

Ya. Mykhalionok, S. Pridma, G. Zhalnina, L. Momot, A. Burban

NEW AMINO ACIDS WITH THE SULFONE FRAGMENT AS THE BUILDING BLOCKS FOR THE SOLID PHASE PEPTIDE SYNTHESIS

The successes of proteomics stimulate the interest to the new synthetic amino acid. Using such amino acid in the solid phase peptide synthesis will allow controlling the activity of biologically important peptides. The need for the new peptide structures to design the new drugs has currently been growing. In this regard, it is very important to expand the spectrum of the new amino acids which contain the sulfone fragment with the purpose of their use as the building blocks.

The synthesis of the new amino acid with the cyclic sulfone fragment – 2-amino-2-(1,1-dioxo-1 λ^6 -tiolan-3-il)acetic acid from tetragidrotiofen-3-on was developed and optimized. It included ten stages, in particular the use of Bucherer method and the alkylating of Schiff basis; the output of special purpose compounds was 53 %. The developed method was successfully applied for getting 2-amino-3-metansulfonilpropanoic acid from a cysteine in four stages with 43 % output of special purpose compounds of the theoretical estimate. The structures of new synthesized sulfoaminoacids were installed by ^1H NMR spectroscopy and the cleanness of the special purpose products (99–100 %) was confirmed by the data of chromato-mass-spectrometry. The practical outputs of obtained amino acids allow conducting the additional research in the solid phase peptide synthesis. The derived amino acids with the cyclic sulfone fragment are perspective for their use as the building blocks in the solid phase peptide synthesis, which opens the way to expansion of chemical and pharmacological properties of the new compound.

Keywords: amino acid, sulpholanes, 1 λ^6 -tiolan-1,1-dioxide, 2-amino-2-(1,1-dioxo-1 λ^6 -tiolan-3-il)acetic acid, 2-amino-3-metansulfonilpropanoic acid.

Матеріал надійшов 12.10.2015

УДК 544.723

Сачук О. В., Зажигалов В. О., Кобулей О. П.

МЕХАНОХІМІЧНА АКТИВАЦІЯ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ОКСИДНОЇ ЦИНК-МОЛІБДЕНОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ

Досліджено вплив механохімічної обробки (протягом 2, 4 і 8 годин в атмосфері повітря) на властивості оксидної цинк-молібденової композиції Zn/Mo = 25 : 75. Показано утворення нанорозмірних частинок вихідних реагентів та зміну їхньої структури в процесі МХО, що полегшує утворення нової сполуки – фази молібдату цинку. Кристалізація цієї фази при подальшій термообробці веде до утворення складної композиції нанодисперсних оксидів цинку і молібдену та молібдату цинку, яка виявляє високу активність (вищу, ніж у традиційного фотокаталізатора TiO $_2$) у фотокаталітичному розкладі барвника сафраніну Т у воді.

Ключові слова: механохімічна обробка, оксидна цинк-молібденова композиція, фотокаталіз.

© Сачук О. В., Зажигалов В. О., Кобулей О. П., 2016

Вступ

Найбільш прийнятною і конкурентоспроможною технологією очищення води від забруднювачів природного і техногенного походження для дезінфекції і детоксикації води, видалення газоподібних шкідливих речовин є їх фотокаталітична деградація під дією УФ-опромінення з використанням гетерогенних катализаторів-напівпровідників. Цей метод значно економніший, ніж озонування [1], розклад з використанням гідроген пероксиду, використання калій перманганату, хлорування, електрохімічне окиснення [2].

Альтернативою добре відомому та дослідженому фотокаталізатору на основі оксиду титану P-25 можуть бути складні оксидні системи на основі ZnO. Однією з перспективних систем може бути оксидна цинк-молібденова композиція, оскільки в ній поєднуються властивості оксиду цинку як фотокаталізатора та оксиду молібдену як промотуючої домішки до нього. Встановлено, що традиційні методи приготування змішаних композицій, які містять ZnO, не дозволяють приготувати ефективні фотокаталітичні системи. Альтернативним підходом до синтезу складних композицій може бути механохімічна обробка (МХО), яка дозволяє одержати наносистеми з нанорозмірними частинками та підвищеною питомою поверхнею.

Метою цієї роботи було дослідження впливу механохімічної обробки змішаної оксидної цинк-молібденової композиції з атомним співвідношенням Zn : Mo = 25 : 75 на її фотокаталітичну активність та визначення параметрів, які зумовлюють зміну цих властивостей.

Матеріали і методи

Цинк-молібденова композиція з атомним співвідношенням Zn : Mo = 25 : 75 була приготована шляхом змішування оксидів цинку і молібдену (VI). Усі реагенти марки «ч». Механохімічну обробку проводили в атмосфері повітря при 550 об/хв протягом 2, 4 і 8 годин з використанням планетарного кульового млина Pulverisette-6 фірми «Fritsch» (співвідношення маси куль до маси зразка – 10 : 1).

Дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих зразків

Рентгенофазовий аналіз (РФА) композицій проведено на дифрактометрі PW 1830 (Philips) з використанням CuK α -випромінювання. Середній розмір кристалітів (L) для найбільш інтенсивних рефлексів розрахований за рівнянням Шеррера:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\Theta},$$

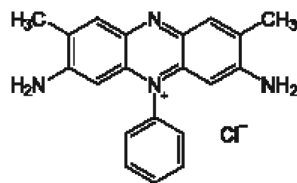
де K – стала, пов'язана з формою кристалів ($K = 0,9$); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (для CuK α $\lambda \approx 0,154$ нм); β – ширина піка на половині висоти (в радіанах), Θ – кут дифракції (брегівський кут).

ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням наглинання в області 400–4500 см⁻¹ записано на спектрометрі Spectrum-One фірми «Perkin-Elmer Instruments» (масове співвідношення зразок/KBr = 1 : 20).

Морфологію поверхні Zn-Mo зразків досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням електронного мікроскопа JSM-6490 фірми «JEOL» (збільшення – 750 разів, прискорювальна напруга – 30 кВ).

ДТА-ТГ криві записано в інтервалі температур 20–810 °С на приладі Derivatograph-Q системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (МОН, Угорщина) в динамічному режимі в атмосфері повітря з використанням керамічного тигля.

Для оцінки **фотокаталітичних властивостей** вихідних та механохімічно модифікованих цинк-молібденових систем під дією УФ-світла було проведено деградацію барвника сафраніну Т.



Сафранін Т

Концентрація водного розчину барвника – $1,3 \times 10^{-5}$ моль/л, співвідношення фотокаталізатор/барвник = 1 мг/2 мл (маса фотокаталізатора – 50 мг). Дослідження фотокаталітичної деградації сафраніну Т було здійснено у кварцовому реакторі з використанням ртутної лампи потужністю 30 Вт з $\lambda_{\max} = 254$ нм. Експериментально було визначено, що адсорбційна рівновага встановлюється за 60 хв. Після реакції катализатори відокремлювали від розчину за допомогою центрифугування, а одержані розчини аналізували на спектрометрі UV-2450 Shimadzu при $\lambda_{\max} = 520$ нм.

Результати та їх обговорення

Кристалічна структура композицій. Дані РФА показують, що при МХО протягом 2 год відбувається зниження відносної інтенсивності рефлексу (040), при цьому базовим стає рефлекс

від площини (021) тієї ж орторомбічної модифікації α - MoO_3 , а після 4 і 8 год МХО фіксуються рефлекси, які характеризують утворення нової фази β - ZnMoO_4 моноклінної модифікації (рис. 1). Термообробка (ТО) при 400 і 665 °С модифікованої протягом 2 год системи веде до збільшення інтенсивності рефлексу (021) фази α - MoO_3 та появи рефлексів, які відповідають фазі β - ZnMoO_4 , вже при 400 °С, хоча при звичайному твердофазному синтезі утворення цієї фази спостерігається за температур, вищих за 600 °С. Однією з можливих причин зниження температури реакції може бути те, що в результаті МХО утворюються наночастинки вихідних реагентів з більшим співвідношенням геометрична поверхня/об'єм та нова поверхня, що полегшує реакцію між ними.

Аналіз розміру кристалітів (L) з даних РФА за рівнянням Шеррера підтверджує це і показує їх різке зменшення в результаті механохімічної обробки (табл. 1). Прогрів зразків після МХО веде до деякого збільшення розміру частинок, але він усе одно залишається меншим, ніж у вихідних реагентів.

Таблиця 1. Деякі властивості $\text{ZnO-MoO}_3 = 25 : 75$ системи після механохімічного модифікування

Час обробки	Параметр		
	Фази	L , нм	Площина
Вихідний	α - MoO_3	86	(040)
	ZnO		
2 год	α - MoO_3	13	(021)
	ZnO		
4 год	α - MoO_3	15	(021)
	β - ZnMoO_4		
8 год	α - MoO_3	13	(021)
	β - ZnMoO_4		
МХО 2 год + ТО 400 °С	α - MoO_3	34	(021)
	β - ZnMoO_4		
МХО 2 год + ТО 665 °С	α - MoO_3	55	(040)
	β - ZnMoO_4		

Додаткову інформацію про структуру Zn-Mo композиції було одержано за допомогою ІЧ-спектроскопії. Отримані ІЧ-спектри показують, що в процесі МХО відбувається збільшення інтенсивності та зміщення смуг поглинання. Так, смуга поглинання подвійного Mo=O зв'язку зміщується від 991 до 888 cm^{-1} , що може бути пов'язано зі скороченням (зміцненням) подвійного зв'язку; смуга, віднесена до коливань місткового

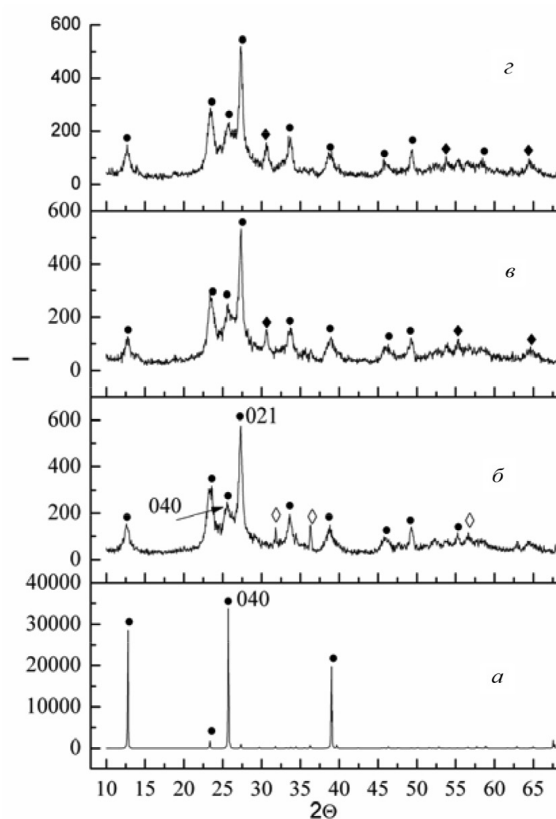


Рис. 1. Рентгенограми системи $\text{ZnO-MoO}_3 = 25 : 75$:
а – вихідний; б – 2 год МХО;
в – 4 год МХО; г – 8 год МХО.
● – α - MoO_3 ; ◊ – ZnO; ◆ – β - ZnMoO_4

Mo-O-Mo зв'язку, зміщується в протилежному напрямку і перебуває в межах 864–840 cm^{-1} , що свідчить про збільшення відстані термінального зв'язку, а смуга, що віднесена нами до коливань Zn-O зв'язку, розташована в інтервалі 495–465 cm^{-1} . Своєю чергою, слід відмітити, що після обробки протягом 2 год у спектрі фіксується поява смуг поглинання в області 636–604 cm^{-1} ,

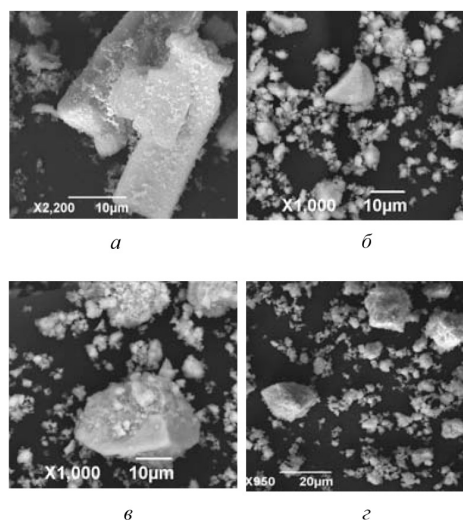


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні: а – вихідної системи; б – після МХО протягом 2 год; в – 4 год; г – 8 год

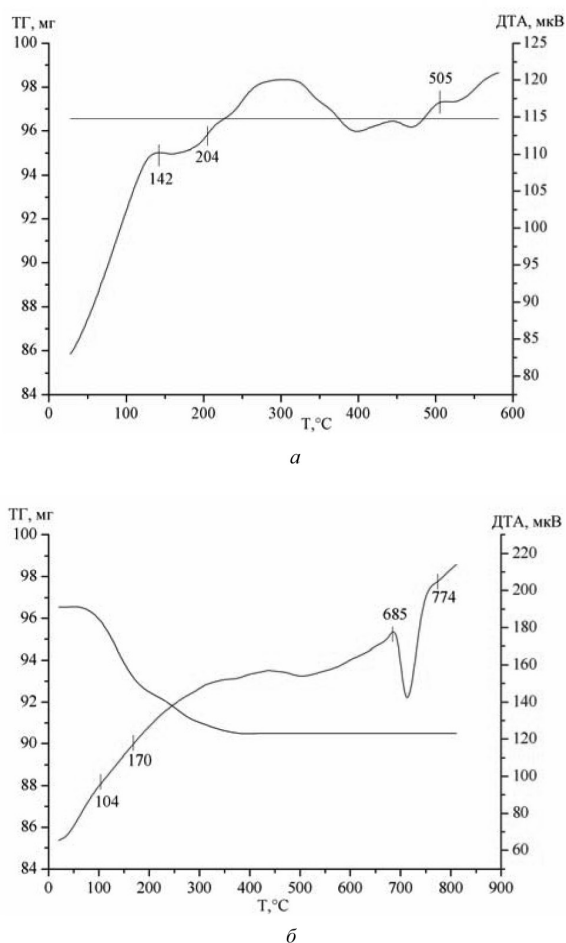


Рис. 3. Криві ТГ і ДТА: а – вихідної суміші; б – після МХО протягом 2 год

які вказують на утворення місткового Mo-O-Zn зв'язку. Таким чином, формування в процесі МХО рентгеноаморфної фази молібдату цинку може бути ще однією з причин його кристалізації за низьких температур.

Таблиця 2. Константа швидкості фотокаталітичного розкладу барвника сафраніну Т у воді ($K_d \times 10^5, \text{с}^{-1}$) у присутності $\text{ZnO/MoO}_3 = 25 : 75$ зразків

TiO_2 P-25	Вихідний	Після МХО протягом			МХО 2 год + ТО 300 °C	МХО 2 год + ТО 400 °C	МХО 2 год + ТО 500 °C	МХО 2 год + ТО 665 °C
		2 год	4 год	8 год				
50,6	3,0	3,1	4,5	1,6	3,3	113	6,6	4,9

Дослідження морфології поверхні зразків методом СЕМ показують, що в процесі модифікування цієї композиції зменшуються розміри кристалітів, що підтверджує дані РФА, та змінюється їхня форма – від пластинчастої до призматичної.

Для вихідного зразка на кривій ТГ не спостерігається будь-яких змін втрати маси, а крива ДТА демонструє наявність двох теплових ефектів: перший, ендоефект, спостерігається в інтервалі температур 142–204 °C, якому відповідає процес видалення міцно зв'язаної води, і другий, екзоефект, при 505 °C, пов'язаний з процесом кристалізації вюрцитної фази ZnO (рис. 3, а).

Характер термоаналітичних кривих показує, що вже після 2 год механохімічної обробки на кривій ТГ спостерігається втрата маси (4 %), яка починається при температурах 75–85 °C та протікає з меншою швидкістю при малому ендоефекті (104–170 °C). Ендоефект у температурному інтервалі 685–774 °C з максимумом при 715 °C (без втрати маси) пов'язаний з плавленням нанодисперсних частинок $\alpha\text{-MoO}_3$.

Дані з фотокаталітичної активності композиції показують, що механохімічна обробка веде до збільшення реакційної здатності цих систем, при цьому найбільшу активність проявляє зразок після 2 год МХО та подальшої термообробки (2 год) при 400 °C. Слід відмітити, що константа швидкості реакції для цього зразка майже у 2 рази більша, ніж для відомого промислового фотокаталізатора TiO_2 P-25.

Висновки

Модифікування цинк-молібденової оксидної системи $\text{ZnO-MoO}_3 = 25 : 75$ методом механохімічної обробки в середовищі повітря протягом 2, 4 і 8 годин веде до зміни параметрів кристалічної структури вихідних речовин та утворення нових сполук. Ці зміни та утворення нової активної поверхні підвищують їхню фотокаталі-

тичну активність при деградації сафраніну Т у воді при УФ-опроміненні. Максимальну активність, вищу, ніж традиційний фотокаталізатор TiO_2 (P-25), демонструє зразок після МХО протягом 2 год та додаткової термообробки, яка веде до кристалізації фази молібдату цинку.

Список літератури

1. Yin Y. *In situ* chemical treatment / Y. Yin, H. E. Allen. – Ground-water remediation technologies analysis center, 1999. – 74 p. – (Technology evaluation report).
2. Comninellis C. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment / C. Comninellis // *Stud. Envir. Sci.* – 2009. – Vol. 59. – P. 77.

O. Sachuk, V. Zazhigalov, O. Kobulei

MECHANOCHEMICAL ACTIVATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF OXIDE ZINC-MOLYBDENUM COMPOSITION

The study focused on the mechanochemical treatment (MChT) influence (during 2, 4 and 8 hours in air) on the properties of oxide zinc-molybdenum composition Zn/Mo = 25 : 75. It established the formation of nanodispersed particles of raw oxides and their structure changes, which facilitate the formation of a new compound: zinc molybdate. This crystallization phase at the next thermal treatment leads to complex composition formation which contains nanoparticles of zinc and molybdenum oxides, and zinc molybdate, and demonstrates a very high activity (more than traditional photocatalyst TiO₂) in the liquid phase of T safranin degradation in the UV irradiation.

Modification of zinc-molybdenum oxide system ZnO-MoO₃ = 25 : 75 by mechanochemical treatment in air during 2, 4 and 8 hours leads primarily to a change in the crystal structure of the initial composition, its substantial milling, and formation of new compounds. Interaction of nanopowder particles, which stimulates the MChT, leads to the formation of a new phase: a product of interaction between two oxide-zinc molybdate, which has a nanoscale particle of 12–16 nm size and synthesized at significantly lower energy compared to traditional solvation or the thermal method. The newly formed phase, which is formed by mechanochemical activated reactions, leads to the formation of zinc molybdate structure that is not really in the traditional methods of obtaining this compound. These changes and the formation of a new active surface increases their photocatalytic activity in the degradation safranine T water with UV irradiation. The sample after MChT during 2 hours and further heat treatment, leading to crystallization of zinc molybdate phase, shows the maximum activity higher than traditional TiO₂ (P-25) photocatalyst.

Keywords: mechanochemical treatment, zinc-molybdenum oxide composition, photocatalytic reaction.

Матеріал надійшов 12.01.2015

УДК 544.777

D. Bilko, Y. Borodulin, N. Antoniuk, I. Kolesnyk, A. Burban

ENTRAPMENT MODIFICATION OF THE POLYACRYLAMIDE GEL WITH CHITOSAN POLYMERS FOR THE PURPOSES OF SURFACE ACTIVATION FOR TISSUE ENGINEERING

In recent years hydrogels have become attractive targets for development of the controlled release rate substances that are characterized by suitable chemical and physical properties.

Recent advances in the tissue engineering and cell therapy technologies have introduced additional value to the biologically compatible hydrogels that could be chemically modified with specific factors, such as cell microenvironment proteins, allowing for shaping and controlled growth of the cells in the 3D formations, suitable for further tissue engineering and cell therapy. This paper reports a mechanism of the entrapment modification of the polyacrylamide based gels with chitosan polymer. Such modification allows for the further covalent crosslinking of the protein-based growth factors and other extracellular matrix proteins that fully support proliferation and maintenance of the adhesion dependent and adhesion independent cells, including hematopoietic and mesenchymal stem cells.

Keywords: hydrogel, chitosan, flowdown, tissue engineering.