 04070 Київ, Україна

e-mail: dv.maslov@ukma.edu.ua

Молекулярне моделювання є важливим інструментом сучасної обчислювальної хімії, яке широко використовують на ранніх етапах розроблення лікарських засобів для передбачення біологічної активності потенційних кандидатів. Дослідження проведено на датасеті з 3782 молекул, описаних 3291 молекулярним дескриптором і значеннями активності рChEMBL у діапазоні 5,01–8,52, який містив 733 унікальні молекулярні структури. Порівняння різних підходів до розділення вибірки показало перевагу стратифікованого scaffold-орієнтованого розподілу, який забезпечив реалістичну оцінку якості моделей із R^2 до 0,72 при MAE = 0,41. Отримано оптимізовану QSAR-модель, яка є придатною для раннього віртуального скринінгу і яку можна використовувати для пріоритизації сполук у процесі розроблення знеболювальних препаратів, спрямованих на рецептор TRPV1.

Ключові слова: QSAR-моделювання, машинне навчання, TRPV1, молекулярні дескриптори.

ВСТУП. Молекулярне моделювання займає провідне місце серед сучасних напрямів обчислювальної хімії. При розробленні нових фармацевтичних засобів дослідники стикаються з необхідністю швидко та ефективно передбачувати біологічну активність великої кількості потенційних кандидатів. Для цього широко використовують моделі кількісних співвідношень структура-активність (QSAR – Quantitative Structure-Activity Relationship).

Традиційні QSAR-моделі базуються на розрахунку молекулярних дескрипторів, які характеризують структурні та фізико-хімічні властивості молекул. Однак якість таких моделей часто переоцінюють через неправильне розділення даних на тренувальний та тестовий набори [1].

Основна проблема, яку розглянуто у цій роботі, що слідує з парадигми машинного навчання [2], полягає в наступному: якщо тестовий набір містить молекулярні

структури (scaffolds), яких немає у тренувальному наборі, то модель не зможе адекватно передбачувати їхню активність, навіть якщо показує високу точність на звичайному випадковому розділенні.

Мета дослідження – розробити та протестувати методи оптимізації QSAR-моделей для потенційних знеболювальних препаратів за концентраціями інгібування (IC₅₀) рецептора болю TRPV1 [3] з урахуванням молекулярної різноманітності набору характеристичних даних – датасету.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дослідження проводили на датасеті (наборі даних) із 3782 молекул (взяті з бази даних ChEMBL – Chemical European Molecular Biology Laboratory) з обчисленими за допомогою бібліотек (RDKit, Mordred, Morgan fingerprints) 3291 молекулярними дескрипторами. Цільовою змінною була інгібувальна активність до TRPV1 (від’ємний десятковий логарифм IC₅₀ – pChEMBL Value), яка варіювалася від 5.01 до 8.52.

За допомогою випадкової вибірки датасет було розділено на тренувальну (80%) та тестову (20%) вибірки [4]. Одержали датасет, ключовою особливістю якого є наявність 733 унікальних молекулярних структур (scaffolds), при цьому 72 з’явилися лише у тестовому наборі при звичайному випадковому розділенні, що свідчить про значний потенціал для втрати інформації [2].

Зокрема для оцінки втрати інформаційного потенціалу було порівняно три підходи до розділення датасету [5]:

1. Звичайний K-Fold (крос-валідація), або випадкове розділення між наборами без урахування молекулярних структур. У результаті отримали коефіцієнт детермінації $R^2 = 0.54$, яке є

оптимістичною оцінкою через втрату інформації про структури.

2. Груповий K-Fold (Group K-Fold), або розділення так, щоб усі молекули з однаковою (схожою) молекулярною структурою потрапляли лише в один набір. У результаті маємо $R^2 = 0.31$, що показує реальну складність завдання на невидимих структурах.
3. Стратифіковане розділення (Stratified Split) 80/20, яке застосовували у цьому дослідженні з урахуванням розподілу активності та молекулярних структур. У результаті обчислень отримали $R^2 = 0.646-0.720$ залежно від методу моделювання, що показує оптимальність підходу.

У ході роботи було протестовано декілька моделей машинного навчання, зокрема: випадковий ліс (Random Forest, 500 дерев), градієнтне підсилення (Gradient Boosting, GB; 300 дерев, швидкість навчання (learning rate) = 0.05) та нейронні мережі (Neural Networks) із малими та середніми архітектурами.

Для представлення молекулярних структур використовували морганівські відбитки (Morgan fingerprints), а також застосували метод головних компонент (Principal Component Analysis, PCA) для зменшення розмірності дескрипторного простору.

Градієнтне підсилення показало найкращі результати і було обрано для подальших оптимізацій.

Для збільшення передбачуваної сили моделі було застосовано наступні методи оптимізації [6]:

1. Розширення тренувального набору (Data augmentation – Aug) у 2 та в 3 рази шляхом додавання до значень

дескрипторів малих випадкових збурень ($\sigma=0.02$), яке моделює природну варіативність в експериментальних даних.

2. Подвоєння та потроєння важливих молекулярних дескрипторів на основі їхньої важливості, розрахованої з базової моделі, що надає моделі більший внесок (сигнал) від важливих ознак.
3. Комбінування попередніх методів із застосуванням їх водночас.

У ході обчислень було знайдено топ-20 найважливіших дескрипторів, які визначають близько 26% від загальної важливості. На чолі списку є наступні: n10FaRing_2D та n10FaRing_3D (індекси для 10-членних ароматичних кілець), BCUTre-1l та BCUTse-1l (BCUT-дескриптори, що характеризують розподіл електронної густини), fr_NH1 (частота первинних амінів), MolLogP (ліпофільність). Позначення дескрипторів взяті

з відповідних бібліотек. Саме ці дескриптори відображають ключові структурні та фізико-хімічні властивості, які впливають на IC50 для TRPV1.

Але таке число дескрипторів, навіть найважливіших, не дозволяє отримати реальну картину. Тому відбір дескрипторів для подальшої оптимізації здійснювали на основі їхньої важливості (feature importance), визначеної за допомогою базової моделі. Було протестовано різні розміри підмножин (20, 50, 100, 150, 200, 250 дескрипторів). Встановлено, що менші набори призводять до втрати інформативності, тоді як збільшення їхньої кількості понад 100 не додає прецизійності, а спричиняє розмивання внеску найбільш значущих ознак. Таким чином, вибір топ-100 дескрипторів є емпірично обґрунтованим компромісом між точністю та стабільністю моделі.

Таблиця

Table.

Порівняння результатів обчислень різними методами оптимізації

Comparison of calculation results using different optimization methods.

Метод	R ²	MAE*	RMSE**	Покращення
Базова GB	0.7080	0.425	0.560	–
GB + Aug	0.7112	0.421	0.555	+0.45%
GB + Aug + Подвоєння	0.7126	0.418	0.553	+0.66%
GB + Aug + Потроєння	0.7201	0.410	0.547	+1.71%

* MAE – Mean Absolute Error (середня абсолютна похибка);

** RMSE – Root Mean Squared Error (середньоквадратична похибка).

Як видно з таблиці, найкращий результат було отримано при поєднанні Data augmentation із потроєнням топ-100 де-

скрипторів, вибраних за результатами машинного навчання.

ВИСНОВКИ. Таким чином модель машинного навчання, яка дозволяє досягнути значення коефіцієнта детермінації $R^2 = 0.7201$, можна вважати придатною для скринінгу молекул на ранніх етапах розроблення лікарських засобів [7]. Значення MAE = 0.41 свідчить, що в середньому передбачена активність відрізняється від експериментальної всього на ± 0.41 логарифмічної одиниці. Така точність є прийнятною для QSAR-моделей і її можна використовувати у поєднанні з хімічною інтуїцією, застосуванням інструментів ШІ та додатковими методами валідації, зокрема молекулярним докінгом або експериментальними випробуваннями [8–10].

Критично важливим є правильне розділення даних, зокрема Group K-Fold показав, що реальна якість моделі на невидимих структурах є значно нижчою, ніж оціночні значення. Окрім цього, вельми ефективною є Data augmentation або розширення датасету в 2–3 рази шляхом додавання малих збурень, що поліпшує узагальнюваність моделей.

Важливо відзначити, що комбіновані методи перевершують окремі, але найбільше поліпшення ($R^2=0.7201$, +1.71%) досягнуто за одночасного застосування обох методів (Aug та потроєння топ-100 дескрипторів).

Також слід підкреслити, що не всі підходи є універсальними. Зокрема, використання морганівських відбитків, глибоких нейронних мереж (Deep Neural Networks), а також попереднє оброблення даних за допомогою методу головних компонент (Principal Component Analysis, PCA) не

призвели до покращення якості моделей для зазначеного датасету.

Це підкреслює важливість емпіричного тестування різних підходів, а також необхідність адаптації вибору дескрипторів і моделей до конкретної задачі та властивостей набору даних.

Таким чином розроблена модель з $R^2 = 0.7201$ є практично корисною для розширеного скринінгу молекулярних бібліотек на ранніх етапах розроблення нових лікарських засобів.

ДЕТАЛІЗАЦІЯ ВКЛАДУ АВТОРІВ У ПІДГОТОВКУ РУКОПISУ. Автори роботи зробили рівнозначний внесок у розроблення концепції та дизайну дослідження, збір, систематизацію, аналіз та інтерпретацію отриманих даних. Автори брали рівновелику участь у підготовці, редагуванні та доопрацюванні статті. Усі автори ознайомилися з результатами дослідження та схвалили остаточну версію статті.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.



ПОДЯКА.

Цю роботу було підтримано грантом від Міжнародного фонду Саймонса [SFI-PD-Ukraine-00014577, O.G.] (This work was supported by a grant from the Simons Foundation International [SFI-PD-Ukraine-00014577, O.G.]). Державний реєстраційний номер: 0121U100174.

OPTIMIZATION OF QSAR MODELS FOR PREDICTION OF BIOLOGICAL ACTIVITY MOLECULES USING MACHINE LEARNING METHODS.**D. V. Maslov**<https://orcid.org/0009-0002-1376-1450>**O. A. Golub**<https://orcid.org/0000-0003-1823-2523>

National University "Kyiv-Mohyla Academy",
Ukraine

2 Skovoroda st., 04070 Kyiv, Ukraine

e-mail: dv.maslov@ukma.edu.ua

Molecular modeling plays a central role in modern computational chemistry, particularly in the early stages of drug discovery, where researchers must rapidly and reliably predict the biological activity of large sets of potential candidates. Quantitative Structure–Activity Relationship (QSAR) models are widely used for this purpose; however, their true predictive performance is often overestimated due to improper data splitting strategies. A key challenge arises when test sets contain molecular scaffolds absent from the training data, resulting in models that appear accurate under random splits but fail to generalize to unseen chemical space.

This study investigates optimization strategies for QSAR modeling while explicitly accounting for molecular diversity. A dataset of 3,782 molecules with 3,291 computed descriptors and pChEMBL anesthetic activity values (5.01–8.52) for receptor TRPV1 was analyzed. The dataset contained 733 unique scaffolds, and 72 occurred exclusively in the test set under random 80/20 splitting, revealing

substantial information leakage. Three splitting strategies were compared: standard K-Fold ($R^2 = 0.54$), scaffold-based Group K-Fold ($R^2 = 0.31$), and stratified scaffold-aware splitting ($R^2 = 0.646\text{--}0.7201$), the latter demonstrating the most realistic and stable performance.

Multiple machine-learning approaches were evaluated, with Gradient Boosting achieving the best baseline accuracy. Optimization techniques included descriptor-level data augmentation ($\sigma = 0.02$), descriptor weighting by duplicating the most important features, and combined methods. The best model ($R^2 = 0.7201$, MAE = 0.41) was obtained by integrating augmentation with triple duplication of top-ranking descriptors. Several commonly used approaches—Morgan fingerprints, deep neural networks, PCA—yielded significantly weaker performance, highlighting the superior informativeness of physicochemical descriptors for this dataset.

The resulting model demonstrates practical utility for early-stage virtual screening and prioritization of candidate molecules, providing a reliable tool for guiding medicinal chemistry decisions.

Keywords: QSAR modeling; machine learning; TRPV1; molecular descriptors.

ЛІТЕРАТУРА

1. Golbraikh A., Tropsha A. Beware of q^2 !. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2002. **20**(4). 269–276. doi: [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(01\)00123-1](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(01)00123-1).
2. Yang K., Swanson K., Jin W. et al. Analyzing learned molecular representations for property prediction. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2019. **59**(8). 3370–3388. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00237>.

- Caterina M. J., Schumacher M. A., Tomimaga M., Rosen T. A., Levine J. D., Julius D. The capsaicin receptor: a heat-activated ion channel in the pain pathway. *Nature*. 1997. **389**(6653). 816–824. doi: <https://doi.org/10.1038/39807>.
- Hastie T., Tibshirani R., Friedman J. The elements of statistical learning: data mining, inference, and prediction. 2nd ed. New York: Springer. 2009. doi: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-84858-7>.
- Petrov K. P., Bender A. An open-source implementation of scaffold identification. *ChemRxiv* (preprint). 2024. doi: <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-84r9x>.
- Lange J. J., Strickfaden S., Klein R., Hinselmann G. Comparative analysis of chemical descriptors by machine learning. *Molecular Pharmaceutics*. 2024. **21**(5). 1874–1888. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.4c00080>.
- Tropsha A. Best practices for QSAR model development, validation, and exploitation. *Molecular Informatics*. 2010. **29**(6–7): 476–488. doi: <https://doi.org/10.1002/minf.201000061>.
- Cherkasov A., Muratov E. N., Fourches D. et al. QSAR modeling: where have you been? Where are you going to? *Journal of Medicinal Chemistry*. 2014. **57**(12). 4977–5010. doi: <https://doi.org/10.1021/jm4004285>.
- Roy K., Kar S., Das R. N. A primer on QSAR/QSPR modeling. Springer. 2015. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-17281-1>.
- Gramatica P. On the development and validation of QSAR models. *Methods in Molecular Biology*. 2013. **930**: 499–526. doi: https://doi.org/10.1007/978-1-62703-059-5_21.
- learned molecular representations for property prediction. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2019. **59**(8): P. 3370–3388. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00237>.
- Caterina M. J., Schumacher M. A., Tomimaga M., Rosen T. A., Levine J. D., Julius D. The capsaicin receptor: a heat-activated ion channel in the pain pathway. *Nature*. 1997. **389**(6653): P. 816–824. doi: <https://doi.org/10.1038/39807>.
- Hastie T., Tibshirani R., Friedman J. The elements of statistical learning: data mining, inference, and prediction. 2nd ed. New York: Springer. 2009. doi: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-84858-7>.
- Petrov K. P., Bender A. An open-source implementation of scaffold identification. *ChemRxiv* (preprint). 2024. doi: <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-84r9x>.
- Lange J. J., Strickfaden S., Klein R., Hinselmann G. Comparative analysis of chemical descriptors by machine learning. *Molecular Pharmaceutics*. 2024. **21**(5): P. 1874–1888. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.4c00080>.
- Tropsha A. Best practices for QSAR model development, validation, and exploitation. *Molecular Informatics*. 2010. **29**(6–7): 476–488. doi: <https://doi.org/10.1002/minf.201000061>.
- Cherkasov A., Muratov E. N., Fourches D. et al. QSAR modeling: where have you been? Where are you going to? *Journal of Medicinal Chemistry*. 2014. **57**(12): P. 4977–5010. doi: <https://doi.org/10.1021/jm4004285>.
- Roy K., Kar S., Das R. N. A primer on QSAR/QSPR modeling. Springer. 2015. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-17281-1>.
- Gramatica P. On the development and validation of QSAR models. *Methods in Molecular Biology*. 2013. **930**: P. 499–526. doi: https://doi.org/10.1007/978-1-62703-059-5_21.

REFERENCES

- Golbraikh A., Tropsha A. Beware of q^2 !. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2002. **20**(4): P. 269–276. doi: [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(01\)00123-1](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(01)00123-1).
- Yang K., Swanson K., Jin W. et al. Analyzing

Стаття надійшла: 25.03.2026.

Статтю прийнято до друку: 11.04.2026.

Статтю опубліковано: 30.04.2026.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК γ -TiO₂

І. А. Медик ^{1*}	https://orcid.org/0009-0004-7631-2366
В. С. Воробець ¹	https://orcid.org/0000-0003-2319-3776
Г. Я. Колбасов ¹	https://orcid.org/0000-0001-9208-2135
С. В. Карпенко ²	https://orcid.org/0000-0002-3387-8392
Т. В. Крищук ¹	https://orcid.org/0000-0001-6527-2021
С. Я. Обловатна ¹	https://orcid.org/0000-0001-9620-7468

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

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Омеляна Прицака, 3, Київ 03142, Україна

*e-mail: medykiryna@gmail.com

Досліджено вплив модифікування іонами ітрію на структуру, морфологію, фотоелектрохімічні, електрокаталітичні та сенсорні властивості наноструктурованих плівок TiO₂. Плівки одержано золь-гель методом та охарактеризовано за методами РФА та СЕМ. Показано, що модифікування ітрієм призводить до підвищення фоточутливості плівок в УФ-діапазоні та батохромного зсуву максимумів у спектрах фотоструму. Показано, що на модифікованих плівках покращується каталітична активність у реакції електровідновлення кисню. Встановлено, що модифіковані електроди γ -TiO₂ при визначенні іонів свинцю (Pb²⁺) методом анодної інверсійної вольтамперометрії демонструють чутливість 0,01 мг/л.

Ключові слова: діоксид титану, ітрії, фоточутливість, електровідновлення кисню.

ВСТУП. Діоксид титану (TiO₂) є перспективним матеріалом для застосування у фотокаталізі, виробництві електроенергії в сонячних і паливних елементах, газових сенсорах, оптичних і захисних покриттях, електрохімічних пристроях тощо. Серед інших напівпровідників TiO₂ вирізняється завдяки високій фоточутливості, низькій токсичності, екологічності, доступності та низькій вартості. Крім цього, він характеризується високою окиснювальною здат-

ністю фотогенерованих дірок, стабільністю в широкому діапазоні рН та стійкістю до фотокорозії.

Основними чинниками, що обмежують використання TiO₂ анатазної модифікації, є значна ширина забороненої зони (E_g = 3,20 eV) [1], що зумовлює чутливість матеріалу лише до ультрафіолетового (УФ) випромінювання, а також схильність до фазового переходу анатаз – рутил: кристалічна фаза рутилу починає утворюватися вже

за температури відпалу 500–550 °С. Схильність до фазового переходу анатаз – рутил супроводжується зменшенням ширини забороненої зони до 3,02 eV, що, попри розширення спектра поглинання, часто призводить до зниження загальної фотокаталітичної активності матеріалу через високу швидкість рекомбінації фотогенерованих зарядів (електрон-діркових пар), що суттєво знижує квантовий вихід фотоструму [1].

Як наслідок, для фотозбудження TiO₂ може бути ефективно використано лише близько 5% енергії сонячного спектра. Для зміщення краю оптичного поглинання TiO₂ у видиму область ($\lambda > 400$ nm) застосовують модифікування їхньої поверхні та об'єму, зокрема деякими іонами рідкісноземельних елементів [2–5]. Таке модифікування формує дефектні стани (активні центри), що розширюють спектральну область поглинання та знижують швидкість рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду, призводячи до помітного зростання фотокаталітичної активності у видимому діапазоні [2–4]. Нами раніше було досліджено La-модифіковані TiO₂-плівки [5] і показано аналогічні тенденції: червоний зсув краю поглинання до видимої області, збереження анатазної структури з меншим розміром кристалітів.

Враховуючи отримані результати [5], науковий інтерес становить подальше вивчення впливу РЕ-модифікаторів та механізму впливу на кристалічну структуру, електрокаталітичні та фотоелектрохімічні властивості діоксиду титану. Одним із перспективних модифікаторів у цьому ряду є ітрій (Y³⁺). Дослідження показують, що ітрій може входити до кристалічної ґратки TiO₂ [6,7,8] та деформувати її, заміщувати

іони Ti⁴⁺, утворюючи структуру Y–O–Ti, але водночас більший радіус іона ітрію порівняно з титаном ускладнює його інтеграцію в ґратку TiO₂ [9,10], що викликає неоднозначність у механізмі впливу. З огляду на це, доцільним є подальші дослідження впливу модифікування ітрієм на кристалічну ґратку TiO₂ та його властивості.

У зазначеній роботі наведено результати дослідження впливу модифікування іонами ітрію плівок TiO₂ на їхню структуру, морфологію, фотоелектрохімічні та електрокаталітичні властивості у процесі відновлення кисню, а також розглянуто можливість електрохімічного визначення іонів Pb²⁺ за допомогою цих плівок

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використано такі методи: рентгенофазовий аналіз (РФА), сканувальну електронну мікроскопію (СЕМ), рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФС), спектроскопію фотоелектрохімічного струму та вольтамперометрію.

Плівки TiO₂ синтезовано золь-гель-методом на підкладках із титанової фольги. При синтезі золю використано: етанол як розчинник, тетраізопропоксид титану як прекурсор, тритон X-100 як стабілізуючий агент, а також розчини ацетату ітрію та нітрату лантану як модифікатори у концентраціях 0,5–5 % ат. Одержані електроди відпалювали на повітрі за 500 °С. Для отримання плівок TiO₂, Y-TiO₂ прозорий золь наносили на підкладки з титанової фольги методом занурювання (dip-coating) із подальшим висушуванням і термічним обробленням. Електроди з нанесеними шарами золю піддавали термічному обробленню на повітрі в муфельній печі («СНОЛ 7,2/900») за температури 500 °С протягом 30 хв із по-

дальшим охолодженням до кімнатної температури на повітрі.

Дифрактограми порошоків TiO_2 , Y-TiO_2 отримано за допомогою дифрактометра «ДРОН-3М» (монохроматичне $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з нікелевим фільтром, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) за напруги 30 кВ та струму 20 мА в діапазоні кутів $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$. Для ідентифікації дифрактограм використовували базу даних JCPDS. Частку аморфної фази визначали з дифрактограм методом інтегральних інтенсивностей з використанням ПЗ Origin. Апроксимацію кристалічних піків аналізу проводили за функцією Лоренца, а аморфне гало моделювали за допомогою широкої функції Гаусса. Частку аморфної фази розраховували як відношення інтегральної інтенсивності аморфної фази до суми інтегральних інтенсивностей кристалічної фази та інтегральної інтенсивності аморфної фази [11].

Зразки TiO_2 , модифіковані ітрієм (0,0–5,0 ат.%) для порошкової рентгенівської дифракції, отримували шляхом кальцинування золів-прекурсорів модифікованого діоксиду титану за 500°C упродовж 30 хв. Одержані зразки ретельно розтирали в агатовій ступці та промивали ацетоном із застосуванням центрифугування для видалення домішок.

Морфологію поверхні плівок досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) MIRA3 TESCAN (прискорювальна напруга 10 кВ).

Поверхня наноструктурних модифікованих плівок діоксиду титану досліджували методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) на електронному спектрометрі «ЕС-240УМ2» з рентгенівським джерелом із магнієвим анодом

($E_{\text{MgK}\alpha} = 1253,6 \text{ eV}$, $P = 200 \text{ Вт}$). Точність визначення положення максимуму $\text{Ti}2p_{3/2}$ -лінії складала $\pm 0,05 \text{ eV}$, робочий вакуум у камері вимірювань спектрометра становив $1 \cdot 10^{-7} \text{ Па}$.

Спектри $\text{Ti}2p$ -рівнів було розкладено на зв'язані між собою для врахування спінорбітального розщеплення пари компонент $2p_{3/2}/2p_{1/2}$ з параметрами $DE = 5,76 \text{ eV}$; $I_1/I_2 = 0,5$. Розкладання проводили методом Гаусса – Ньютона в режимі зв'язаних параметрів. Варіювали інтенсивність компонент та їхню енергію зв'язку. Ширина компонент і співвідношення внесків гаусс-лоренцевого розподілів у процесі розкладання спектрів фіксували. При розкладанні фон вирівнювали методом Ширлі [12,13].

Фотоелектрохімічні характеристики плівок Y-TiO_2 (спектральну залежність квантового виходу фотоструму [5]) оцінювали за значеннями фотоструму. Фотоелектрохімічні дослідження проводили в 1 н. розчині KCl у кварцовій електрохімічній комірниці з розділеними катодним і анодним просторами за допомогою монохроматора «МДР-2» та ксенонової лампи високого тиску «ДКСШ-500». Як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод, а як допоміжний – платиновий.

Електрокаталітичну активність електродів у процесі електровідновлення кисню вивчали у потенціодинамічному режимі з використанням потенціостата PGSTAT4-16. Вимірювання проводили у фізіологічному (0,9%) розчині NaCl . Електродом порівняння був хлорсрібний електрод.

Сенсорні властивості отриманих електродів вивчали на прикладі електрохімічного визначення іонів Pb^{2+} методом анодної інверсійної вольтамперометрії (ІВАМ).

Метод полягав у попередньому електроконцентруванні продуктів катодної реакції на робочому електроді з їхнім наступним анодним окисненням [14]. Електроконцентрування проводили в розчинах ацетатного буфера (рН 5,0) у діапазоні потенціалів від -1,2 до -1,6 В (відносно хлор-срібного електрода порівняння) протягом 120 с зі швидкістю розгортання потенціалу 50 мВ·с⁻¹.

Згідно даних СЕМ (рис.1), плівки 1% Y-TiO₂ мали щільні однорідні поверхні із зерном розміром 10–12 нм. Морфологічних змін, пов'язаних з ефектами модифікатора, не спостерігали.

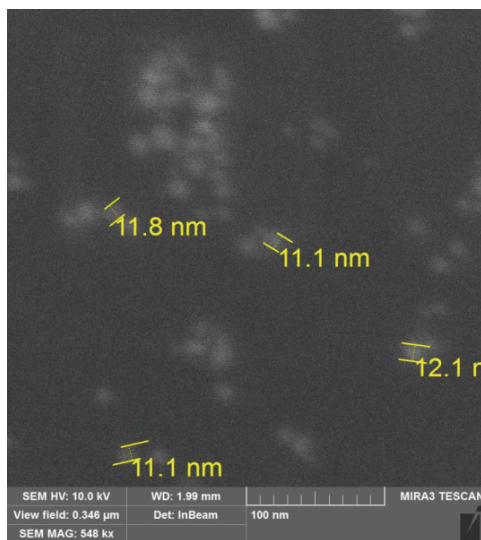


Рис.1. СЕМ-мікрофотографія тонкої плівки 1%Y-TiO₂, відпаленої за 500 °С

Fig. 1. SEM micrograph of a thin 1%Y-TiO₂ film annealed at 500 °C.

Електроди TiO₂, Y-TiO₂, кальциновані за 500 °С, склалися з єдиної фази анатазу (рис. 2). Середній розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера, для зразків Y-TiO₂ знаходився у діапазоні 10–12 нм, що узгоджується з даними СЕМ (рис. 1).

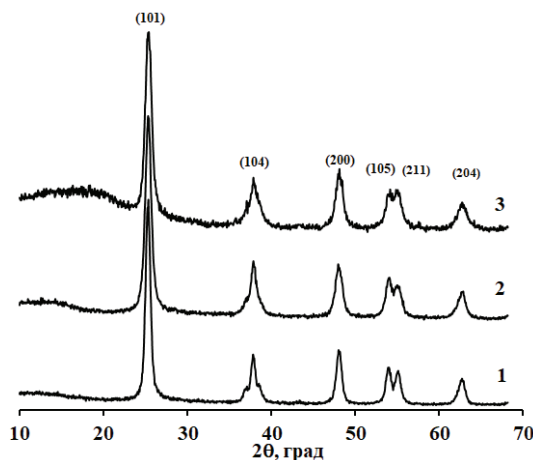


Рис. 2. Дифрактограми порошків, одержаних за 500 °С із прекурсорів плівок TiO₂ зі вмістом ітрію: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5% ат.

Fig. 2. XRD patterns of powders obtained at 500 °C from TiO₂ film precursors with yttrium content: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5 at.%.

Зі збільшенням вмісту іонів ітрію у модифікованих зразках спостерігали зменшення середнього діаметра кристалітів, що може свідчити про те, що підвищення концентрації модифікатора перешкоджало росту кристалітів [15]. Слід зазначити, що ітрій відіграє роль структурного стабілізатора, уповільнюючи фазові перетворення та сприяючи збереженню високодисперсного стану діоксиду титану. Подібну тенденцію щодо інгібування росту зерен при легуванні TiO₂ ітрієм було описано у роботі [16], де автори також відмічають кореляцію між підвищенням концентрації рідкісноземельного елемента та зменшенням розміру кристалітів, що в кінцевому підсумку позитивно впливає на питому площу поверхні.

Встановлено, що на дифрактограмах зразків Y-TiO₂ з високим вмістом ітрію (> 5 %) спостерігали гало в області значень 2θ < 20° (рис. 2), зумовлене наявністю неак-

тивної аморфної фази. Частка аморфної фази у зразках становила для: немодифікованого $\text{TiO}_2 \approx 3\%$, $1\% \text{Y-TiO}_2 \approx 9\%$, $5\% \text{Y-TiO}_2 \approx 30\%$.

Табл. 1

Середній діаметр кристалітів порошків Y-TiO_2 , кальцинованих за 500°C

Table 1.

Average crystallite size of Y-TiO_2 powders calcined at 500°C .

Склад	D, нм
TiO_2	14.0
$1\% \text{Y-TiO}_2$	12.2
$5\% \text{Y-TiO}_2$	10.0

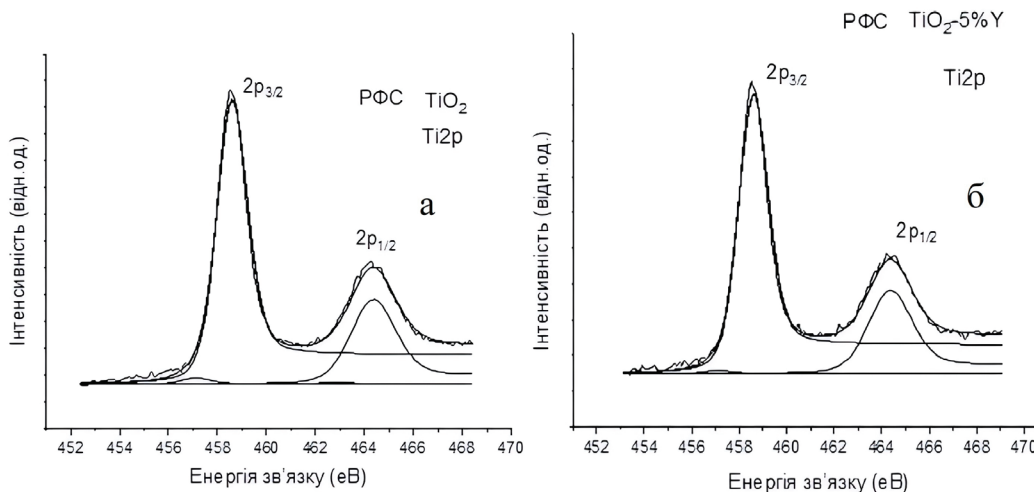


Рис. 3. Розкладені на компоненти $\text{Ti}2p$ -спектри TiO_2 (а), $5\% \text{Y-TiO}_2$ (б)

Fig. 3. $\text{Ti}2p$ -spectra of TiO_2 decomposed into components (a), $5\% \text{Y-TiO}_2$ (b).

Електрокаталітичні властивості отриманих плівок Y-TiO_2 досліджено в процесі електровідновлення кисню. Цей процес лежить в основі роботи електрохімічних сенсорів O_2 , призначених для визначення концентрації кисню в рідких середовищах [17]. На поляризаційних кривих досліджуваних електродів на основі синтезованих плівок спостерігали одну полярографічну хвилю

На рис. 3 представлено спектри рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) $\text{Ti}2p$ для немодифікованого (а) та модифікованого $5\% \text{Y}$ (б) діоксиду титану. Піки $\text{Ti}2p_{1/2}$ та $\text{Ti}2p_{3/2}$ модифікованого та немодифікованого TiO_2 розташовано при $464,5 \text{ eV}$ та $458,6 \text{ eV}$ відповідно. З рис. 3 видно, що модифікування ітрієм не змінює стехіометрію поверхні. Враховуючи дані РФА, які вказують на наявність аморфної фази, можна припустити, що введення ітрію сприяє аморфізації кристалічної структури TiO_2 .

струму за потенціалів $-(0,5 - 1,0) \text{ В}$. Визначене з рис. 4 значення граничного струму відповідало граничному дифузійному струму відновлення кисню за 2-електронною схемою у водному розчині 1н. NaCl за кімнатних умов згідно з [18].

Для модифікованих зразків спостерігали зміщення потенціалу електровідновлення кисню в анодну область потенціалів

порівняно з немодифікованими зразками, що свідчить про збільшення їхньої електрокаталітичної активності (рис. 4).

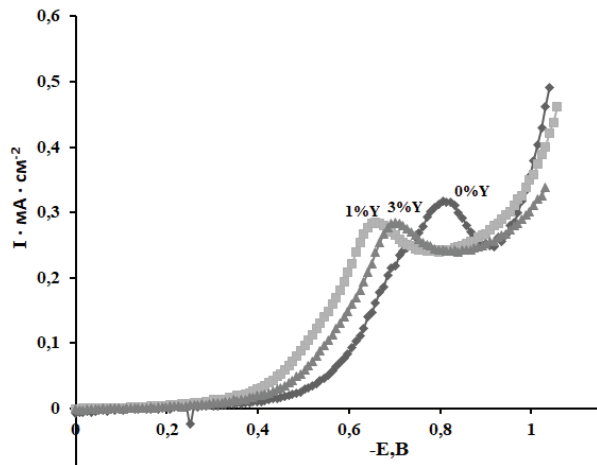


Рис. 4. Поляризаційні криві електровідновлення кисню на електродах: TiO₂; 1%Y-TiO₂; 3%Y-TiO₂. Потенціали наведено відносно хлорсрібного електроду.

Fig. 4. Polarization curves of oxygen electroreduction on electrodes: TiO₂; 1%Y-TiO₂; 3%Y-TiO₂. All potentials are referenced to the Ag/AgCl electrode.

Важливими характеристиками електродів для аналізу концентрації розчиненого кисню є потенціал півхвилі струму відновлення $E_{1/2}$, а також ширина електрохімічного вікна ΔE . При цьому величина $E_{1/2}$ має бути мінімальною, щоб виключити можливі побічні електрохімічні реакції, а величина ΔE має бути максимальною, щоб досягти високої чутливості електродів і точності вимірювань.

Плівки Y-TiO₂ залежно від концентрації модифікатора вирізнялися каталітичною активністю в процесі електровідновлення кисню, що проявлялося у зміні потенціалу на півхвилі струму відновлення кисню та

динамічного діапазону електровідновлення O₂ (табл. 2). Підвищення електрокаталітичної активності спостерігали для зразків TiO₂, модифікованих 1 % Y; подальше підвищення вмісту модифікуючого елементу призводило до зниження активності цих зразків; подібні електрокаталітичні властивості відмічено нами у роботі [5] для зразків діоксиду титану, модифікованого La. Зниження електрокаталітичної активності при збільшенні вмісту модифікатора, ймовірно, пов'язано з екрануванням активних центрів неактивною аморфною фазою на поверхні, що підтверджується результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2), де спостерігаємо гало за кутів $2\theta < 20^\circ$, яке відповідає появі аморфної фази, кількість якої збільшується зі збільшенням концентрації модифікатора (рис. 2). Зіставлення отриманих результатів із даними для TiO₂, модифікованого лантаном [5], свідчить про те, що вміст аморфної фази також залежить, зокрема, від величини іонного радіусу модифікуючого катіона РЗЕ.

Табл. 2

Електрокаталітичні ($E_{1/2}$ та ΔE) властивості електродів Y-TiO₂ залежно від вмісту модифікатора

Table 2.

Electrocatalytic properties ($E_{1/2}$ and ΔE) of Y-TiO₂ electrodes as a function of the modifier content.

Склад	$E_{1/2}$, В	ΔE , В
0,5% Y-TiO ₂	-0,62	0,18
1% Y-TiO ₂	-0,55	0,24
3% Y-TiO ₂	-0,63	0,20
5% Y-TiO ₂	-0,65	0,16

Фотоелектрохімічні властивості $Y-TiO_2$ електродів. Аналіз фотокаталітичних властивостей матеріалів TiO_2 , модифікованих Y , показав їхню значну залежність від вмісту модифікатора. Попри наявність літературних даних щодо покращення фотокаталітичних характеристик діоксиду титану при модифікуванні ітрієм [11,16], питання його впливу на фотоелектрохімічні властивості, а саме квантовий вихід фотоструму, в літературі залишилося малодослідженим.

Зі спектральних залежностей квантового виходу фотоструму (рис. 5) встановлено, що для зразків із вмістом Y до 5 % спостерігали збільшення значень квантового виходу фотоструму та зміщення спектрів у довгохвильову область порівняно з немодифікованим TiO_2 . При збільшенні вмісту модифікатора до Y 5 % значення квантового виходу фотоструму знижується, що може бути пов'язано зі збільшенням аморфної фази (рис. 2), тоді як у роботі [5] для електродів на основі діоксиду титану, модифікованого La , спостерігали схожу тенденцію, але значення квантового виходу фотоструму зменшувалося при збільшенні вмісту лантану до 3%.

Причиною такої різниці, можливо, є те, що ітрій має менший іонний радіус ($0,90 \text{ \AA}$) і ближчий за розміром до Ti^{4+} ($0,68 \text{ \AA}$) [19], тому вбудовується у ґратку стабільніше і більше порівняно з лантаном ($1,03 \text{ \AA}$). Можливо, це викликає меншу деформацію решітки, утворює помірну кількість дефектів, які ефективно захоплюють електрони, але не створюють надмірних центрів рекомбінації. Тому ефект підвищення фоточутливості зберігається навіть до 5 % Y , тоді як для La – до 3 % порівняно з немодифікованим TiO_2 .

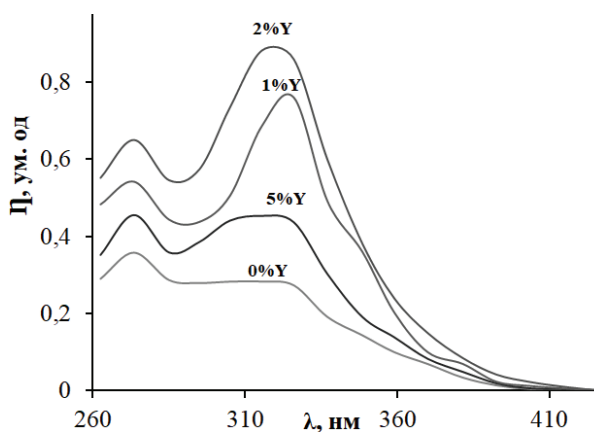


Рис. 5. Спектральні залежності квантового виходу фотоструму при потенціалі +0,4 В для плівок $Y-TiO_2$

Fig. 5. Spectral dependencies of the photocurrent quantum yield for $Y-TiO_2$ films at a potential of +0.4 V.

Слід відмітити, що при збільшенні вмісту модифікуючого елементу у зразках $Y-TiO_2$ квантовий вихід фотоструму спочатку зростає, а потім спадає і проходить через максимум (рис. 5). Зменшення квантового виходу фотоструму пов'язано з екрануванням активних центрів неактивною аморфною фазою, згідно даних РФА. Аналогічну залежність від вмісту ітрію у плівках $Y-TiO_2$ ми спостерігали при дослідженні електрокаталітичних властивостей електродів на їхній основі (мінімальне значення потенціалу півхвилі струму відновлення $E_{1/2}$ демонстрували електроди зі вмістом ітрію 1% ат. (табл. 2).

Отже, простежується певний взаємозв'язок між фотоелектрохімічними та електрокаталітичними властивостями і структурними змінами, що відбуваються у плівках діоксиду титану при модифікуванні ітрієм.

Сенсорні властивості було досліджено на модифікованих електродах Y-TiO₂ методом ІВАМ. Для досліджень було обрано зразки Y-TiO₂ зі вмістом модифікатора по 1 % ат., оскільки саме вони виявляють найвищу каталітичну активність у процесі електровідновлення кисню (табл. 2). На рис. 6 представлено анодні поляризаційні криві цих електродів у розчині ацетатного буфера з додаванням іонів Pb²⁺.

Після попереднього катодного електроконцентрування на анодних вольтамперограмах спостерігаємо хвилі струму (рис. 6), висота яких пропорційна концентрації іонів свинцю. Встановлено, що аналітичний сигнал іонів свинцю лінійно залежить від їхньої концентрації у діапазоні 0,1–3,0 мг·л⁻¹ у фоновому електроліті на основі ацетатного буфера (рН 5,0).

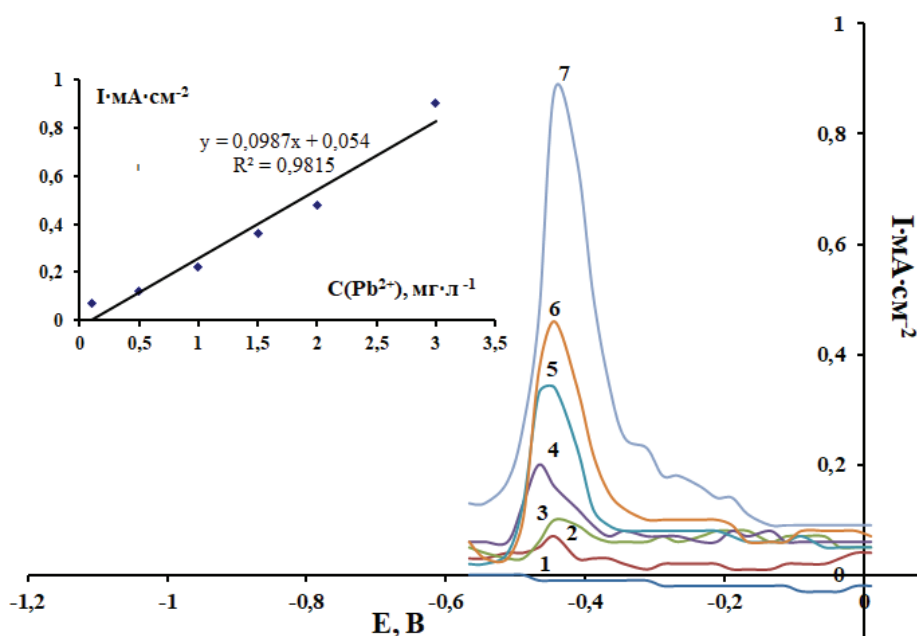


Рис. 6. Вольтамперограми на електроді 1% Y-TiO₂ в ацетатному буфері (рН 5,0) для йонів Pb²⁺ із концентраціями мг·л⁻¹: 1 – 0,0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 2,0; 7 – 3,0. Потенціал електроконцентрування – 1,4 В; час електроконцентрування – 120 с

Fig. 6. Voltammetric curves of Pb²⁺ ions on a 1% Y-TiO₂ electrode in acetate buffer (pH 5.0) at concentrations (mg·L⁻¹): 1 – 0.0; 2 – 0.1; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – 1.5; 6 – 2.0; 7 – 3.0. Preconcentration potential: -1.4 V; preconcentration time: 120 s.

Застосування модифікованих електродів Y-TiO₂ як сенсорів за методом ІВАМ дозволяє селективно визначати концентрацію свинцю без попереднього видалення кисню (на відміну від ртутних, амальгамних, вуглецевих та інших електродів, які

завичай використовують за цим методом і де розчинений кисень впливав на результати досліджень [20–23]. Присутність кисню є небажаною, оскільки його електровідновлення може спричинити локальне підвищення рН внаслідок виснаження протонів

[18] або утворення гідроксидів [24]. Згідно з діаграмами Пурбе, для наших зразків за робочих значень потенціалу та рН іони свинцю відновлюються до металевого стану [24] та окиснюються у анодній області потенціалів, тому розчинений кисень не заважає при визначенні іонів свинцю.

Чутливість електродів $Y-TiO_2$ до іонів свинцю становила $0,01 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Встановлено, що електроди $Y-TiO_2$ характеризуються вищою аналітичною точністю ($R^2 = 0,9815$) порівняно з електродами $La-TiO_2$ [5]. Така різниця, можливо, зумовлена специфікою розподілу модифікатора в структурі діоксиду титану, що залежить від іонного радіусу РЗЕ. Завдяки меншому радіусу іони Y здатні частково займати міжвузлові порожнини решітки TiO_2 та деформувати її [25], забезпечуючи гомогенність активних центрів, тоді як іони La з більшим радіусом можуть переважно сегрегувати на межах зерен кристалітів. Подібну закономірність спостерігали раніше у роботах [26, 27], де було показано, що зі збільшенням радіусу РЗЕ їхня здатність до вбудовування в міжвузля зменшується, що призводило до структурної неоднорідності. Високе значення R^2 для Y -модифікованих плівок підтверджує їхню кращу придатність для кількісного аналізу концентрації свинцю в реальних об'єктах.

За значеннями межі кількісного визначення електроди близькі до сучасних матеріалів (наприклад, електроди на основі ZnO , відновленого оксиду графену, фторованого графену з наночастинками золота), які застосовують для визначення іонів важких металів методом ІВАМ [28–31]. Такі матеріали часто мають обмеження, пов'язані зі складністю синтезу, високою вартістю

або токсичністю. Важливими перевагами електродів $Y-TiO_2$ є їхня нетоксичність, хімічна стійкість у різних середовищах, низька вартість та простота синтезу, що робить їх перспективними для використання в електрохімічних сенсорних системах моніторингу іонів важких металів.

ВИСНОВКИ. Золь-гель-методом синтезовано порошки та плівки TiO_2 , модифіковані Y , зі структурою анатазу. Встановлено підвищену електрокаталітичну активність модифікованих плівок TiO_2 у процесі електровідновлення кисню зі вмістом модифікатора 1 ат. %. Це підтверджується зниженням потенціалу напівхвилі та розширенням динамічного діапазону електровідновлення O_2 .

Модифікування зразків (зі вмістом $Y < 5\%$) сприяє зростанню квантового виходу фотоструму та батохромному зміщенню його спектральних залежностей відносно чистого діоксиду титану. Визначено оптимальний склад плівок для досягнення максимального квантового виходу фотоструму 2 % для Y .

Встановлено, що аналітичний сигнал іонів свинцю, отриманий методом ІВАМ для $Y-TiO_2$ електродів, лінійно залежав від їхньої концентрації у діапазоні $0,1-3,0 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ у фоновому електроліті на основі ацетатного буфера (рН 5,0); чутливість до іонів свинцю становила $0,01 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, що вказує на перспективність отриманих електродів для використання у електрохімічному сенсорі свинцю.

ДЕТАЛІЗАЦІЯ ВКЛАДУ АВТОРІВ У ПІДГОТОВКУ РУКОПІСУ:

І. А. Медик: синтез зразків, дослідження їхніх сенсорних властивостей, написання рукопису;

В. С. Воробець: фотоелектрохімічні і електрокаталітичні дослідження, інтерпретація та обговорення результатів, редагування рукопису;

Г. Я. Колбасов: обговорення результатів, редагування рукопису;

С. В. Карпенко: дослідження зразків методом РФА (рентгенофазовий аналіз).

Т. В. Кришчук: дослідження зразків методом РФС;

С. Я. Обловатна: приготування зразків для аналізу РФА.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.



ПОДЯКА. Роботу профінансовано Національною академією наук України в рамках конкурсного проєкту № 0125U000651.

PHYSICOCHEMICAL AND SENSORY PROPERTIES OF Y-TiO₂ FILMS.

**I.A.Medyk^{1*}, V.S.Vorobets¹,
G.Ya. Kolbasov¹, S.V. Karpenko²,
T.V. Kryshchuk¹, S.Y. Oblovatna¹**

¹*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academica Palladina Ave. 03142 Kyiv, Ukraine;*

²*Frantzevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine,*

*3 Omelyana Pritsaka St., 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: medykiryna@gmail.com

The study focuses on the investigation of the effect of yttrium ion modification on the structural, morphological, photoelectrochemical, electrocatalytic, and sensing properties of nanostructured titanium dioxide (TiO₂) films. The Y-TiO₂ films, with yttrium concentrations ranging from 0.5 to 5.0 at.%, were synthesized using a sol-gel method by annealing at 500 °C. Characterization was performed

using XRD, photocurrent spectroscopy, and voltammetry.

XRD analysis revealed that all synthesized samples maintained a single-phase anatase structure. It was established that yttrium acts as a structural stabilizer, effectively inhibiting crystallite growth; the average crystallite size decreased from 14.0–10.0 nm. However, increasing yttrium content led to partial amorphization of the TiO₂.

The photoelectrochemical results demonstrated a substantial increase in the photocurrent quantum yield and a bathochromic shift of the spectral maxima for modified films compared to pristine TiO₂. The optimal yttrium concentration for maximizing photosensitivity was found to be 2.0 at.%. This enhancement is attributed to the creation of defect states and active centers that facilitate charge separation and extend the absorption range into the visible spectrum.

Electrocatalytic investigations into the oxygen reduction reaction (ORR) in 0.9% NaCl solution showed that 1% Y-TiO₂ electrodes exhibit the highest activity, characterized by a shift in the half-wave potential of oxygen reduction toward the anodic region and an expanded dynamic range. Higher yttrium con-

centrations led to a decrease in ORR activity, likely due to the screening of active sites by the inactive amorphous phase.

The sensory properties were evaluated using anodic stripping voltammetry for the detection of lead ions (Pb^{2+}) in liquids. The 1% Y-TiO₂ electrodes demonstrated a linear response in the concentration range of 0.1–3.0 mg/L with a sensitivity of 0.01 mg·L⁻¹.

Keywords: titanium dioxide, yttrium, photosensitivity, oxygen reduction.

ЛІТЕРАТУРА

1. Žerjav G., Žižek K., Zavašnik J., Pintar A. Brookite vs. rutile vs. anatase: What's behind their various photocatalytic activities? *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. **10**. P. 107722. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107722>
2. Saqib N., Adnan R., Shah I. A mini-review on rare earth metal-doped TiO₂ for photocatalytic remediation of wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. **23**. P. 15941–15951. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6984-7>
3. Radha E., Komaraiah D., Sayanna R., Sivakumar J. Photoluminescence and photocatalytic activity of rare earth ions doped anatase TiO₂ thin films. *Journal of Luminescence*. 2022. **244**. P. 118727. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118727>
4. Prakash J., Kumar A., Dai H., Janegitz B., Krishnan V., Swart H., Sun, S. Novel rare earth metal doped one dimensional TiO₂ nanostructures: Fundamentals and multifunctional applications. *Materials Today Sustainability*. 2021. **13**. P. 100066. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100066>
5. Vorobets V.S., Kolbasov G.Y., Medyk I.A. Electrochemical, Photoelectrochemical, and Sensor Properties of Nanostructured TiO₂ Films Modified with Lanthanum Ions. *Theor Exp Chem*. 2025. **61**. P. 50–60. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09852-w>
6. Prabakaran S., Nisha K.D., Harish S., Archana J., Navaneethan M. Yttrium incorporated TiO₂/rGO nanocomposites as an efficient charge transfer layer with enhanced mobility and electrical conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. **885**. P. 160936. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160936>
7. Deng X., Wang Y., Chen Y., Cui Z., Shi C. Yttrium-doped TiO₂ compact layers for efficient perovskite solar cells. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019. **275**. P. 206–209. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.022>
8. Said N., Sahdan M., Nayan N., Saim H., Adriyanto F., Bakri A., Morsin M. Difference in structural and chemical properties of sol-gel spin coated Al doped TiO₂, Y doped TiO₂ and Gd doped TiO₂ based on trivalent dopants. *RSC Advances*. 2018. **8**: P. 29686–29697. <https://doi.org/10.1039/C8RA03950J>
9. Kubiak A., Cegłowski M. Unraveling the impact of microwave-assisted techniques in the fabrication of yttrium-doped TiO₂ photocatalyst. *Scientific Reports*. 2024. **14**. P. 262. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-51078-0>
10. Kumar K. S., Song C.-G., Bak G. M., Heo G., Seong M.-J., Yoon J.-W. Phase control of yttrium (Y)-doped TiO₂ nanofibers and intensive visible photoluminescence. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. **617**. P. 683–687. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.067>
11. Jensen H., Joensen K.D., Jørgensen J.-E., Pedersen J.S., Søgaard E.G. Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts. *J. Nanopart. Res.* 2004 **6**. P. 519–526. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-1714-3>
12. Biesinger M.C., LauGerson L.W.M., A., Smart R.St.C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*. 2010. **257**. P. 887–898.
13. Crist B.V. Handbook of Monochromatic XPS

- Spectra: The Elements and Native Oxides. Chichester : Wiley. 2000. P. 560.
14. Zhao T., Wenqin W., Chuanqi F., Huimin W., Zhaowei Z. Simultaneous determination of heavy metals by an electrochemical method based on a nanocomposite consisting of fluorinated graphene and gold nanocage. *Microchimica Acta*. 2020. **187**(7). P. 414. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04393-6>
 15. Vorobets V.S., Kolbasov G.Ya., Medyk I.A., Harashchenko A.Y., Karpenko S.V., Oblovatna S.Ya., Antoniuk N.G Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Nanostructured Y-TiO₂ Films. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021. **57**(5). P. 535–541. <https://doi.org/10.3103/S1068375521050136>
 16. Wang Y., Lu K., Feng C. Photocatalytic degradation of methyl orange by polyoxometalates supported on yttrium-doped TiO₂. *Journal of Rare Earths*. 2011. **29**(9): P. 866. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60557-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60557-1)
 17. Siddika M., Hasan M., Oyshi T., Hasnat M. Electrocatalytic Reduction of O₂ by ITO-IrOx: Implication for Dissolved Oxygen Sensor in the Alkaline Medium. *Electrochem*. 2023. **4** (2). P. 145–155. <https://doi.org/10.3390/electrochem4020012>
 18. Колбасов Г. Я., Воробець В. С. Електроди для сенсора розчиненого кисню на основі оксидів Ti, Zr та W/ Збірник праць з комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України. Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій. Київ: Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, за ред. Єльської Г. В., Походенка В. Д. 2006. 408 с.
 19. Burdett J. K., Hughbanks T., Miller G. J., Richardson J. W., Smith J. V. Structural-electronic relationships in the polymorphs of titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1987. **109**(12). P. 3639–3646.
 20. Xu K., Pérez-Ràfols C., Marchoud A., Cuartero M., Crespo, G. Anodic Stripping Voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode for Trace Metal Detection in Soil Samples. *Chemosensors*. 2021. **9**. P. 107. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9050107>
 21. Coelho M. K. L., De Oliveira H. L., De Almeida F. G., Borges K. B., Tarley C. R. T., Pereira A. C. Development of carbon paste electrode modified with cadmium ion-imprinted polymer for selective voltammetric determination of Cd²⁺. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2017. **97**(14–15). P. 1378–1392. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1424330>
 22. Zhao D., Guo X., Wang T., Alvarez N., Shanov V.N. Heineman W.R. Simultaneous Detection of Heavy Metals by Anodic Stripping Voltammetry Using Carbon Nanotube Thread. *Electroanalysis*. 2014. **26**. P. 488–496. <https://doi.org/10.1002/elan.201300511>
 23. Borrill A. J., Reily N. E., Macpherson J. V. Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: a tutorial review. *Analyst*. 2019. **144**. P. 6834–6849. <https://doi.org/10.1039/C9AN01437C>
 24. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Houston : National Association of Corrosion Engineers. 1974. 644 p.
 25. Said N., Sahdan M., Nayan N., Saim H., Adriyanto F., Bakri A., Morsin M. Difference in structural and chemical properties of sol-gel spin coated Al doped TiO₂, Y doped TiO₂ and Gd doped TiO₂ based on trivalent dopants. *RSC Advances*. 2018. **8**. P. 29686–29697. <https://doi.org/10.1039/c8ra03950j>
 26. Nadolna J., Grzyb T., Sobczak J., Lisowski W., Gazda M. Ohtani B., Zaleska-Medynska A. Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts. *Applied Catalysis B Environmental*. 2015. **163**. P. 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.010>
 27. Yurtsever H., Çiftçioğlu M. The effect of rare earth element doping on the microstructural evolution of sol-gel titania powders. *Journal*

- of *Alloys and Compounds*. 2017. **695**. P. 1336–1353.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.275>
28. Beitollahi H., Tajik S., Garkani Nejad F. Sa-faei M. Recent advances in ZnO nanostructure-based electrochemical sensors and biosensors *Mater. Chem. B*. 2020. **8**: 5826.
<https://doi.org/10.1039/D0TB00569J>
29. Rehman A. U., Fayaz M., Lv H., Liu Y., Zhang J., Wang Y., Du L., Wang R., Shi K. Controllable Synthesis of a Porous PEI-Functionalized $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ Nanocomposite as an Electrochemical Sensor for Simultaneous as Well as Individual Detection of Heavy Metal Ions. *ACS Omega*. 2022. **7** (7). P. 5870–5882.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05989>
30. Tan Z., Wu W., Feng, C., Wu H., Zhang Z. Simultaneous determination of heavy metals by an electrochemical method based on a nanocomposite consisting of fluorinated graphene and gold nanocage. *Microchim Acta*. 2020. **187**. P. 414.
<https://doi.org/10.1007/s00604-020-04393-6>
31. Shirsat M.D., Hianik T. Electrochemical Detection of Heavy Metal Ions Based on Nanocomposite Materials. *Journal of Composites Science*. 2023. **7**(11). P. 473.
<https://doi.org/10.3390/jcs7110473>
- ### REFERENCES
1. Žerjav G., Žižek K., Zavašnik J., Pintar A. Brookite vs. rutile vs. anatase: What's behind their various photocatalytic activities? *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. **10**: 107722.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107722>.
2. Saqib N., Adnan R., Shah I. A mini-review on rare earth metal-doped TiO_2 for photocatalytic remediation of wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. **23**: 15941–15951.
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6984-7>.
3. Radha E., Komaraiah D., Sayanna R., Sivakumar J. Photoluminescence and photocatalytic activity of rare earth ions doped anatase TiO_2 thin films. *Journal of Luminescence*. 2022. **244**: 118727.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118727>.
4. Prakash J., Kumar A., Dai H., Janegitz B., Krishnan V., Swart H., Sun, S. Novel rare earth metal doped one dimensional TiO_2 nanostructures: Fundamentals and multifunctional applications. *Materials Today Sustainability*. 2021. **13**:100066.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100066>.
5. Vorobets V.S., Kolbasov G.Y., Medyk I.A. Electrocatalytic, Photoelectrochemical, and Sensor Properties of Nanostructured TiO_2 Films Modified with Lanthanum Ions. *Theor Exp Chem*. 2025. **61**: 50–60.
<https://doi.org/10.1007/s11237-025-09852-w>.
6. Prabakaran S., Nisha K.D., Harish S., Archana J., Navaneethan M. Yttrium incorporated TiO_2/rGO nanocomposites as an efficient charge transfer layer with enhanced mobility and electrical conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. **885**: 160936.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160936>
7. Deng X., Wang Y., Chen Y., Cui Z., Shi C. Yttrium-doped TiO_2 compact layers for efficient perovskite solar cells. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019. **275**: 206–209.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.022>.
8. Said N., Sahdan M., Nayan N., Saim H., Adriyanto F., Bakri A., Morsin M. Difference in structural and chemical properties of sol-gel spin coated Al doped TiO_2 , Y doped TiO_2 and Gd doped TiO_2 based on trivalent dopants. *RSC Advances*. 2018. **8**: 29686–29697.
9. Kubiak A., Cegłowski M. Unraveling the impact of microwave-assisted techniques in the fabrication of yttrium-doped TiO_2 photocatalyst. *Scientific Reports*. 2024. **14**: 262.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-51078-0>
10. Kumar K. S., Song C.-G., Bak G. M., Heo G., Seong M.-J., Yoon J.-W. Phase control of yttrium (Y)-doped TiO_2 nanofibers and intensive visible photoluminescence. *Journal of Alloys*

- and Compounds*. 2014. **617**: 683–687.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.067>
11. Jensen H., Joensen K.D., Jørgensen J.-E., Pedersen J.S., Søgaard E.G. Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts. *J. Nanopart. Res.* 2004 **6**:519–526.
<https://doi.org/10.1007/s11051-004-1714-3>
 12. Biesinger M.C., LauGerson L.W.M., A., Smart R.St.C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*. 2010. **257**: 887–898.
 13. Crist B.V. Handbook of Monochromatic XPS Spectra: The Elements and Native Oxides. Chichester : Wiley. 2000. P. 560.
 14. Zhao T., Wenqin W., Chuanqi F., Huimin W., Zhaowei Z. Simultaneous determination of heavy metals by an electrochemical method based on a nanocomposite consisting of fluorinated graphene and gold nanocage. *Microchimica Acta*. 2020. **187**(7): 414.
<https://doi.org/10.1007/s00604-020-04393-6>.
 15. Vorobets V.S., Kolbasov G.Ya., Medyk I.A., Harashchenko A.Y., Karpenko S.V., Oblovatna S.Ya., Antoniuk N.G Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Nanostructured Y-TiO₂ Films. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2021. **57**(5): 535–541.
<https://doi.org/10.3103/S1068375521050136>.
 16. Wang Y., Lu K., Feng C. Photocatalytic degradation of methyl orange by polyoxometalates supported on yttrium-doped TiO₂. *Journal of Rare Earths*. 2011. **29**(9): 866.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60557-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60557-1)
 17. Siddika M., Hasan M., Oyshi T., Hasnat M. Electrocatalytic Reduction of O₂ by ITO-IrOx: Implication for Dissolved Oxygen Sensor in the Alkaline Medium. *Electrochem*. 2023. **4** (2): 145–155.
<https://doi.org/10.3390/electrochem4020012>.
 18. Kolbasov G.Ya., Vorobets V.S. Elektrody dlia sensora rozchynenoho kysniu na osnovi oksydiv Ti, Zr ta W/ Zbirnyk prats z kompleksnoi prohramy fundamentalnykh doslidzhen NAN Ukrainy. Doslidzhennia u haluzi sensorykh system ta tekhnolohii. Kyiv: Instytut molekuliarnoi biolohii i henetyky NAN Ukrainy, za red. Yelskoi H.V., Pokhodenka V.D. 2006. 408 s.
 19. Burdett J. K., Hughbanks T., Miller G. J., Richardson J. W., Smith J. V. Structural-electronic relationships in the polymorphs of titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1987. **109**(12): 3639–3646.
 20. Xu K., Pérez-Ràfols C., Marchoud A., Cuartero M., Crespo, G. Anodic Stripping Voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode for Trace Metal Detection in Soil Samples. *Chemosensors*. 2021. **9**: 107.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors9050107>.
 21. Coelho M. K. L., De Oliveira H. L., De Almeida F. G., Borges K. B., Tarley C. R. T., Pereira A. C. Development of carbon paste electrode modified with cadmium ion-imprinted polymer for selective voltammetric determination of Cd²⁺. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2017. **97**(14–15): 1378–1392.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1424330>
 22. Zhao D., Guo X., Wang T., Alvarez N., Shanov V.N. Heineman W.R. Simultaneous Detection of Heavy Metals by Anodic Stripping Voltammetry Using Carbon Nanotube Thread. *Electroanalysis*. 2014. **26**: 488–496. <https://doi.org/10.1002/elan.201300511>
 23. Borrill A. J., Reily N. E., Macpherson J. V. Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: a tutorial review. *Analyst*. 2019. **144**: 6834–6849. <https://doi.org/10.1039/C9AN01437C>
 24. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Houston : National Association of Corrosion Engineers. 1974. 644 p.
 25. Said N., Sahdan M., Nayan N., Saim H., Adiyanto F., Bakri A., Morsin M. Difference in structural and chemical properties of sol-gel

- spin coated Al doped TiO_2 , Y doped TiO_2 and Gd doped TiO_2 based on trivalent dopants. *RSC Advances*. 2018. **8**: 29686–29697. <https://doi.org/10.1039/c8ra03950j>.
26. Nadolna J., Grzyb T., Sobczak J., Lisowski W., Gazda M. Ohtani B., Zaleska-Medynska A. Visible light activity of rare earth metal doped (Er^{3+} , Yb^{3+} or $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) titania photocatalysts. *Applied Catalysis B Environmental*. 2015. **163**: 40–49. [doi:10.1016/j.apcatb.2014.07.010](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.010).
27. Yurtsever H., Çiftçioğlu M. The effect of rare earth element doping on the microstructural evolution of sol-gel titania powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. **695**: 1336–1353. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.275>
28. Beitollahi H., Tajik S., Garkani Nejad F. Sa-faei M. Recent advances in ZnO nanostructure-based electrochemical sensors and biosensors *Mater. Chem. B*. 2020. **8**: 5826. <https://doi.org/10.1039/D0TB00569J>.
29. Rehman A. U., Fayaz M., Lv H., Liu Y., Zhang J., Wang Y., Du L., Wang R., Shi K. Controllable Synthesis of a Porous PEI-Functionalized $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ Nanocomposite as an Electrochemical Sensor for Simultaneous as Well as Individual Detection of Heavy Metal Ions. *ACS Omega*. 2022. **7** (7): 5870–5882. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05989>
30. Tan Z., Wu W., Feng, C., Wu H., Zhang Z. Simultaneous determination of heavy metals by an electrochemical method based on a nanocomposite consisting of fluorinated graphene and gold nanocage. *Microchim Acta*. 2020. **187**: 414. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04393-6>
31. Shirsat M.D., Hianik T. Electrochemical Detection of Heavy Metal Ions Based on Nanocomposite Materials. *Journal of Composites Science*. 2023. **7**(11): 473. <https://doi.org/10.3390/jcs7110473>

Стаття надійшла: 28.03.2026.

Статтю прийнято до друку: 10.04.2026.

Статтю опубліковано: 30.04.2026.

CATALYTIC PROPERTIES OF ACID-MODIFIED ALUMINOSILICATES IN GLYCEROL KETALIZATION WITH ACETONE.

A. S. Davtian¹,
O. O. Levchenko¹,
P. S. Yaremov²,
M. M. Kurmach²,
G. L. Kamalov¹

¹*O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine,
86 Lustdorfska doroga, 65080 Odesa, Ukraine;*

²*L. V. Piszarshevsky Institute of Physical Chemistry of National Academy of Science of Ukraine,
31 prosp. Nauki, 03028 Kyiv, Ukraine
e-mail: araksya2103@gmail.com*

The catalytic properties of natural aluminosilicates from Ukrainian deposits modified with sulfuric acid were studied in glycerol ketalization with acetone. Bentonite (Bent, Dashukivske deposit), clinoptilolite (Cli, Sokyrnytske deposit) and trepel (Tr, Konoplianske deposit) were treated with sulfuric acid to increase their acidity and improve catalytic performance. The influence of catalyst loading, reaction temperature and glycerol:acetone molar ratio on glycerol conversion and initial rate of its consumption was investigated. It was found that catalytic activity strongly depends on structural, adsorption and acidic characteristics of aluminosilicates. The highest catalytic activity was observed for sulfuric acid-modified bentonite (H-Bent), which provided a maximum glycerol conversion of 81% at 45 °C, catalyst loading of 3 wt.% and glycerol:acetone molar ratio 1:25. H-Tr and H-Cli exhibited lower activity, reaching 71% and 60% conversion, respectively, under the same conditions. The superior performance of H-Bent is associated with its higher specific surface area (243 m²/g), developed mesoporous structure and higher concentration of Brønsted and Lewis acid sites. Nitrogen adsorption-desorption analysis showed that all investigated samples belong to type IV isotherms, characteristic of micromesoporous materials. H-Bent had the highest total pore volume and mesopore surface area, while H-Cli contained a noticeable fraction of micropores. Pyridine adsorption studies revealed that H-Bent contains both Brønsted and Lewis acid sites of medium and high strength, whereas H-Tr and H-Cli are characterized mainly by weak and medium-strength Brønsted sites. Kinetic analysis demonstrated that the reaction order with respect to glycerol is close to one for H-Bent and two for H-Tr, indicating differences in rate-limiting step and reaction mechanism. The pseudo-Michaelis constants and maximum reaction rates were also determined, confirming the significantly higher catalytic efficiency of H-Bent compared to other investigated samples. Furthermore, the obtained results demonstrate that sulfuric acid-modified bentonite is a promising low-cost and environmentally friendly catalyst for glycerol valorization into cyclic ketals, which can be considered valuable fuel additives and intermediates for chemical industry.

Keywords: glycerol, ketalization, natural aluminosilicates, acid modification, heterogeneous catalysis.

INTRODUCTION. Due to rapid growth of global biodiesel production, large amounts of glycerol are generated as the main by-product [1]. Currently, the global production of glycerol from biodiesel exceeds its demand, leading to market oversaturation and a decrease in its price. Under such conditions, the search for efficient ways to use excess glycerol to obtain value-added products becomes particularly relevant [2]. Therefore, the conversion of glycerol into other commercially valuable compounds is a promising approach to enhance the economic attractiveness of biodiesel production and to make the process more sustainable and environmentally friendly.

Among the possible routes for glycerol transformation, its acetalization and ketalization – reactions with aldehydes or ketones in presence of acid catalysts to form acetals or ketals have attracted considerable attention. The obtained compounds are characterized by a wide range of practical applications, including use as fuel components, solvents, lubricant additives and intermediates in organic synthesis. Of particular interest is glycerol ketalization with acetone to form solketal [3], a compound considered an effective fuel additive for improving the performance characteristics of motor fuels.

An important aspect of implementing such processes is development of accessible, efficient and stable heterogeneous catalysts. One possible solution is use of inexpensive and readily available natural aluminosilicates, whose structural and acid-base properties can be purposefully modified, in particular by acid treatment.

The aim of this work is to investigate the catalytic properties of natural aluminosilicates from Ukrainian deposits, namely bentonite

(Bent, Dashukivske deposit), clinoptilolite (Cli, Sokyrnytske deposit) and trepel (Tr, Konoplianske deposit), modified with sulfuric acid (H), in glycerol ketalization with acetone, as well as to study the influence of nature of these aluminosilicates on glycerol conversion and catalyst stability during the process.

EXPERIMENTAL AND RESULTS DISCUSSION. The modification of natural aluminosilicates with sulfuric acid was carried out according to procedure described in [4] with some changes. A 50 g of natural Bent, Cli and Tr (fraction 1.0–2.0 mm) was placed into a 250 mL round-bottom flask equipped with a reflux condenser, followed by addition 100 mL of sulfuric acid (3 mol/L). The suspension was maintained in a water bath (~100 °C) under constant stirring for 2 h, then stirred for an additional 1 h without heating. The sulfuric acid was removed by decantation, the samples were washed with distilled water. The procedure was repeated until a negative test for sulfate ions was achieved (no white precipitate upon addition of BaCl_2). The samples were dried at 120 °C for 1 h, calcined at 500 °C for 5 h and ground in an agate mortar, obtaining particles of average size 0.05 mm (fraction 0–1.0 mm).

The acidic properties of prepared catalysts were studied using pyridine adsorption as a spectral probe. Tablets weighing 10 mg with a surface area of 64 cm² were obtained by pressing aluminosilicate powders without a binder. The tablets were activated at 350 °C under vacuum for 1 h. Pyridine adsorption was carried out at 150 °C for 30 min, after which physically adsorbed pyridine was removed by evacuation at the same temperature for 30 min. The samples were cooled and their IR spectra were recorded using a «Spectrum one» Fourier-IR spectrometer (Perkin-Elmer). The samples

were then stepwise heated to 250 °C and 350 °C, held at each temperature for 30 min, cooled and corresponding IR spectra were recorded. The concentrations of Brønsted and Lewis acid sites were calculated according to method described in [5].

Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K were measured by volumetric method using an «AMI-Micro-300 Series analyzer (Altamira Instruments, Micro300C-02-Analysis Station 3)». The surface area was calculated in relative pressure range of $0.1 \leq p/p_0 \leq 0.3$ using Brunauer – Emmett – Teller (BET) equation, while the mesopore size distribution was determined using Barrett – Joyner – Halenda method [6]. The micropore size distribution was determined by Saito – Foley method [7], the micropore volume was estimated using t-plot method [6].

The catalytic activity of prepared catalysts was tested in a thermostated glass reactor (25 mL) equipped with a reflux condenser and a magnetic stirrer. Solutions with different glycerol:acetone ratios were prepared using 1,4-dioxane to adjust the volume. The reactants were placed in reactor, after reaching the desired temperature (25 °C, 35 °C, and 45 °C), catalyst was added and reaction time was recorded. Samples were taken within 2 h into centrifuge tubes (2 mL), cooled to room temperature to prevent further reaction and evaporation losses, centrifuged for 5 min using a mini centrifuge (IKA® mini G) to separate the catalyst from reaction mixture. Eight samples were taken, first after 5 min, then after 15 min and 30 min.

The samples were analyzed using a gas chromatograph (Shimadzu GC-2030, Japan) equipped with a flame ionization detector, a ZB-624 Plus capillary column (30 m ×

0.32 mm × 1.80 μm). The initial column temperature was 80 °C (held for 4 min), followed by heating to 230 °C at a rate of 50 °C/6 min. The detector temperature was 350 °C, the injector temperature was 250 °C. The carrier gas (helium) flow rate was 35.5 cm³/s, the split ratio was 100. The analysis was performed using the internal standard method with propanol as the standard. To 0.5 mL of sample, 0.03 mL of internal standard was added and 0.2 μL was injected into chromatograph.

Glycerol conversion was determined after 2 h of reaction. The initial rate of its consumption was determined graphically as tangent of slope of concentration–time curve: $r = \text{tg } \alpha/60, \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Structural and adsorption characteristics of prepared catalysts. The structural and adsorption properties of acid-modified Bent, Cli and Tr were investigated. In particular, nitrogen adsorption-desorption isotherms were analyzed, the surface area was determined and the nature of acid sites was examined in order to evaluate the influence of these characteristics on catalytic activity. According to classical classification of adsorption-desorption isotherms (77 K), the obtained isotherms (Fig. 1) can be assigned to type IV [8], which is typical of micro- mesoporous materials. Type IV isotherms exhibit an initial uptake at low relative pressures, formally characteristic of adsorption in micropores, as well as a region at $p/p_0 > 0.45$ corresponding to adsorption in mesopores accompanied by capillary condensation (i.e., condensation of vapor in pores and narrow channels of solid sorbents), as evidenced by presence of a hysteresis loop between adsorption-desorption branches.

The phenomenon of capillary condensation is associated with condensation of adsorbate

vapor in pores of sample at pressures lower than saturation vapor pressure. The appearance of a hysteresis loop in adsorption-desorption isotherm is related to different mechanisms of pore filling and desorption. The presence or ab-

sence of micropores in type IV isotherms can be determined using the comparative t-plot method, since adsorption in initial region of isotherm may also occur in mesopores.

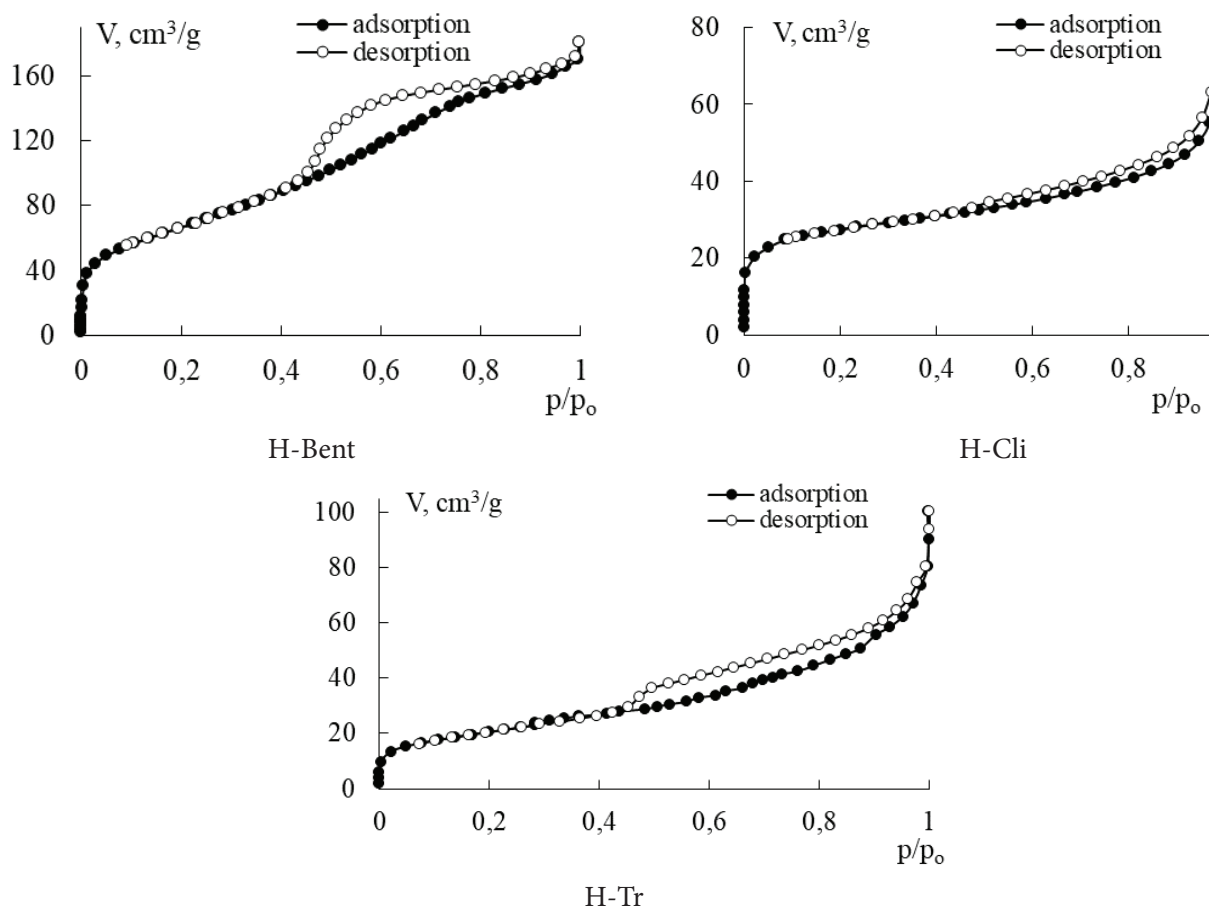


Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms by samples of prepared catalysts.

The surface area values of prepared catalysts, determined using Brunauer – Emmett – Teller (BET) equation [8, 9], are presented in Table 1. Along with specific surface area, important characteristics include pore volume and pore size distribution. The micropore volume was determined using the t-plot method. The mesopore diameter was calculated using

the adsorption branches of isotherms. This is due to peculiarity of adsorption-desorption hysteresis observed in nitrogen adsorption isotherms (77 K), which typically closes at relative pressures of 0.45–0.50 and corresponds to tensile strength limit of liquid adsorbate meniscus rather than to presence of mesopores of that size.

Table 1.

Structural and adsorption characteristics of prepared catalysts.

Characteristic	H-Bent	H-Cli	H-Tr
Total pore volume (adsorption at $p/p_0 = 0.99$), cm^3/g	0.26	0.11	0.12
BET surface area, m^2/g	243	101	74
Micropore volume, cm^3/g	–	0.021	–
Mesopore diameter ($dV/d\log D$), from adsorption branch of isotherms, nm	5.0	5.0	5.8
	–	~60	~60

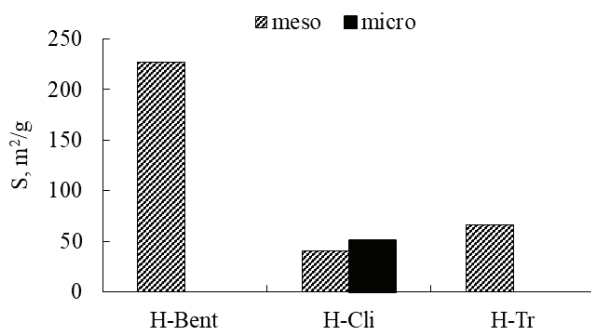


Fig. 2. Total pore area of investigated catalysts.

As can be seen, H-Bent exhibits a higher surface area ($S_{\text{meso}} + S_{\text{external}}$), which facilitates easier diffusion (accessibility) of reactants and reaction products to active sites. This, in turn, affects its catalytic properties, i.e., the larger surface area, the higher catalytic activity. Also, H-Bent, compared to H-Tr and H-Cli, has a larger mesopore surface area (Fig. 2), while micropores are absent and are present only for latter sample ($S_{\text{micro}} = 51 \text{ m}^2/\text{g}$). In case of investigated samples (based on shape of isotherms), it is not possible to distinguish between adsorption in mesopores and on external surface ($S_{\text{meso}} + S_{\text{external}}, V_{\text{meso}} + V_{\text{external}}$). The total adsorption volume (cm^3/g) at $p/p_0 = 0.99$ is 0.26 for H-Bent, 0.12 for H-Tr and 0.11 for H-Cli. For the latter, the micropore volume (cm^3/g) is

0.021. According to the isotherms analysis, the mesopores in the samples are heterogeneous in size, with distribution maxima at 5.0–5.8 and weak intensity at ~60 nm for the H-Tr and H-CLI samples (Table 1).

The concentrations of Brønsted and Lewis acid sites in prepared catalyst samples were determined using stepwise pyridine adsorption. Brønsted centers arise from protonation of surface hydroxyl groups (Si–OH–Al) after acid treatment, while Lewis centers are formed through the formation of coordinatively unsaturated aluminum atoms as a result of partial decationation and dealumination of the structure under the action of sulfuric acid. By analyzing the vibrational frequencies of pyridine, it is possible to distinguish absorption bands corresponding to coordinatively bound pyridine adsorbed on Lewis acid sites (1455 cm^{-1}) and pyridinium ions formed upon interaction of pyridine with Brønsted acid sites (1528 cm^{-1}) [10]. According to pyridine adsorption data obtained at 150 °C, 250 °C, and 350 °C, the concentration of Brønsted acid sites in H-Bent sample decreases by 2 $\mu\text{mol}/\text{g}$ with each increase in temperature. For H-Cli and H-Tr samples, concentration also decreases, and at a pyridine desorption temperature of 350 °C, the

absorption bands corresponding to pyridine adsorbed on Brønsted acid sites disappear. At the same time, for these samples at 150 °C and 250 °C, concentrations of acid sites are similar magnitude (Fig. 3). Based on obtained data, in particular the desorption of pyridine from Brønsted acid sites at relatively low temperatures (350 °C), it can be concluded that H-Cli and H-Tr samples contain only weak and medium-strength Brønsted acid sites.

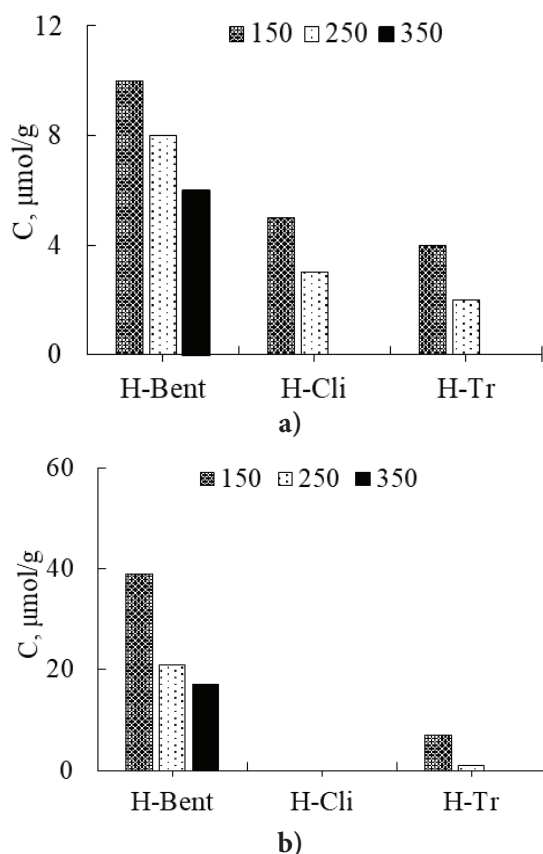


Fig. 3. Distribution of Brønsted (a) and Lewis (b) acid centers.

At the same time, within the studied series of modified aluminosilicates, Lewis acid sites are absent in H-Cli, whereas for H-Tr their concentration does not exceed 10 $\mu\text{mol/g}$. For H-Bent,

concentration is 40 $\mu\text{mol/g}$ at 150 °C and decreases two fold with an increase in temperature to 250 °C, remaining practically unchanged upon further heating (250–350 °C). The H-Tr sample is characterized predominantly by weak and medium-strength Lewis acid sites, whereas H-Bent is distinguished by a significant fraction of strong Lewis and Brønsted acid sites. The higher concentration and strength of the acid centers (especially in the case of H-Bent) provides increased catalytic activity, which is consistent with experimental data on glycerol conversion and initial rates of its consumption.

Catalytic activity of prepared catalysts in glycerol ketalization with acetone. The effects of catalyst loading, reaction temperature and reactant molar ratio on glycerol conversion (X) and its initial consumption rate (r) were investigated. As shown in Fig. 4, for all three catalysts, an increase in catalyst loading (M_{cat}) leads to an increase in both X and r . H-Bent exhibits the highest activity: conversion increases from 21% to 81% and remains high even at lower catalyst loadings of 0.25–0.5 wt.%. In contrast, H-Tr is inactive at 0.25 wt.% and shows only 10% conversion at 0.5 wt.%; with further increase in M_{cat} , conversion reaches 71%. As for H-Cli, its activity becomes noticeable starting from 1 wt.%, with conversion increasing from 32% to 60%.

The initial rate of glycerol consumption in presence of H-Bent increases two fold at 0.25–0.5 wt.% and three fold at 0.5–1 wt.%. With a further increase in catalyst loading (2–3 wt.%), the rate remains practically unchanged (Fig. 4). In presence of H-Tr, the rate increases three fold at 0.5–1 wt.% and almost two fold at 1–2 wt.%, while further increases (2–3 wt.%) do not significantly affect the rate. For H-Cli, the rate increases two fold with each increase in catalyst loading (1–3 wt.%).

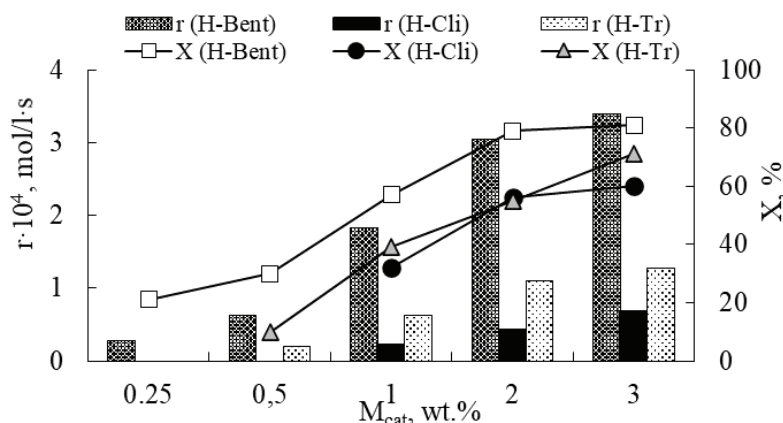


Fig. 4. Effect of catalyst mass fraction on glycerol conversion and initial rate of its consumption (glycerol: acetone = 1:25; 45 °C; 2 h).

The higher activity of H-Bent may be attributed to its layered structure, developed mesoporosity and higher specific surface area (Fig. 2, Table 1), which ensure better accessibility of active sites for reactant molecules. Acid treatment leads to formation of a significant number of Brønsted acid sites, which provides additional catalytic activity to H-Bent. Moreover, the presence of interlayer spaces promotes adsorption and diffusion of reactants, further enhancing catalytic performance.

With increasing reaction temperature, con-

version increases as expected, reaching a maximum of 81% at 45 °C in presence of H-Bent. At 25 °C, H-Tr and H-Cli show no activity, while at 35 °C they exhibit similar conversions (35%). With a further increase in temperature, conversion rises to 71% for H-Tr and 60% for H-Cli. In presence of H-Bent, the initial rate remains almost unchanged between 25–35 °C and increases nearly three fold at 35–45 °C. The rate also increases approximately three fold in presence of H-Tr and nearly two fold in presence of H-Cli (Fig. 5).

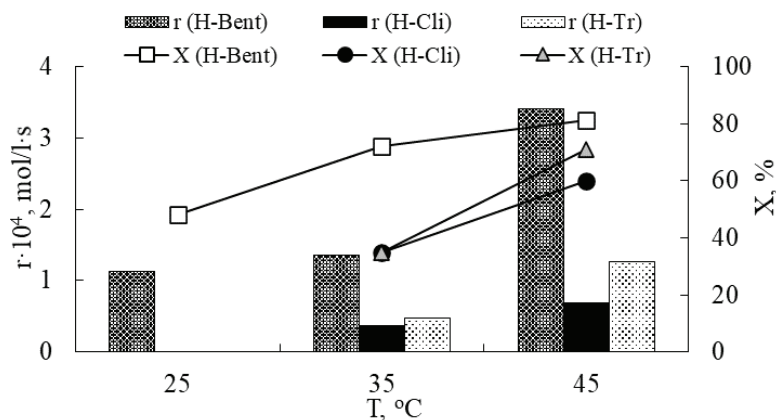


Fig. 5. Effect of reaction temperature on glycerol conversion and initial rate of its consumption (glycerol:acetone = 1:25; M_{cat} = 3 wt.%; 2 h).

In presence of H-Tr and H-Cli, at a glycerol:acetone molar ratio lower than 1:12, the activity of these catalysts is rather low. For H-Tr, conversion is 25%, while for H-Cli it is 14%. With an increase in molar ratio (1:25), conversion increases for both samples, reaching 71% for H-Tr and 60% for H-Cli. In contrast, H-Bent loses its activity only at a molar ratio of 1:1.3, where glycerol conversion is as low as 2%. At a ratio of 1:3, conversion increases

significantly (38%) and continues to rise with a further increase of reactant ratio. The initial reaction rates also increase with an excess of acetone (Fig. 6). In presence of H-Tr, rate increases significantly by 5 times when the glycerol:acetone molar ratio increases from 1:12 to 1:25, while in presence of H-Cli it increases by nearly 2.5 times. All investigated catalysts withstand only two reaction cycles.

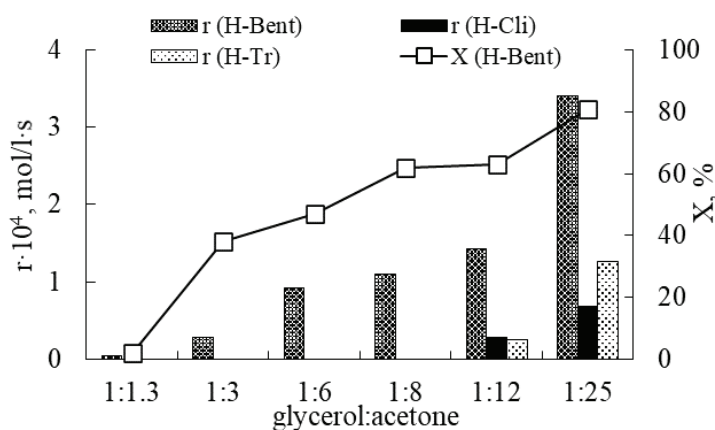


Fig. 6. Effect of glycerol:acetone molar ratio on glycerol conversion and initial rate of its consumption (45 °C; $M_{\text{cat}} = 3 \text{ wt.}\%$; 2 h).

The features of reaction between glycerol and acetone in presence of prepared catalysts were conditionally studied according to Michaelis-Menten model. Graphically, the Michaelis-Menten equation represents a hyperbola. It can be linearized using the method of double reciprocal values (Lineweaver – Burk method), i.e., by plotting $1/r$ versus $1/C$, or by other methods. This approach allows determination of Michaelis constant (K_M) and the maximum reaction rates (r_{max}). By constructing such a plot, a straight line is obtained with a slope of K_M/r_{max} and an intercept on ordinate axis at $1/r_{\text{max}}$. As shown in Table 2, the pseudo K_M and r_{max} values are significantly higher

for H-Bent. In this case, the formation of [acetone-catalyst] complex occurs at a higher rate, after which it interacts with glycerol. Subsequently, the [acetone-catalyst-glycerol] complex decomposes into reaction product, and the catalyst is regenerated.

Table 2.

Pseudo Michaelis constants and maximum reaction rates of glycerol with acetone (glycerol:acetone = 1:25; 45 °C; $M_{\text{cat}} = 3 \text{ wt.}\%$; 2 h).

Catalyst	K_M	r_{max}
H-Bent	1.65	12.3
H-Tr	0.54	0.32
H-Cli	–	–

In determining the concentration order of reaction with respect to glycerol (n_{GL}), it was found that H-Bent catalyzes the process stably over a wide range (five points) of glycerol concentrations (0.1–0.48 mol/L). In presence of H-Tr, this range covers three concentrations (0.2–0.55 mol/L), while for H-Cl it is limited to only two values – 0.24 mol/L and 0.6 mol/L. Therefore, determining the concentration order with respect to glycerol in presence of H-Cl is not appropriate. In contrast, the order is equal to one for H-Bent and two for H-Tr. The obtained values of concentration order indicate different mechanisms of interaction between glycerol and active sites of investigated

catalysts. A first-order for glycerol in presence of H-Bent suggests that a single glycerol molecule participates in rate-limiting step, which may be associated with better accessibility of acid sites and effective adsorption of reactant on catalyst surface. The second-order dependence observed for H-Tr may indicate a more complex rate-limiting step, possibly involving two glycerol molecules, or a more significant role of adsorption effects on catalyst surface. For H-Cl, determination of concentration order is not reliable due to narrow range of studied concentrations and low catalytic activity, which may be attributed to a lower number of accessible active sites.

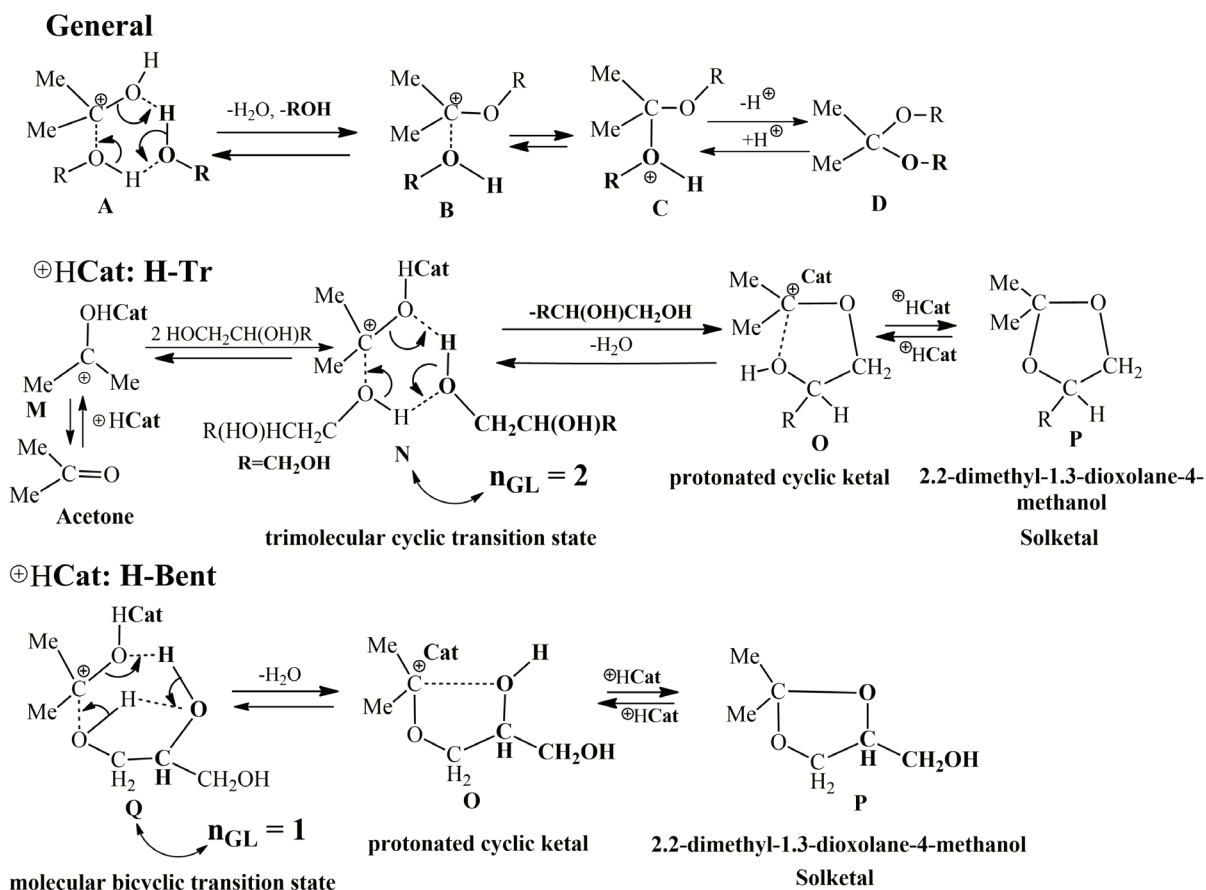


Fig. 7. Scheme of mechanism of glycerol ketalization with acetone.

Thus, it should be noted that in presence of investigated catalyst samples, the mechanism of reaction between glycerol and acetone is realized differently. Based on general scheme of ketal formation (A-D) under acid catalysis, a trimolecular cyclic transition state A is formed, in which the second alcohol molecule in rate-limiting step facilitates the removal of water, leading to formation of intermediate C. According to Michaelis-Menten model (Fig. 7), in presence of H-Tr, since the reaction order is equal to two, a trimolecular cyclic transition state N is realized, in which a second glycerol molecule promotes water elimination, forming intermediate O. In case of H-Bent, a similar role in molecular bicyclic transition state Q is played by secondary hydroxyl group of the same attacking glycerol molecule, which accounts for difference in reaction orders observed in presence of investigated acid catalysts.

It should be noted that the Brønsted acid centers are responsible for protonation of acetone carbonyl group, which is a key step in the glycerol ketalization mechanism and contributes to the formation of a reactive carbocationic intermediate. In turn, the Lewis acid centers act as electron-withdrawing centers capable of coordinating the oxygen-containing functional groups of the reagents, which facilitates the activation of molecules on the catalyst surface.

CONCLUSIONS. The catalytic properties of natural aluminosilicates modified with sulfuric acid (H-Bent, H-Cli, H-Tr) in glycerol ketalization with acetone were investigated. It was established that their activity is determined by structural-adsorption characteristics and the concentration of acid sites. H-Bent is characterized by highest specific surface area (243 m²/g), a developed mesoporous structure

and a higher concentration of Brønsted and Lewis acid sites, which ensures the maximum glycerol conversion of 81% at 45 °C, 3 wt.%, and a 1:25 molar ratio, as well as a higher initial glycerol consumption rate.

Kinetic analysis revealed differences in rate-limiting step and reaction mechanism: in presence of H-Bent, the reaction order with respect to glycerol is equal to one, whereas for H-Tr it is equal to two. Thus, acid-modified bentonite (H-Bent) is the most promising among the investigated aluminosilicates as an effective heterogeneous catalyst for glycerol ketalization with acetone.

AUTHOR CONTRIBUTIONS STATEMENT:

Davtian A. S.: Conceptualization, Data curation (literature analysis), Methodology and Investigation (conducting experimental research, modification of natural aluminosilicates with sulfuric acid), Writing – original draft.

Levchenko O. O.: Investigation (conducting experimental research), Writing – review & editing (discussing the results).

Yaremov P. S.: Methodology and Investigation (study of nitrogen adsorption-desorption by catalyst samples, determination of surface area, pore area).

Kurmach M. M.: Conceptualization, Methodology and Investigation (study of Brønsted and Lewis acid centers on catalysts surface).

Kamalov G. L.: Supervision, Funding acquisition.

All authors have read the results of the study and approved the final version of the manuscript.

CONFLICT OF INTEREST. The authors declare no conflict of interest.



FUNDING. This work was carried out within the framework of the state-funded research project «Transformation of glycerol (a waste product of biodiesel production) under conditions of hetero- and homogeneous catalysis in acetalization, acetylation and oxidation reactions with oxygen», state registration number: 0124U000204.

мір пор, площа поверхні, концентрація та співвідношення Бренстедівських та Льюїсівських кислотних центрів) і співставлено вплив цих характеристик на їхні каталітичні властивості.

Ключові слова: гліцерин, кеталізація, природні алюмосилікати, кислотна модифікація, гетерогенний катализ.

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНИХ АЛЮМОСИЛІКАТІВ У КЕТАЛІЗАЦІЇ ГЛІЦЕРИНУ АЦЕТОНОМ

А. С. Давтян¹, О. О. Левченко¹,
П. С. Яремов², М. М. Курмач²,
Г. Л. Камалов¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського Національної академії наук України, Лютторфська дорога, 86, Одеса 65080, Україна;

²Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського Національної академії наук України, просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна
e-mail: araksya2103@gmail.com

Зазначено каталітичні властивості природних алюмосилікатів українських родовищ у кеталізації гліцерину ацетоном. З'ясовано вплив масової частки катализатора, температури реакції та мольного співвідношення реагентів на конверсію гліцерину та початкову швидкість його витрати. Максимальну конверсію 81% досягнуто у присутності H-Vent за 45 °C, 3 мас.% катализатора та співвідношенні гліцерин : ацетон = 1:25. Вивчено структурно-адсорбційні та кислотні характеристики катализаторів (роз-

REFERENCES

1. Das A., Kodgire P., Li H., Basumatary S., Baskar G., Rokhum S. L. Recent advances in conversion of glycerol: A byproduct of biodiesel production to glycerol carbonate. *J. Chem.* 2023. **2023**: 1–36. <https://doi.org/10.1155/2023/8730221>.
2. Liu Y., Zhong B., Lawal A. Recovery and utilization of crude glycerol, a biodiesel byproduct. *RSC Adv.* 2022. **12**: 27997–28008. <https://doi.org/10.1039/d2ra05090k>.
3. Ao S., Rokhum S. L. Recent advances in the valorization of biodiesel by-product glycerol to solketal. *J. Chem.* 2022. **2022**: 1–18. <https://doi.org/10.1155/2022/4938672>.
4. Kakasaheb Y. N., Prashant N. S., Vijay V. B. Synthesis of oxygenated fuel additives via acetylation of bio-glycerol over H₂SO₄ modified montmorillonite K10 catalyst. *Progress Petrochem Sci.* 2018. **1** (1): 1–5. doi: <https://doi.org/10.31031/PPS.2018.01.000501>.
5. Zholobenko V., Freitas C., Jendrlin M., Bazin Ph., Travert F., Thibault-Starzyk F. Probing the acid sites of zeolites with pyridine: Quantitative AGIR measurements of the molar absorption coefficients. *J. Catal.* 2020. **385**: 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.003>.
6. Hammond K. D., Conner Wm. C. Analysis of catalyst surface structure by physical sorption. *Adv. Catal.* 2013. **56**: 1–101. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-420173-6.00001-2>.

7. Shi K., Santiso E. E., Gubbins K. E. Current advances in characterization of nano-porous materials: Pore size distribution and surface area. *Porous Mater. Eng. Mater.* 2021. 315–340. https://doi.org/10.1007/978-3-030-65991-2_12.
8. Guzenko N. V., Lodewyckx P., László, K., Thommes, M. The features of water vapour adsorption on micro- and mesoporous activated carbons. *Ximiya, fizyka ta texnologiya poverxni.* 2019. **10**. (1): 22–37 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/hftp10.01.022>.
9. L'opez-P'erez L., Zarubina V., Meli'an-Cabre-
ra I. The Brunauer–Emmett–Teller model on alumino-silicate mesoporous materials. How far is it from the true surface area. *Microporous Mesoporous Mater.* 2021. **319**. 111065. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111065>.
10. Zholobenko V., Freitas C., Jendrlin M., Bazin P., Travert A., Thibault-Starzyk F. Probing the acid sites of zeolites with pyridine: quantitative AGIR measurements of the molar absorption coefficients. *J. Catal.* 2020. **385**. 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.03.003>.

Стаття надійшла: 30.03.2026.

Статтю прийнято до друку: 09.04.2026.

Статтю опубліковано: 30.04.2026.