

© Стратійчук А.О., Чобан А.Ф., Кушнір О.В., Халавка Ю.Б., 2016

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці

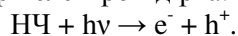
## ІНГІБУВАННЯ ФОТООКИСНЮВАЛЬНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ СУСПЕНЗІЇ НАНОЧАСТИНОК CdTe

Досліджено фотоокиснювальну деградацію наночастинок CdTe у подвійному розчиннику складу ДМСО – вода ( $\varphi(\text{ДМСО})=\varphi(\text{H}_2\text{O})$ ) за наявності інгібіторів. Як інгібітор обрано бромід 6-[[3-гідроксипропіл)N,N-диметиламонію]метил]-5-етоксикарбоніл-4-феніл-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-он (сполука I), його ефективність порівняно з іонолом. Суспензію наночастинок CdTe (3 нм) у розчиннику складу ДМСО – вода опромінювали лазером (405 нм) за наявності цих інгібіторів. Використання сполуки I, взятої у концентрації 0,31 – 5 ммоль/л, на 35 – 60% сповільнює падіння інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції (ФЛ) під час опромінювання суспензії CdTe порівняно із іонолом, введеним у тих самих концентраціях. Глибина падіння інтегральної інтенсивності ФЛ під час фотоокиснення упродовж 1 год. суспензії наночастинок за наявності сполуки I у вказаних концентраціях за  $T=292\text{ K}$  не перевищує 28%. Інгібуючий вплив сполуки I на фотоокиснення суспензії наночастинок CdTe пов'язуємо з лактам-лактимною таутомерією та позитивним зарядом на атомі Нітрогену.

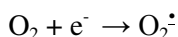
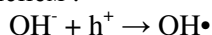
**Ключові слова:** антиоксиданти, наночастинок, кадмій телурид, фотолюмінесценція, диметилсульфоксид.

Одна з причин старіння композиційних матеріалів – їх деградація внаслідок фотохімічного окиснення. Ця проблема стосується й наноматеріалів, важливе місце серед яких посідає кадмій телурид. Тому актуальним є пролонгування стійкості наночастинок (НЧ) кадмій телуриду за допомогою антиоксидантів, оскільки розширює діапазон їх використання.

У випадку суспензій НЧ передчасне коагулювання внаслідок фотохімічного окиснення визначається як властивостями поверхні частинок, так і природою оточуючого середовища [1]. Зокрема, у водних розчинах фотохімічну деградацію НЧ пов'язують з окисненням води на початкових стадіях. Так, активація НЧ квантами світла приводить до утворення пари електрон-дірка:

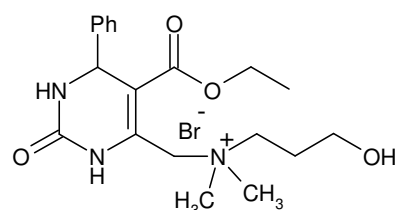


Останні, будучи ефективними окиснювальними агентами, генерують гідроксильний радикал унаслідок окиснення адсорбованої води та  $\text{O}_2^{\cdot-}$  - унаслідок взаємодії з розчиненим киснем:

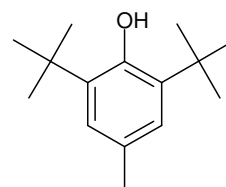


Поява гідроксильних радикалів та іон-радикала  $\text{O}_2^{\cdot-}$  зумовлюють подальші окиснювальні процеси, що, зрештою, може змінити як оточуюче середовище, так і вплинути на дестабілізацію НЧ.

Тому актуальним постає питання використання антиоксидантів у складі наноконпозиційних матеріалів. Нами використано водно-органічну суспензію НЧ на основі диметилсульфоксиду (ДМСО), оскільки останній належить до нетоксичних і водночас полярних розчинників. На прикладі водно-органічних суспензій НЧ кадмій телуриду досліджено процес фотоокиснювальної деградації за наявності інгібіторів. Як інгібітори використані бромід 6-[[3-гідроксипропіл)-N,N-диметиламонію]метил]-5-етоксикарбоніл-4-феніл-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-она (сполука I) й іонол (сполука II):



сполука I



сполука II

Вибір цих речовин пов'язаний з тим, що сполука I належить до похідних 3,4-дигідропіримідин-2-онів, які проявляють антиокислювальні властивості [2], а сполука II

вже широко використовується як інгібітор процесу автоокиснення.

Перший етап наших досліджень - порівняння антиоксидантної активності сполук **I** і **II** під час опромінювання лазером упродовж 1 год. суспензії наночасток кадмій телуриду у подвійному розчиннику складу ДМСО-вода ( $\varphi(\text{ДМСО})=\varphi(\text{H}_2\text{O})$ ). Результати таких досліджень наведені на рис. 1. Крива (1) ілюструє вплив сполуки **I** на зміну інтегральної інтенсивності ФЛ суспензії НЧ CdTe у подвійному розчиннику, крива 2 – вплив сполуки **II**, крива 3 описує зміну інтегральної інтенсивності ФЛ без добавок інгібіторів.

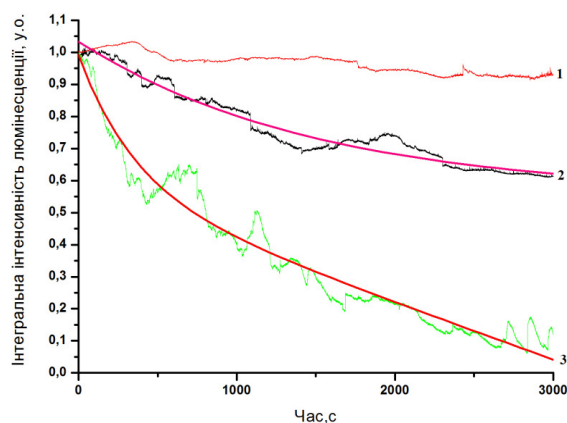
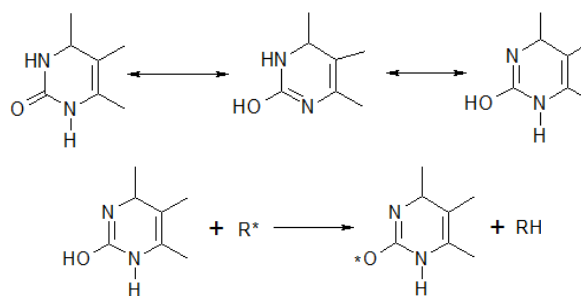


Рис. 1. Кінетичні криві зміни інтегральної інтенсивності ФЛ суспензій НЧ CdTe під час опромінювання лазером ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ ) з і без добавки інгібітора  $T = 292 \text{ K}$ ;  $\varphi(\text{ДМСО}) = 50 \%$ ;  $[\text{In}] = 5 \text{ ммоль/л}$ . крива 1 – сполука **I**; крива 2 – сполука **II**; крива 3 – без добавок

Як видно з рис. 1, фотолюмінесценція суспензії наночастинок CdTe у водно-органічному середовищі без інгібітора за 3000 с деградує практично повністю. У присутності сполуки **II** система НЧ CdTe у розчиннику ДМСО-вода значно стійкіша. За концентрації сполуки **II** 5 ммоль/л фотодеградація відбувається лише на 35%. За наявності сполуки **I**, взятої у такій же концентрації, досліджувана система практично не зазнає фотоокиснювальної деградації впродовж 3000 с (рис. 1, крива 1).

Сполука **II** - відомий інгібітор вільнорадикальних реакцій. Вона обриває ланцюги при взаємодії з високоактивними вільними радикалами за рахунок утворення малоактивних радикалів [3].

Похідні 3,4-дигідропіримідин-2-она також є сповільнювачами радикальних реакцій [4-5]. Ці сполуки взаємодіють з вільними радикалами з утворенням малоактивних радикалів за рахунок лактам-лактимної таутомерії:



Крім того, похідні 3,4-дигідропіримідин-2-она, які у 6-му положенні дигідропіримідинового циклу містять четвертинне амонійне угруповання, здатні сповільнювати розклад гідропероксидів - первинних проміжних продуктів окиснення органічних речовин [6].

Також потрібно взяти до уваги, що НЧ CdTe має негативний заряд. Тож сполука **I**, яка містить у 6-му положенні дигідропіримідинового циклу угруповання з позитивним зарядом на нітрогені, може виступати додатковим стабілізатором наночастинки.

Отже, високу ефективність сполуки **I** у фотостабілізації суспензії наночастинок CdTe у подвійному розчиннику ДМСО-вода сполукою **I** пов'язуємо з комплексом властивостей, включно і з здатністю обривати ланцюги за рахунок утворення стійкіших радикалів і сповільнення розкладу гідропероксидів та стабілізацією НЧ унаслідок зміни природи поверхневого шару.

Оскільки сполука **I** виявилася значно ефективнішим інгібітором, ніж іонол, далі досліджено концентраційну залежність фотодеградації НЧ CdTe у подвійному розчиннику ДМСО-вода ( $\varphi(\text{ДМСО}) = 50 \%$ ) за присутності цієї речовини. Результати наведені на рис. 2.

Як кількісний параметр інгібуючої здатності сполуки **I** обрано глибину фотохімічної деградації (ГФ) оптичних властивостей суспензії НЧ CdTe, яку розраховували за формулою:

$$\text{ГФ} = \frac{I_0 - I}{I_0} * 100\%$$

де  $I_0$  – початкова інтегральна інтенсивність ФЛ;

$I$  – інтегральна інтенсивність ФЛ через 2300 с.

Отримані величини наведені у табл. 1, з якої видно, що у діапазоні концентрацій сполуки **I** 0.31-5.00 ммоль/л глибина фотохімічної деградації суспензії НЧ CdTe в подвійному розчиннику складу ДМСО-вода зменшується зі збільшенням концентрації

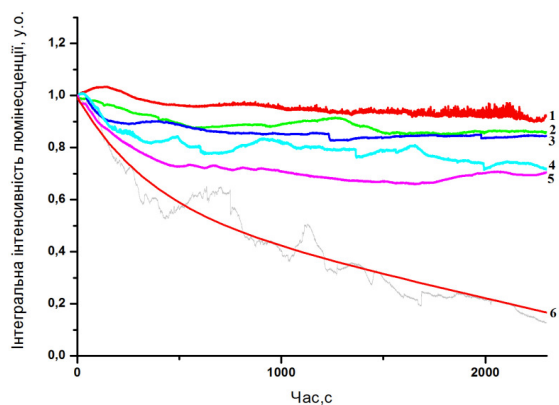


Рис. 2. Кінетичні криві зміни інтегральної інтенсивності ФЛ суспензії НЧ CdTe у подвійному розчиннику ДМСО-вода при різних концентраціях I. T = 292 K; φ(ДМСО) = 50 % [I], ммоль/л: крива 1 – 5.0; крива 2 – 2.5; крива 3 – 1.25; крива 4 – 0.63; крива 5 – 0.31; крива 6 – 0

сполуки I, при цьому видно різкий спад ГФ при введенні досліджуваної речовини і відсутність лінійної залежності у вибраному інтервалі концентрацій (рис.3). Тому вважаємо, що цей факт указує не тільки на взаємодію сполуки I з вільними радикалами, а й з НЧ.

Крім того, вивчено вплив складу подвійного розчинника на процес фотохімічної деградації НЧ CdTe. Для цього визначено глибину фотохімічної деградації для різних об'ємних часток ДМСО у складі подвійного розчинника. Результати наведені на рис. 4.

Як видно з рис. 3, зі збільшенням вмісту ДМСО у подвійному розчиннику до 50% об. глибина фотохімічної деградації НЧ зменшується до 2%. У чистому ДМСО порівняно з водою глибина фотохімічної деградації

Таблиця 1

Залежність глибини фотохімічної деградації суспензії НЧ CdTe в подвійному розчиннику складу ДМСО-вода (φ(ДМСО)=φ(H<sub>2</sub>O)) від концентрації сполуки I, T= 292 K

C (I), ммоль/л	5.00	2,50	1,25	0,63	0,31	0
ГФ, %	2,0	11,0	12,0	27,0	28,0	87,0

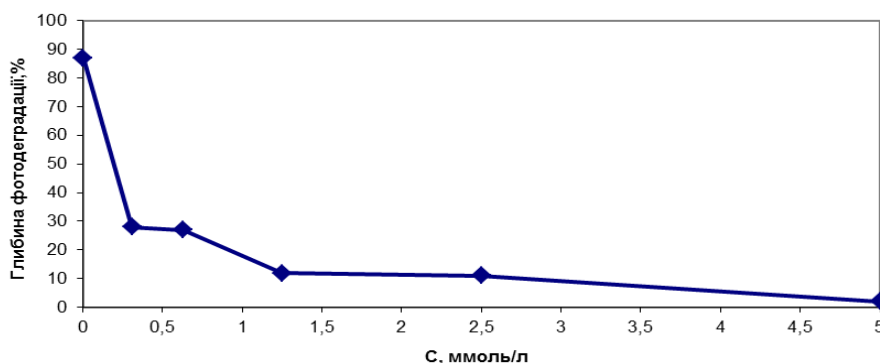


Рис. 3. Залежність ГФ суспензії НЧ CdTe в подвійному розчиннику складу ДМСО-вода (φ(ДМСО)=φ(H<sub>2</sub>O)) від концентрації сполуки I, T= 292 K

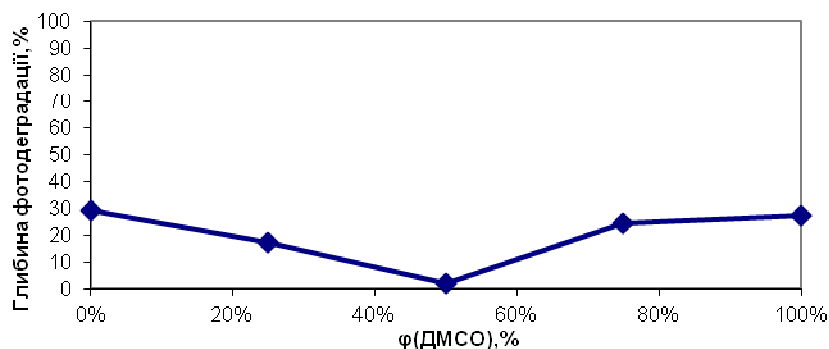


Рис. 4 Залежність ГФ від концентрації ДМСО у складі подвійного розчинника. [I] = 5 ммоль/л; T = 292 K

практично не змінюється. На наш погляд, такий вплив складу подвійного розчинника пов'язаний з різною природою механізму утворення кластерів CdTe.

Отже, висока фотостабільність наночасток кадмій телуриду в подвійному розчиннику складу ДМСО – вода за наявності броміду 6-[[3-гідроксипропіл)N,N-диметиламоніо]метил]-5-етоксикарбоніл-4-феніл-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-она зумовлена комплексом властивостей інгібітора та розчинника.

### Експериментальна частина

#### Синтез водної суспензії наночастинок CdTe

Вихідну суспензію НЧ CdTe синтезовано за методикою [7] шляхом взаємодії CdSO<sub>4</sub> та H<sub>2</sub>Te, взятого за нестачі. Після чого упродовж 6 год на киплячій водяній бані проводили термообробку. H<sub>2</sub>Te отримували електрохімічним відновленням телуру на телуровому катоді з використанням як електроліту охолодженої 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Синтез проводили в атмосфері аргону як носія водню телуриду й агента деаерації.

#### Методика трансферу НЧ CdTe у подвійний розчинник складу ДМСО-вода

Трансфер НЧ CdTe з водної суспензії у водно-органічне середовище здійснювали за модифікованою методикою [8, 9]. Для цього до суспензії НЧ CdTe додавали осаджувач - ізопропіловий спирт, об'ємна частка якого щодо об'єму вихідної суспензії складала 0.20-0.25. Отриману суміш центрифугували упродовж 10 хв. Потім проводили декантацію, а до отриманого осаду додавали ДМСО або його суміш з водою.

Розчинник ДМСО марки х.ч. заздалегідь осушували та переганяли за методикою [10].

#### Бромід 6-[[3-гідроксипропіл)N,N-диметиламоніо]метил]-5-етоксикарбоніл-4-феніл-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-она (I) [6]

До 0,01 моль 6-бромометил-5-етоксикарбоніл-4-феніл-3,4-дигідропіримідин-2-он в 15 мл діоксану додавали 0,01 моль 3-(диметиламіно)пропан-1-олу і нагрівали за температури 343 К упродовж 5 год. Отриманий осад відфільтровували і промивали ефіром, сушили на повітрі. Вихід 69 %, т.топл.= 71-72 °С. ІЧ спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3435 (ОН), 3290, 3110 (NH), 1710, 1665 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.ч.: 1.12 т (3H, CH<sub>3</sub>), 1.93 с (2H, CH<sub>2</sub>), 3.05 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.10 с (3H,

CH<sub>3</sub>), 3.50 м (4H, CH<sub>2</sub>), 4.09 кв (2H, CH<sub>2</sub>), 4.57 д (2H, CH<sub>2</sub>), 4.90 с (1H, OH), 5.33 с (1H, H<sup>+</sup>), 7.31-7.38 м (5H, H<sub>аром.</sub>), 8.05 с (1H, NH), 9.48 с (1H, NH). Знайдено, %: С 62.95; Н 8.01; N 11.70. М<sup>+</sup> 363.4. С<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вирахувано, %: С 62.96; Н 7.79; N 11.59. М 362.4.

ІЧ спектри сполук у KBr записані на приладі UR-20. Спектри ЯМР <sup>1</sup>H в ДМСО-d<sub>6</sub> виміряні на приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13 МГц), внутрішній стандарт – ТМС. Хроматомас-спектри одержані на приладі PE SCXAPI 150 EX, детектори UV (250 нм) та ELSOJ.

Для порівняння антиоксидантних властивостей сполуки I використано іонол (сполука II) марки ч.д.а.

#### Вимірювання спектрів фотолюмінесценції

Для вивчення антиоксидантної ефективності сполук I і II проводилося опромінювання лазером 3.1eV (λ = 405 нм) суспензії НЧ CdTe (діаметром 3 нм) у розчиннику складу вода-ДМСО за наявності вказаних сполук і без них. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) НЧ CdTe реєстрували за допомогою спектрофотометра USB650 фірми Ocean Optic і програмного забезпечення Ocean Optic Spectra Suite. Як індикатор стабільності суспензії наночасток обрано інтегральну інтенсивність ФЛ.

### Висновки

1. Бромід 5-етоксикарбоніл-6-(диметилгідроксипропіламоніо)метил-4-феніл-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-ону – ефективніший інгібітор фотохімічної деградації суспензії наночасток кадмій телуриду у подвійному розчиннику вода – ДМСО (φ(ДМСО=φ(H<sub>2</sub>O))), ніж іонол.
2. Виявлено майже повне гальмування падіння інтегральної інтенсивності ФЛ унаслідок опромінювання лазером суспензії НЧ CdTe за наявності броміду 5-етоксикарбоніл-6-(диметилгідроксипропіламоніо)метил-4-феніл-3,4-дигідропіримідин-2(1H)-ону концентрацією 5 ммоль /л у подвійному розчиннику вода – ДМСО (φ(ДМСО=φ(H<sub>2</sub>O))).

Робота виконана в рамках НДР: «Поліфункціональні нітрогеномісні гетероциклічні антиоксиданти як ефективні сповільнювачі процесів фотодеградації квантових точок в

оптично активних матеріалах» (номер держреєстрації 0116U006958).

### Список літератури

1. Role of Solvent Oxygen Ion Pairs in Photooxidation of CdSe Nanocrystal Quantum Dots / V.W.Manner, A.Y. Korosov, P. Szymanski [et. al] // American Chem. Soc. – 2012. – V.6, N 3. – P. 2371 – 2377.
2. Антиокислительные свойства некоторых замещенных 5-этоксикарбонил-3,4-дигидропиримидин-2(1H)-он(тион)ов и их производных / Курбанова М. // Журн. прикл. хим. – 2010. – Т.83, вып.2. – С.237-245.
3. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / Denisov E.T., Afanas'ev L.B. // Boca Raton (FL): Taylor and Francis, 2005. – 981 p.
4. Синтез і антиоксидантні властивості похідних 3,4-дигідропіримідин-2(1H)-онів / Єфтенєва Р.І., Вовк М.В., Лявинець О.С. // Наук. вісник ЧНУ. - 2012. - Вип. 606. – С. 43–48.
5. Антиоксидантні властивості похідних 3,4-дигідропіримідин-2(1H)-ону / Єфтенєва Р.І., Лявинець О.С., Малецька С.П. // Наук. вісник ЧНУ. - 2014. - Вип. 722. – С. 48–54.
6. Вплив деяких похідних 3,4-дигідропіримідин-2(1H)-ону на розклад гідропероксиду кумену / Єфтенєва Р.І., Кошова Я.І., Велігіна Є.В., Кушнір О.В., Вовк М.В., Лявинець О.С. // Наук. вісник ЧНУ. – 2015. – Вип. 753. – С. 96 – 107.
7. Influence of temperature on the synthesis of thiol-stabilized CdTe nanoparticles in aqueous solutions / Y.Khalavka, B. Mingler, G.Friedbacher [et al] // Phys. Stat. Sol. A. – 2010. – V. 207. – P. 370 -374.
8. Media Effect on CdTe Nanowire Growth: Mechanism of Self-Assembly, Ostwald Ripening, and Control of NW Geometry. / G.Daniel Lilly, Jaebeom Lee, Kai Sun, Zhiyong Tang, Ki-Sub Kim, Nicholas A. Kotov. // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – P. 370 – 377.
9. The optic properties of nanoparticles of cadmium telluride in double solvent DMSO-water / A.Stratiychuk, A.Choban, Y.Khalavka // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv. - 2015. – P. 63 – 64.
10. Спутник химика / А. Гордон А., Р. Форд – М. : Мир, 1976. – 541 с.

### Summary

Stratiychuk A. O., Choban A. F., Kushnir O. V., Khalavka Yu. B.

### INHIBITION OF THE PHOTOOXIDATIVE DEGRADATION OF CdTe NANOPARTICLES

The photooxidative degradation of CdTe nanoparticles in the double solvent DMSO/water ( $\varphi(\text{DMSO})=\varphi(\text{H}_2\text{O})$ ) has been investigated for a series of inhibitors including 6-[[[(3-hydroxypropyl)N,N-dimethylammonium]methyl]-5-etoхycarbonyl-4-phenyl-3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-one bromide (Compound I) and ionole. A suspension of the 3 nm CdTe nanoparticles in the solvent containing an inhibitor has been exposed to irradiation of the 405 nm laser. An integral photoluminescence intensity is decreasing under the influence of Compound I (concentration 0.31-5 mmol/l) 35-60 % slowly in comparison to the decrease caused by ionole of the same concentration. The total photoluminescence decrease during the one hour photooxidation of the suspension containing the nanoparticles and Compound I is not deeper than 28 % at 292 K. It is supposed that the lactam-lactym tautomerization and the positive charge of nitrogen atom are responsible for inhibition of photooxidation of the nanoparticles suspension by Compound I.