



БЕЛОРУССКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

ЖУРНАЛ  
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

# ХИМИЯ

---

JOURNAL  
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

# CHEMISTRY

Издается с января 1969 г.  
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.  
Серия 2, Химия. Биология. География»)

Выходит один раз в полугодие

---

# 1

# 2021

---

МИНСК  
БГУ

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

**Главный редактор** **ИВАШКЕВИЧ О. А.** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук; главный научный сотрудник учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь.  
E-mail: ivashkevich@bsu.by

**Ответственный секретарь** **ВОРОБЬЕВА С. А.** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь.  
E-mail: vorobyova@bsu.by

- Агабеков В. Е.* Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Бильдюкевич А. В.* Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Боднар И. В.* Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь.
- Воробьева Т. Н.* Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Егоров В. В.* Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Керстинг Б.* Институт неорганической химии Лейпцигского университета, Лейпциг, Германия.
- Кокорин А. И.* Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия.
- Кулак А. И.* Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Свиридов Д. В.* Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Усанов С. А.* Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь.

## EDITORIAL BOARD

**Editor-in-chief** **IVASHKEVICH O. A.**, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); chief researcher at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.  
E-mail: ivashkevich@bsu.by

**Executive secretary** **VOROBYOVA S. A.**, PhD (chemistry); leading researcher at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.  
E-mail: vorobyova@bsu.by

- Agabekov V. E.* Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Bil'dukevich A. V.* Institute of Physical Organic Chemistry, Minsk, Belarus.
- Bodnar I. V.* Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus.
- Egorov V. V.* Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Kersting B.* Institute of Inorganic Chemistry of the Leipzig University, Leipzig, Germany.
- Kokorin A. I.* Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
- Kulak A. I.* Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Sviridov D. V.* Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Usanov S. A.* National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Vorobyova T. N.* Belarusian State University, Minsk, Belarus.

УДК 541.6:615:33:541.49:541.183/183.7

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КАНАМИЦИНА С СУЛЬФАТОМ АЦЕТАТОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ: ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПУТЬ ОТ ИНЪЕКЦИОННОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ К ПЕРОРАЛЬНОЙ

**Т. А. САВИЦКАЯ<sup>1)</sup>, Е. А. ШАХНО<sup>1)</sup>, И. П. БОСЬКО<sup>1)</sup>, ВАДИМ Э. МАТУЛИС<sup>1)</sup>,  
Н. А. МЕЛЕХОВЕЦ<sup>2)</sup>, Д. Д. ГРИНШПАН<sup>2)</sup>, О. А. ИВАШКЕВИЧ<sup>2)</sup>**

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

### Образец цитирования:

Савицкая ТА, Шахно ЕА, Босько ИП, Матулис Вадим Э, Мелеховец НА, Гриншпан ДД, Ивашкевич ОА. Комплексообразование канамицина с сульфатом ацетатом целлюлозы: перспективный путь от инъекционной лекарственной формы к пероральной. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2021;1:3–20 (на англ.). <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-3-20>

### For citation:

Savitskaya TA, Shakhno EA, Bosko IP, Matulis Vadim E, Melekhovets NA, Grinshpan DD, Ivashkevich OA. Kanamycin complexation with cellulose acetate sulphate: a promising way from injectable to oral form of antibiotic. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2021;1:3–20. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-3-20>

### Авторы:

**Татьяна Александровна Савицкая** – кандидат химических наук; профессор кафедры физической химии, заместитель декана по научной работе химического факультета.

**Екатерина Александровна Шахно** – аспирантка кафедры физической химии химического факультета. Научный руководитель – Т. А. Савицкая.

**Иван Павлович Босько** – студент химического факультета.

**Вадим Эдвардович Матулис** – доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

**Наталья Анатольевна Мелеховец** – младший научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

**Дмитрий Давидович Гриншпан** – доктор химических наук; заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

**Олег Анатольевич Ивашкевич** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук; главный научный сотрудник.

### Authors:

**Tatsiana A. Savitskaya**, PhD (chemistry); professor at the department of physical chemistry and deputy dean for science, faculty of chemistry.

[savitskayata@bsu.by](mailto:savitskayata@bsu.by)

**Ekaterina A. Shakhno**, postgraduate student at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

[schahnoea@gmail.com](mailto:schahnoea@gmail.com)

**Ivan P. Bosko**, student at the faculty of chemistry.

[vanya\\_384@mail.ru](mailto:vanya_384@mail.ru)

**Vadim E. Matulis**, associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

[matulisvad@gmail.com](mailto:matulisvad@gmail.com)

**Natallia A. Melekhovets**, junior researcher at the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.

[melekhovets.na@gmail.com](mailto:melekhovets.na@gmail.com)

**Dmitry D. Grinshpan**, doctor of science (chemistry); head of the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.

[grinshpan@mail.ru](mailto:grinshpan@mail.ru)

**Oleg A. Ivashkevich**, academician of the National Academy of Science of Belarus, doctor of science (chemistry); chief researcher.

[ivashkevicho@bsu.by](mailto:ivashkevicho@bsu.by)

Нерастворимые в воде полиэлектролитные комплексы сульфата ацетата целлюлозы в форме натриевой соли (Na-САЦ) и аминогликозидного антибиотика (АБ) канамицина (КАН) были получены смешением водных растворов компонентов. Состав комплексов определялся кислотностью среды и порядком смешения. Показано, что увеличение количества целлобиозных единиц Na-САЦ на моль АБ коррелирует со снижением значения pH. Образование комплекса исследовали методами инфракрасной фурье-спектроскопии, термического анализа, рентгеноструктурного анализа, лазерной дифракции, анализа траектории движения наночастиц и сканирующей электронной микроскопии. Квантово-химическое исследование относительной стабильности протонированных форм КАН в водном растворе было выполнено для определения предпочтительных центров протонирования молекулы КАН. Значения  $pK_a$  для КАН рассчитывались с помощью метода изодесмических реакций. Структуры и энергия связи для димера КАН и комплекса КАН – САЦ также исследованы квантово-химическими методами. Выявлено, что сам комплекс Na-САЦ – КАН, иммобилизованный на активированном угле, демонстрирует *in vitro* в два раза большую антибактериальную активность в сравнении со стандартной (инъекционной) формой КАН против *Mycobacterium tuberculosis* и может быть рекомендован для клинических испытаний *in vivo* как новая форма аминогликозида АБ для перорального применения.

**Ключевые слова:** туберкулез; канамицин; сульфат ацетат целлюлозы; комплекс; активированный уголь; пероральная лекарственная форма.

## KANAMYCIN COMPLEXATION WITH CELLULOSE ACETATE SULPHATE: A PROMISING WAY FROM INJECTABLE TO ORAL FORM OF ANTIBIOTIC

T. A. SAVITSKAYA<sup>a</sup>, E. A. SHAKHNO<sup>a</sup>, I. P. BOSKO<sup>a</sup>, VADIM E. MATULIS<sup>a</sup>,  
N. A. MELEKHOVETS<sup>b</sup>, D. D. GRINSHPAN<sup>b</sup>, O. A. IVASHKEVICH<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

<sup>b</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: N. A. Melekhovets (melekhovets.na@gmail.com)

Water-insoluble polyelectrolyte complexes of cellulose acetate sulphate in the form of sodium salt (Na-CAS) and aminoglycoside antibiotic (AB) kanamycin (KAN) were obtained by mixing of the components aqueous solutions. The composition of the complexes was determined in accordance with the medium pH and mixing order. The increase of Na-CAS cellobiose units per mole of AB has been shown to correlate with the decrease of pH value. The complex formation was studied by Fourier transform infrared spectroscopy, thermal analysis, X-ray analysis, laser diffraction, motion trajectory of nanoparticles analysis and scanning electron microscopy. Quantum-chemical study of the relative stability of the protonated forms of KAN in aqueous solution was performed to determine the preferred protonation sites of KAN molecule. The  $pK_a$  values of KAN were calculated by means of isodesmic reactions method. The structures and binding energy for the KAN dimer and the KAN – CAS complex were also investigated by quantum-chemical methods. Na-CAS – KAN complex itself and immobilised on the activated carbon was shown to demonstrate *in vitro* two times antibacterial activity of the standard (injectable) form of KAN against *Mycobacterium tuberculosis*. It can be recommended for *in vivo* clinical trials as a new form of aminoglycoside AB for oral administration.

**Keywords:** tuberculosis; kanamycin; cellulose acetate sulphate; complex; activated carbon; oral dosage form.

### Introduction

Taking a heavy toll on the world, tuberculosis (TB) as an infectious disease was named among the 2016's top 10 causes of death worldwide. In 2018, the first-ever UN General Assembly high-level meeting on tuberculosis endorsed a global strategy to accelerate efforts in ending TB [1]. Along with social-economic determinants, the main risk factors for TB include prolonged treatment and difficulties associated with chemotherapy. TB treatment usually involves the repeated continuous administration of large doses of different drugs, which leads, especially in the case of parenteral use, to various side effects. Addressing these issues requires improvement of already existing drugs formulation as well as the development of new anti-TB drugs with preference oral versus injectable forms.

Recently, many strategies based on new delivery materials have been developed to enhance the antibacterial efficacy and comfort taking of commonly used TB antibiotics. For example, dry powder aminoglycoside

antibiotic (AB) aerosol products were proposed for inhaled therapy for TB [2], but there is a discussion in literature about safety and long-term effects of this therapy. The hydrophobic ion-pairing approach has been recently suggested as a chemical strategy to reversibly modify the properties of AB. Using the hydrophobic ion-pairing in drug molecules containing ionisable groups, polar counter-ions are stoichiometrically replaced with lipophilic ones. The modification by lipoamino acid was described for aminoglycoside AB kanamycin [3]. The resulting ion-pairs improve drug permeability, allowing a better systemic (e. g., intestinal) adsorption and enhancing cellular uptake. At the same time, the modification by polymers, which is considered as a method creating new easy-to-use medications and ameliorating drug-induced allergic and toxicological reactions, is recently a subject of numerous research but still not implemented in anti-TB antibiotic design at the industrial level [1; 4; 5].

Aminoglycosides are one of the first AB. Produced by *Streptomyces kanamyceticus* kanamycin (KAN) was discovered over 60 years ago but in spite of such a long history it remains the successful broad-spectrum antibacterial agent, in particular the important second-line AB in the standard treatment regimen for multi-drug resistant TB. It exhibits the bactericidal action towards the majority of gram-positive and gram-negative microorganisms, and also the acid-resistant bacteria (including *Mycobacterium tuberculosis*) [3; 6]. Its irreversible binding to mRNA decodifying region of the bacterial ribosome 30S subunit allows the inhibition of the protein synthesis [7].

KAN is used in the form of mono- or disulphates intravenously and intramuscularly, since it is practically not absorbed from the gastrointestinal tract (GIT): absorption capacity is less than 1 % in the absence of mucosa damage [2]. The oral application route of KAN in capsules, tablets or syrup is used pre-eminently for local sterilisation of the gastric cavity before operative treatment [6]. Therefore, the replacement of the injections with solid oral dosage forms will make it possible to improve and substantially simplify the treatment regimen for tuberculosis patients, making it less traumatic and invasive.

The focus of the present study was to modify KAN sulphate into new oral drug form through its converting into the polymer salt with cellulose acetate sulphate in the form of sodium salt (Na-CAS) as counter-ion and by further immobilization of this ionic-pair on the activated carbon (AC).

According to [8–10] the dimerisation and higher clustering of aminoglycoside AB is known. However, literature on aggregation of KAN or related aminoglycosides is extremely sparse, both on the experimental and on the theoretical side. It is reported that KAN aggregates into bare dimers and dimers with certain physiological cations, preferentially sodium one [8]. Covalent linked dimers have been obtained by using a «tether» and studied [9]. Formation of long fibers as a linear noncovalent assembly of KAN molecules on negatively charged surfaces was determined as well [10].

The experimental study included the synthesis of KAN and Na-CAS complexes, the establishing of the components concentration and pH medium impact on the complexes composition, complexes solubility and dispersion, bacteriological activity in parallel with theoretical research such as quantum-chemical calculations, molecular dynamics simulations of KAN protonation, dimerisation and complexation with Na-CAS.

## Materials and methods

**Materials.** KAN sulphate (2-(aminomethyl)-6-[4,6-diamino-3-[4-amino-3,5-dihydroxy-6-(hydroxymethyl)oxan-2-yl]oxy-2-hydroxycyclohexyl]oxyoxane-3,4,5-triol; sulphuric acid) in an injectable powder form was purchased from *Kyivmedpreparat* (Ukraine) in the form of acid sulphate, KAN base – from *North China Pharmaceutical* (China). We took into account that as commonly occurs with natural products, this antibiotic turned out to be a complex of several closely related substances: a major component, kanamycin A (usually designated as kanamycin), and two minor variants (less than 5 %), kanamycin B and C [11]. However, we considered that AB behaviour in the complexation process determines mainly by kanamycin A and this form was used in quantum-chemical calculations.

Na-CAS (poly-(1 $\beta$ →4)-(2-O-acetyl-6-sulpho-*D*-glucopyranose)) was homogeneously synthesised according to [12] and had viscosity average molecular weight ( $M_{\eta}$ ) 36 000, (14.4 ± 0.1) % of combined acetic acid and (32.0 ± 0.1) wt. % of combined sulphuric acid. Cellobiose unit was chosen as a configuration repeated unit of Na-CAS (fig. 1) in spite of the fact that some authors consider glucose unit but as chemical composition repeated unit [13] (the molecular weight of cellobiose mole-link was 574) and polymer concentration was expressed in the moles of these units.

AC in the form of a fine powder of birch activated charcoal from *Sorbent JSC* (Russia) was used for immobilisation of a complex when tablets prepared. AC was considered as a carrier for AB – polymer complex in the design of the solid dosage form.

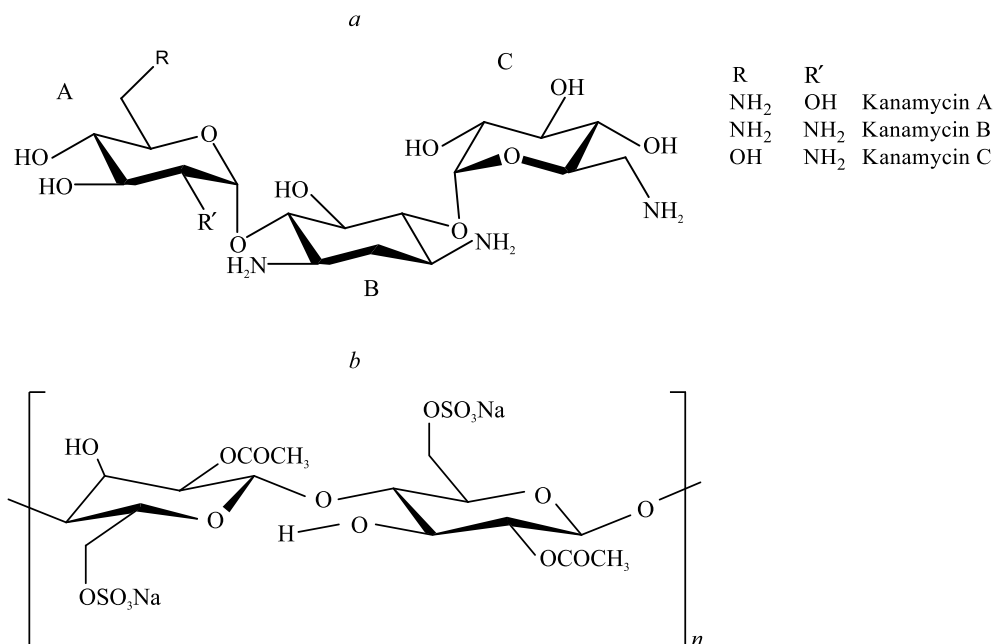


Fig. 1. Structural formulas of KAN (*a*) and Na-CAS repeated unit (*b*)

**Formation of Na-CAS and KAN complex.** AB and polymer solutions of appropriate concentrations were prepared and mixed in molar ratio between AB and polymer from 1 : 8 to 8 : 1, changing mixing order and pH medium. Distilled water, buffer solutions with pH 2.0, 6.0 and 7.5 were used. Before mixing, the solutions were filtered through 0.45  $\mu\text{m}$  pore size membrane. The composition of obtained complexes was determined using colloid titration technique on CPC-3-01 photoelectric colorimeter (ZOMZ, Russia) at 540 nm wavelength [14]. This technique is based on the system ability to scatter light when a dispersion of insoluble particles is formed. Under the direct complex synthesis, polymer solutions with a concentration of  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> were titrated by the solutions of AB with a concentration of  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> by sequentially adding 5  $\mu\text{L}$  portions of the solution under stirring until the growth of the solid ceased, which was indicated by reaching constant optical density. Optical density  $D$  was measured 1 min after the addition of each portion of titrant. Using the inverse mixing order, solution of AB with a concentration of  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> was titrated by the solution of polymer with a concentration of  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> by sequentially adding 5  $\mu\text{L}$  portions of the solution. The content of AB in the complex was determined by chemical analysis (Kjeldahl technique). All experiments were performed at ambient temperature.

**Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM).** Samples for FTIR and SEM were prepared in the form of coevaporates obtained by applying Na-CAS – KAN complex particles suspensions. The above-mentioned suspensions were obtained by mixing 10 wt. % solutions of the components in a ratio corresponding to the complex composition, then pouring on a glass substrate, followed by evaporating water in air at the ambient temperature. The FTIR spectra were recorded on a Nicolet iS10 FTIR spectrometer (Thermo Fisher Scientific, USA) through 46 scanning at a 0.5  $\text{cm}^{-1}$  resolution. The morphology of the films surface after deposition of gold (a Emitech K550 instrument was employed) was examined on a LEO-1420 scanning electron microscope (Carl Zeiss, Germany) at magnifications from 500 $\times$  to 20 000 $\times$ .

**Thermal analysis.** Thermal analysis was carried out through thermogravimetric (TG), differential thermogravimetric analysis (DTG), differential scanning calorimetry (DSC) on a thermal analyser STA 449 Upiter (Netzsch, Germany). Samples of the complexes in the form of powders were obtained by mixing components solutions, precipitates filtration through the paper filter and under-vacuum drying. Analysis was performed at a heating rate of 10 K/min in the temperature range 303–600 K with nitrogen gas flow of 25  $\text{cm}^3/\text{min}$  and 8–10 mg samples.

**Laser diffraction method.** The particles hydrodynamic size in the solutions of Na-CAS and in the sols of its complexes with KAN, obtained by mixing of solutions with Na-CAS concentration of  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> and AB concentration corresponding to the compositions of the complexes, were estimated using laser diffraction method on a Zetasizer nano ZS device (Malvern, UK) at the temperature 298 K. The kinetics of the complex particles growth was evaluated by a Mastersizer 3000 laser particle size analyser (Malvern) using a wet dispersion unit with a measuring vessel volume of 120  $\text{cm}^3$  at a rotation speed of 1500  $\text{min}^{-1}$ . The formation of complex particles dispersions resulted directly in the vessel by adding of the polymer solution ( $0.02$  mol/dm<sup>3</sup>) to the AB solution with the concentration of  $0.002$  mol/dm<sup>3</sup> and by different mixing order.

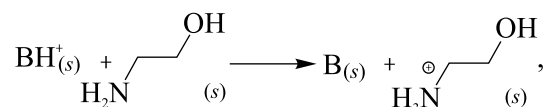
The particles size distribution was also estimated by the analysis of motion trajectory of nanoparticles on a Nanosight LM0 multiparametric analyser of nanoparticles (*Nanosight Ltd.*, UK) in the HS – BF configuration (Andor Luca high-sensitivity video camera; a semiconductor laser with a wavelength of 405 nm and a power of 45 mW).

**X-ray diffraction analysis (XRD).** Powders of KAN, Na-CAS and their complex XRD analysis was carried out on a Drone 3.0 X-ray diffractometer (*Bourestnik*, Russia),  $\text{CuK}_\alpha$  radiation, at an accelerating voltage of 50 kV. Data were systematically collected from  $23^\circ$  to  $3^\circ$  in  $2\theta$  with a scan speed of  $2^\circ/\text{min}$  in  $2\theta$  and a step size of  $0.05^\circ$ .

**Bacteriological tests.** The content of the bacteriologically active AB form was determined with the bioassay technique on agar plates. Tablet forms of the water-insoluble complexes immobilised on the activated carbon sorbent were obtained by triturate method with the laboratory setup, followed by drying at  $T = (303 \pm 1) \text{ K}$  in an air flow to a constant weight. Tests to determine the drug susceptibility of *M. tuberculosis* to the action of this new KAN pharmaceutical form were carried out by the absolute concentration method using Löwenstein – Jensen medium [15].

**Computational details.** *Protonation of KAN A in aqueous solution.* The starting geometry of KAN A was taken from the Cambridge Crystallographic Data Centre<sup>1</sup>. The geometrical parameters of KAN A molecule and corresponding protonated structures were fully optimised using CAM-B3LYP/6-31G(d) level of theory [16]. Our previous investigations showed that this computational level provides good agreement of the calculated geometries of heterocyclic compounds with the experimental data [17]. The optimised geometries were used for single point energy calculation using CAM-B3LYP/6-311+G(d, p) level of theory. The solvent effects were evaluated using the polarised continuum model [18] with the default parameters for water.

The  $\text{pK}_a$  values were calculated by means of isodesmic reactions method. We considered the following isodesmic reaction:



where B is kanamycin A molecule.

The isodesmic reaction Gibbs energy in an aqueous solution was calculated using the following equation:

$$\Delta_r G_s = \sum_{\text{products}} G_s - \sum_{\text{reactants}} G_s.$$

Further, it can be proved that

$$\text{pK}_a(\text{B}) = \text{pK}_a(\text{ethanolamine}) + \frac{\Delta_r G_s}{RT} \frac{1}{\ln 10},$$

where  $\text{pK}_a(\text{ethanolamine})$  is equal 9.5 [19].

Our previous studies have showed that this computational method gave the calculated  $\text{pK}_a$  values for heterocyclic compounds which were consistent with the experimental data [20]. Obviously, the KAN A molecule and the corresponding protonated structures has many different conformations. The data below refer to the most stable ones.

*Binding energy of KAN dimer and KAN – CAS complex.* By virtue of the fact that complex composition corresponds to one mole of KAN per two CAS glucose mole-links we used cellobiose unit as a polymer chain fragment. The semi-empirical GFN-xTB method [21] has been used for the conformational search to obtain the initial structures for global minimum searching. The resulting structures were ranked by energy, and the geometry of the ten lowest energy structures have been optimised using PBEh-3c/def2-mSVP method [22], which is computationally cheap and shows good performance for non-covalent interaction energies in complexes. The most stable structures were then optimised on the wB97XD/6-31G(d) level of theory.

For both dimer and complex structures basis set superposition error (BSSE) was estimated and subtracted from energies of these structures. All the calculations have been carried out for isolated molecules (gas phase).

<sup>1</sup>The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) [Electronic resource]. URL: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/> (data of access: 20.06.2019).

The binding energy of KAN dimer and KAN – CAS complex has been calculated using the following equations:

$$\Delta E_d = E_d - 2E_m,$$

$$\Delta E_c = E_c - E_m - E_{CAS},$$

where  $E_d$ ,  $E_m$ ,  $E_c$ ,  $E_{CAS}$  are the total energies of dimer, monomer, complex and CAS fragment respectively.

## Results and discussion

Na-CAS and KAN aqueous solutions mixing results in the formation of insoluble hydrophobic product due to the co-operative interaction between functional groups of polyelectrolyte chain and AB molecules. The terms «complex of an antibiotic with a polymer» or «polymeric salt of an antibiotic» are used in literature to refer to similar substances [18].

Depending on the components solutions concentrations, the complex dispersion can be obtained as either a sol ( $c < 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>) or suspension ( $c > 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>), the optical densities of which are proportional to the size and concentration of the complex particles.

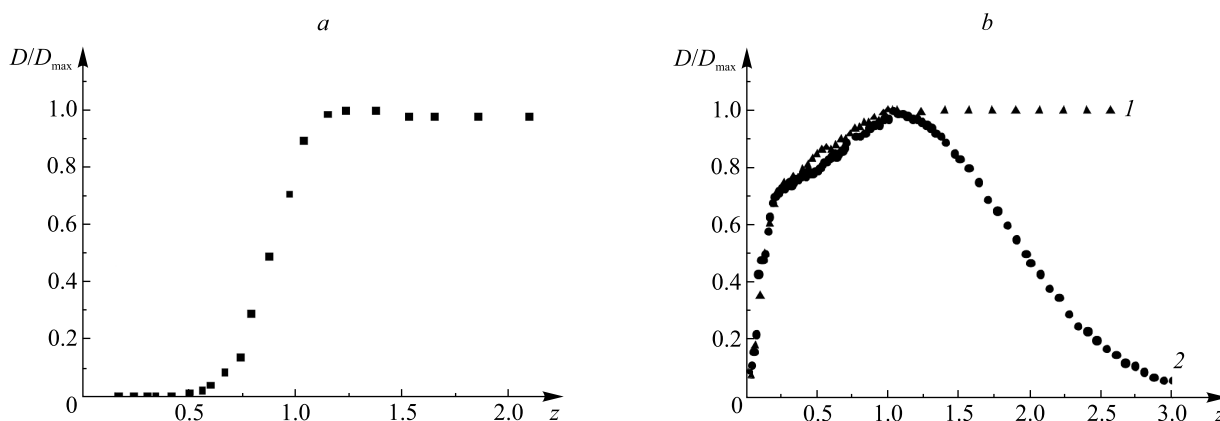
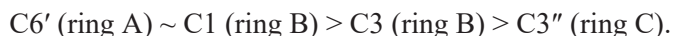


Fig. 2. Colloid titration curves: *a* – for Na-CAS solution by KAN solution; *b* – for KAN solution by H<sub>2</sub>O after complex formation (1) and by KAN solution (2) at pH 6.0.  
 $z = [\text{Na-CAS}] : [\text{KAN}]$

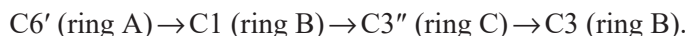
As follows from fig. 2, the composition of the complex corresponds to  $[\text{Na-CAS}] : [\text{KAN}] = 2.4 : 1.0$  and  $[\text{Na-CAS}] : [\text{KAN}] = 2.0 : 1.0$  at direct and inverse titration respectively.

There are four possible protonation sites in the KAN molecule (nitrogen atoms of four amino groups). The protonation of AB molecules affects their conformation and interaction with target biomolecules. For this reason, data on the thermodynamics of aminoglycoside protonation together with exact assignment of the protonation sites are necessary for the interpretation of their activity. According to the data [23] the step-wise protonation constants  $pK_a$  of KAN are 9.16 (C6' (ring A)), 8.27 (C1 (ring B)), 7.52 (C3'' (ring C)) and 6.28 (C3 (ring B)). In this work, we performed a quantum-chemical study of the relative stability of the protonated forms of KAN in aqueous solution to determine the preferred protonation sites. Figure 3 represents the optimised structures of four KAN A ions with different protonated amino groups.

Table 1 lists the relative (the smallest value has been taken as zero) Gibbs free energies of the ions. The results of quantum chemical calculations show that the stability of protonated forms of KAN A decreases as follows



The results obtained agree with the experimental data [23] on the protonation sequence of the amino groups of KAN A molecule in aqueous solution:



The  $pK_a$  values of the deprotonation for each amino group of KAN A ions were calculated and compared with experimental data [23] (table 2). The calculation results agree with experimental data.



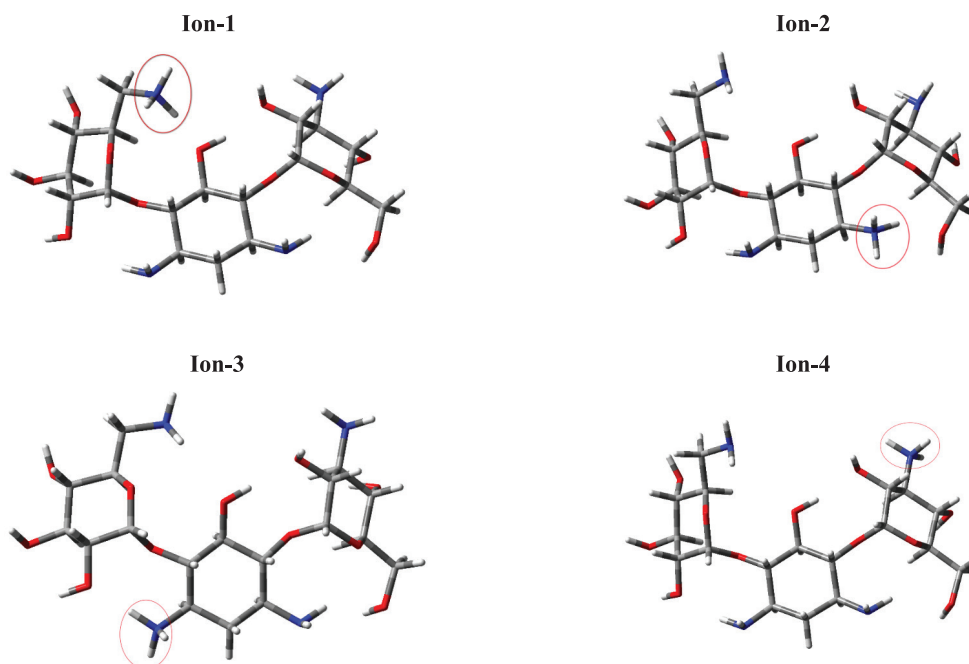


Fig. 3. Optimised structures for KAN A ions with different protonated amino group: ion-1 – C6' (ring A); ion-2 – C1 (ring B); ion-3 – C3 (ring B); ion-4 – C3'' (ring C)

Table 1

Calculated the relative Gibbs free energies of KAN A ions with different protonated amino groups

Ion	Site of protonation (ring and number of carbon atom)	$\Delta G$ , kJ/mol
Ion-1	A, C6'	2.13
Ion-2	B, C1	0.00
Ion-3	B, C3	8.57
Ion-4	C, C3''	16.47

Table 2

Calculated and experimentally determined  $pK_a$  value of KAN A

Site of protonation (ring and number of carbon atom)	CAM-B3LYP/6-31G(d)/6-311+G(d, p)	Experimental data
A, C6'	9.61	9.16
B, C1	9.99	–
B, C3	8.48	–
C, C3''	7.10	–

Thus, the preferred protonation sites of KAN in aqueous solution were determined: amino groups at the C6' (ring A) and C1 (ring B). Further, this will be taken into account when calculating the structure of the Na-CAS – KAN complex.

Gradual protonation of KAN base caused by adding calculated amounts of hydrochloric acid to KAN aqueous solution followed by the rearrangement of AB hydrogen bonds system. Table 3 shows that there is a tendency to shift bands in FTIR spectra of KAN solutions with different concentrations of HCl but to a certain limit. The position of the bands ceases to change after the tetra protonated KAN is formed. For example, OH group of one of the terminal ring involved in the hydrogen bond with NH<sub>2</sub> group is responsible according

to [9] for the peak at  $3250\text{ cm}^{-1}$  in a dimer, that essentially corresponds to the monomer peak at  $3338\text{ cm}^{-1}$ . In our case there was  $3258.9\text{ cm}^{-1}$  peak in the initial solution. After the protonation of all  $\text{NH}_2$  group it places at  $3100.0\text{ cm}^{-1}$ .

Table 3

**Bands position in FTIR spectra for 5 wt. % KAN base aqueous solutions with different amounts of HCl for amino groups protonation**

Sample	Bands position, $\text{cm}^{-1}$				
KAN acid sulphate dry powder	3142.1	1614.7	1521.1	1022.6	–
Aqueous solution of KAN base without HCl	3258.9	1634.8	1531.1	1057.6	–
Aqueous solution of KAN base with HCl equivalent for 2 amino groups	3171.0	1624.9	1523.3	1023.6	–
Aqueous solution of KAN base with HCl equivalent for 3 amino groups	3170.0	1613.6	1509.9	1023.3	863.7
Aqueous solution of KAN base with HCl equivalent for 4 amino groups	3100.0	1609.6	1506.5	1022.0	861.5
Aqueous solution of KAN base with HCl equivalent for 6 amino groups	3100.0	1609.1	1505.9	1022.7	860.6
0.1 mol/L HCl (pH 1.0)	3100.0	1605.7	1505.1	1040.1	858.7

Simultaneously, the increasing of Na-CAS mole-links per KAN mole takes place as shown in fig. 4. It demonstrates that the more the acidity of the medium, the more colloidal titration curves shift to the right along the abscissa axis. This means that  $\text{NH}_2$  group protonation causes an increase in the amount of Na-CAS mole-links connected with KAN mole.

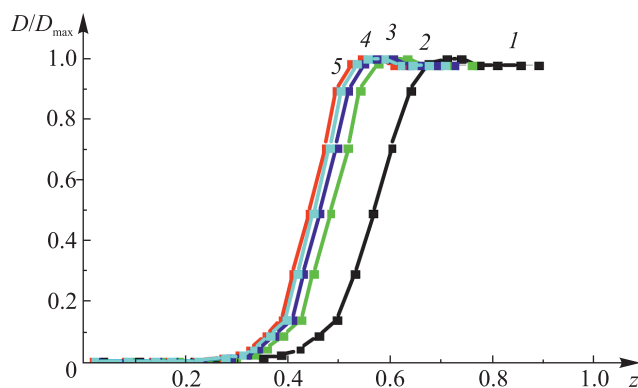


Fig. 4. Colloid titration curves of Na-CAS aqueous solution by the KAN base solutions (I) with different amount of HCl added for the protonation of 1, 2, 3 and 4 amino groups respectively 2, 3, 4 and 5.  

$$z = [\text{Na-CAS}] : ([\text{KAN}] + [\text{Na-CAS}])$$

Turning back to fig. 2, one can see that the composition of the complex in the medium of acetate buffer (pH 6.0) corresponds to a molar ratio of  $[\text{KAN}] : [\text{Na-CAS}] = 1.0 : 2.4$  at direct titration. Figure 2, a, shows that adding of AB excess leads to a slight decrease in turbidity due to the hydrophilisation of the complex particles via binding of the extra amount of ionogenic KAN molecules, that are relatively small in size compared to polymer macromolecules. In the case of inverse titration, the curve maximum corresponds to a ratio  $\text{KAN} : \text{Na-CAS} = 1.0 : 2.0$  with the observed decrease in optical density following by the addition of polymer solution to the resulting dispersion of the complex particles. In this case, the system becomes transparent, which can be attributed to the transition of the complex into the dissolved state due to hydrophilisation asso-

ciated with the decrease in the number of contacts of the Na-CAS sulphate groups with the protonated KAN amino groups. The decrease in turbidity in such a circumstance is not caused by dilution, since, as follows from fig. 2, *b* (curve 1), when diluted with water, the optical density of the system does not change.

Table 4 data confirms that the decrease in turbidity is caused by the complex dissolution, rather than by its degradation. As can be seen from table 4 the size of the complex particles in hydrosol exceeds that of the particles in a solution of polymer itself with a concentration corresponding to its partial concentration in hydrosol. The excess amount of the polymer followed by the growth of particles size. At the same time, the size of the particles in the solutions of individual polymer falls down with a concentration that is typical for poly-electrolyte solutions behaviour. Attention is drawn to the fact that, when the [Na-CAS] : [KAN] molar ratio of 3.0 : 1.0 is achieved, the size of the complex particles practically stops changing, due to the saturation of the protonated amino groups, that are capable of interacting with the polymer. Figure 5 illustrates the particle size distribution for all these cases.

Table 4

**Average hydrodynamic diameter of the Na-CAS – KAN complex particles in hydrosols and Na-CAS supramolecular structures in aqueous solution estimated via laser diffraction method**

Na-CAS : KAN molar ratio	Average hydrodynamic diameter of the particles, nm	
	Hydrosol of Na-CAS – KAN complex	Na-CAS solution with partial concentration
1.0 : 1.0	350	250
2.0 : 1.0	380	250
3.0 : 1.0	395	235
4.0 : 1.0	390	230

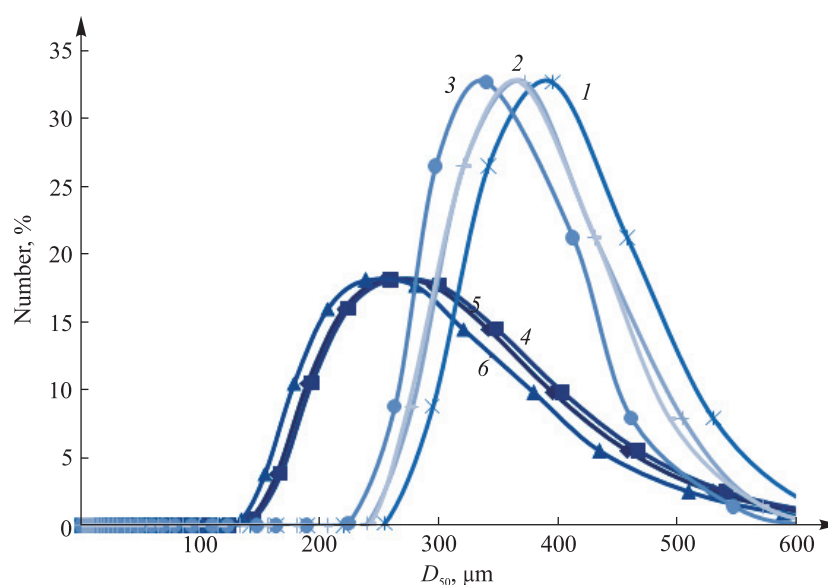


Fig. 5. Differential curves of particles hydrodynamic size distribution estimated via laser diffraction technique for hydrosols of Na-CAS – KAN complexes for different amount of Na-CAS moles per KAN mole: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3 and for aqueous solutions of Na-CAS with corresponding partial concentration 4, 5, 6 respectively

Determination of Na-CAS – KAN complexes particle size in the dispersions, obtained through the blending of solutions with different concentrations, revealed that the higher the concentration of the solutions, the larger the particles size. For instance, with an increase in the concentration of the polymer solution from 0.02 to 0.16 mol/dm<sup>3</sup>, the particle size increases from 20 to 45 μm. At the same time, direct titration produces lar-

ger particles than the inverse titration, since the amino groups of the same AB molecule can, in the first case, interact with the sulphate groups belonging to different Na-CAS macromolecules, stitching them together. In the second case, the number of contacts of these complementary groups decreases. Indeed, with the reverse method of components solutions blending, the average particle size in the Na-CAS – KAN suspensions only reached 0.5  $\mu\text{m}$ . As follows from fig. 6, *a*, the kinetics of particle growth also depends on the method of the components solutions mixing. With the inverse method, particles of a finite size are formed immediately, whereas with the direct method, it takes at least 15 min to achieve a sizable growth. Figure 6, *b*, illustrates the distribution of the particles for Na-CAS – KAN complexes.

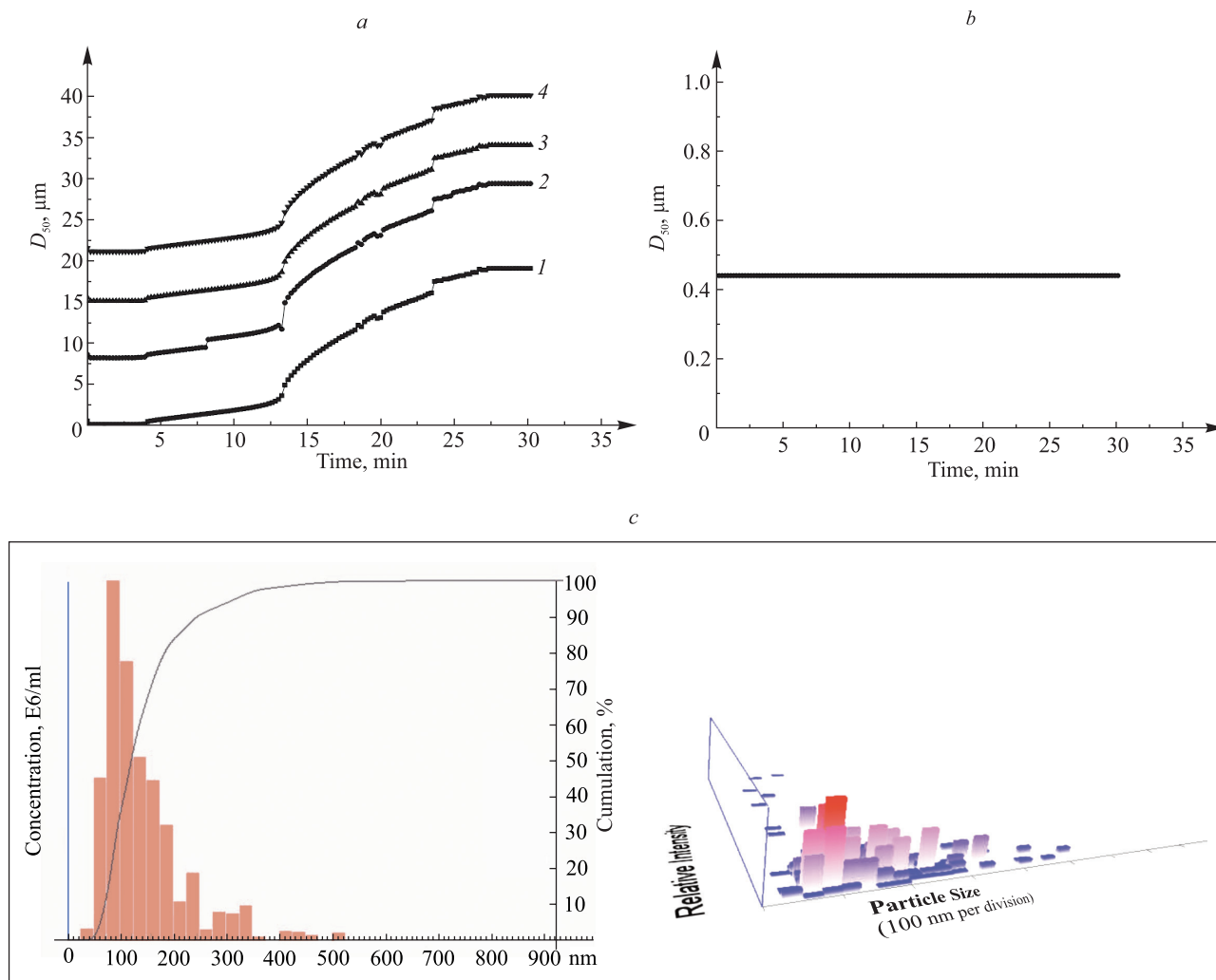


Fig. 6. Distribution of the particles for Na-CAS – KAN complexes:  
*a* – kinetic curves of the particles size growth for Na-CAS – KAN suspensions under direct titration at the concentration of Na-CAS solutions 0.02 mol/dm<sup>3</sup> (1), 0.04 mol/dm<sup>3</sup> (2), 0.08 mol/dm<sup>3</sup> (3), 0.16 mol/dm<sup>3</sup> (4);  
*b* – inverse titration curve; *c* – histogram of particle size distribution for hydrosol of Na-CAS – KAN complex (b) obtained by the analysis nanoparticles motion trajectory respectively

Non-identical composition of the complex particles in the dependence of mixing order was confirmed by the agar diffusion test. It was held to determine the percentage of the bacteriologically active AB form in a complex and showed (table 5) that an inverse order of the components mixing results in almost 10 wt. % higher KAN content in the complex than a direct one. The elemental chemical analysis confirmed this result.

The visualisation of Na-CAS – KAN complex particles was carried out by the SEM technique (fig. 7). The evidence presented suggests that, after removing of the dispersion medium, the complex particles tend to form spherical aggregates with sizes ranging from 2 to 8  $\mu\text{m}$  for the direct mixing order, and less than 1  $\mu\text{m}$  for the inverse one. This morphological picture is similar to that one for Na-CAS film that we published earlier [12].

Table 5

The content of the bacteriologically active AB form  
in Na-CAS – KAN complexes determined with the bioassay  
technique on agar plates and chemical analysis

Complex preparation method	KAN content, wt. %	
	Bioassay technique	Chemical analysis
Direct	43,8 ± 0,9	47,6 ± 0,1
Inverse	52,3 ± 0,5	49,2 ± 0,1

Table 6

Bands position in FTIR spectra for  
individual components and their complex

Composition	Band position, cm <sup>-1</sup>				
KAN	3150	1618	1529	–	–
Na-CAS	3440	1637	–	1225	799
Complex Na-CAS – KAN	3380	1631	1536	1220	798

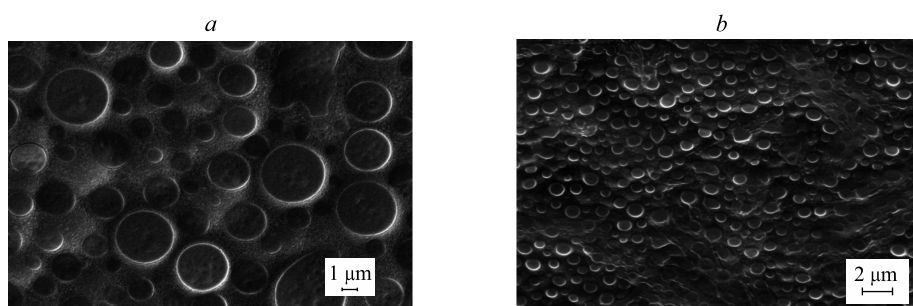


Fig. 7. SEM photos of the Na-CAS – KAN complex particles  
in the case of direct (a) and inverse (b) order of the  
components solutions mixing

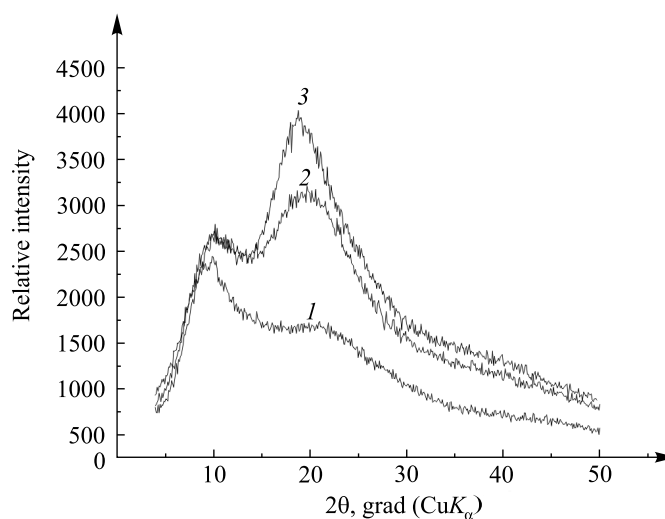


Fig. 8. XRD curves of Na-CAS (1);  
Na-CAS – KAN complex (2); KAN (3)

Initial salt form of KAN destroys as a result of complex formation and AB becomes connected strongly with polymer in the insoluble complex. The complexation is accompanied by the changing in the individual components' bands position in FTIR spectra. As follows from table 6, significant changes take place in the field of hydrogen bonds. According to fig. 8, the structural features of KAN preserves in the complex (curves 2 and 3). To imagine the structure of the complex quantum chemical calculations have been done. Computational studies on KAN are rarer still [9]. Molecular dynamics and docking studies were performed for aminoglycoside monomers and RNA [24; 25], using standard force fields and scoring functions. Apparently only in two cases electronic structure theory methods were applied to KAN: one of them again in the context of KAN binding to RNA, the other one for the isolated monomer in the gas phase [26]. Both studies, however, only employed HF calculations with small basis sets. Theoretical studies on KAN A complexion with cellulose derivative appear to be non-existent. In this work, we performed a quantum-chemical study of the structure and binding energy of the KAN dimer and the Na-CAS – KAN complex. The structures of the lowest energy conformations of the KAN A dimer and the Na-CAS – KAN complex are shown on fig. 9 and 10. The calculated BSSE corrected binding energies of KAN A dimer and KAN – CAS complex are  $-199$  and  $-299$  kJ/mol respectively. This shows that complex formation is an energetically preferable process compared to dimerisation. Figure 10 shows that in KAN-CAS complex KAN molecule is protonated on amino groups at C6' (ring A) and C1 (ring B). This is consistent with the results of our calculation of  $pK_a$  value of KAN A [24], showing that amino group at C6' (ring A) is the most basic.

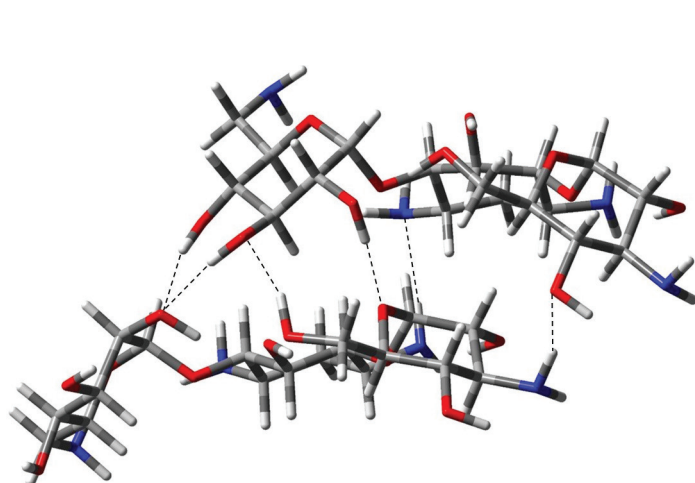


Fig. 9. The structure of the lowest energy conformation of KAN A dimer obtained as a result of conformational search with subsequent geometry optimisation at wB97XD/6-31G(d) level

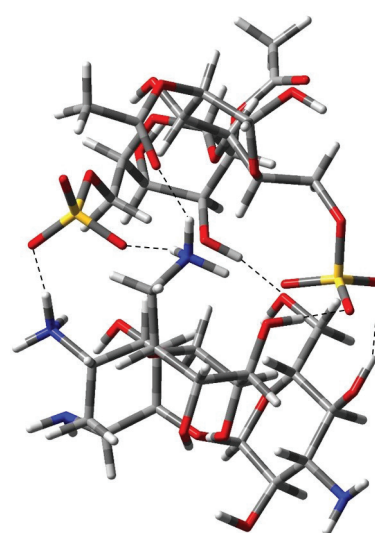


Fig. 10. The structure of the lowest energy conformation of Na-CAS – KAN obtained as a result of conformational search with subsequent geometry optimisation at wB97XD/6-31G(d) level

The involving of polymer and drug functional groups into different kinds of interaction influences on the properties of their complex as opposed to the initial components.

Figure 11 demonstrates DSC, DTG and TG curves for KAN, Na-CAS and their complex in the temperature range up to  $400$  °C. As can be seen, KAN shows three endothermic peaks. The first broad one corresponds to the water loss, the rest ones can be due to decomposition phenomena [27]. Several peaks appear on the Na-CAS DSC curve: the first endothermic one at  $71$  °C corresponds to the evaporation of water molecules. Exothermic processes occurring at the temperature  $189$ ;  $203$  and  $216$  °C can be caused, most probably, due to the removal of the sulfuric acid, formed as a result of interaction between two closely located sulphate groups and their hydration [12]. Endothermic peak at  $253.1$  °C very likely corresponds to the thermal destruction of sulphate groups meanwhile it shifts to  $238.2$  °C at the DSC curve for complex because of these groups participation in the ionic interaction with AB. The shift of  $216.0$  °C peak to  $228.5$  °C has the same reason. The appearance of  $283.4$  °C peak in the DSC profile for the complex provided it's absence for the components confirms their interaction as well. DTG curve for complex has a peak of maximum decomposition rate at  $228.5$  °C in the comparison with  $216.0$  °C peak for Na-CAS and  $256.4$  °C – for KAN.

Taking into account the complex formation between Na-CAS and KAN, the preservation of AB activity has become the subject of the study. Herein, we propose and detail a simple drug delivery design approach,

exploiting the complexation and adsorption of the complex on the AC, to achieve a sustained and complete release of KAN from GIT to blood. Na-CAS – KAN complexes themselves and immobilised on the AC were tested on the archival strain of *M. tuberculosis*. As a result, it was established that the KAN complex exhibits twice as many activities of the standard (injection) KAN form (with a minimum inhibiting concentration of  $30 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ), while the active substance concentration was only  $15 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  (table 7). Figure 12 demonstrates the visual similar effect of tableted form of Na-CAS – KAN complex immobilised on the AC and injection form on the bacterial growth.

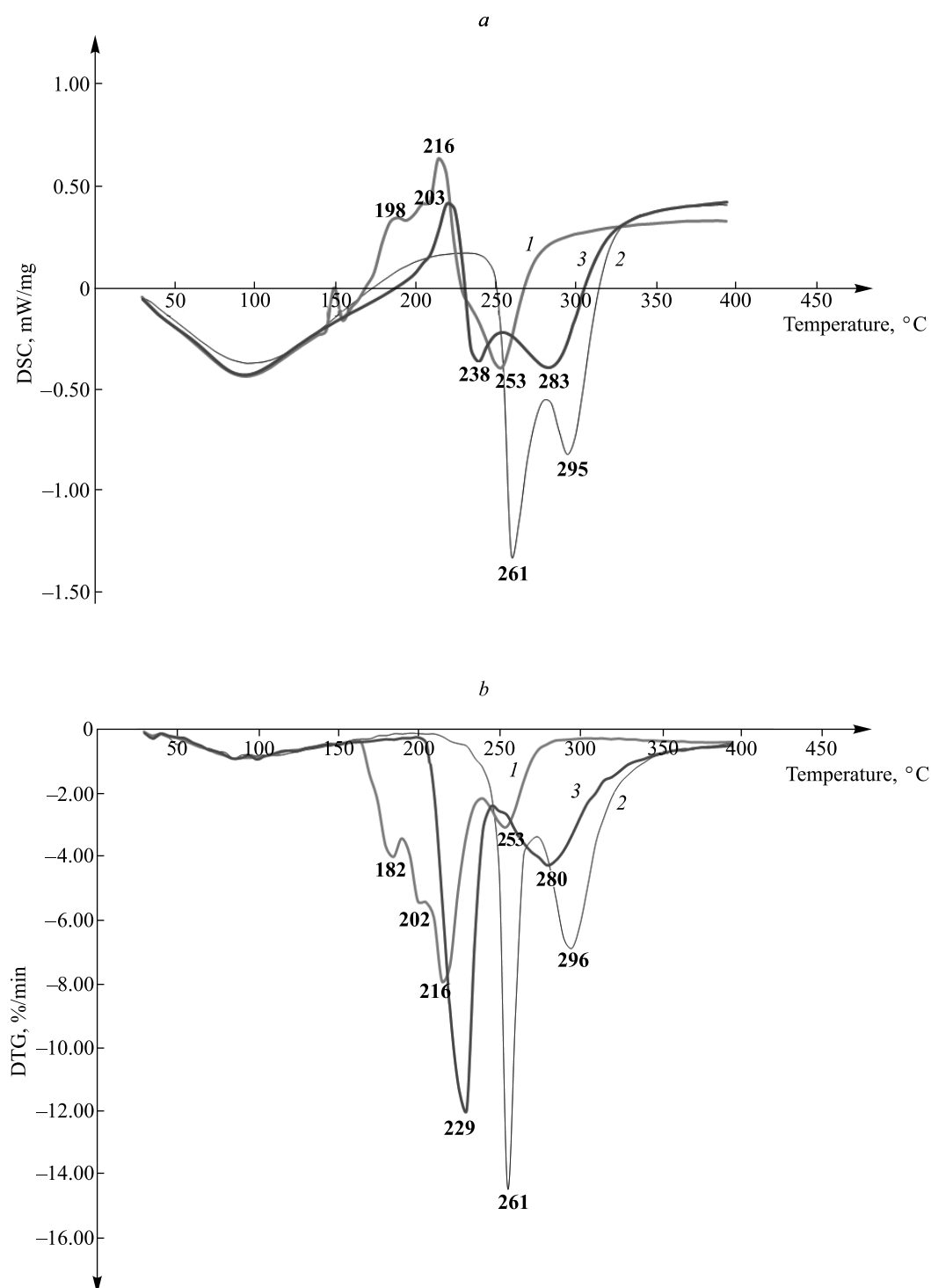


Fig. 11. DSC (a) and DTG (b) curves for Na-CAS (1), KAN (2), Na-CAS – KAN complex (3)

Table 7

**Estimation of the minimum active dose of KAN in a complex  
 in the comparison with an injection by the method of absolute  
 concentrations on a solid nutrient medium of Löwenstein – Jensen *in vitro***

Antibiotic concentration per 1 cm <sup>3</sup> of nutrient medium, µg/cm <sup>3</sup>	Standard KAN injection form	KAN in a complex with Na-CAS
60	No growth	No growth
30	»	»
15	Moderate growth	»

It should be stressed that there is a fresh opinion [28] on the AC may prevent negative effects of AB on the microbiome. AC could solve this problem by allowing antibiotics to kill pathogenic microbes while sparing those that are important to gut health. It does not impact on the amount of drug entering the bloodstream. But it releases slowly the absorbed drug at the large intestine.

An *in vivo* study of the effectiveness of the combined dosage form of an AB and AC showed that the concentration of the antibiotic entering the blood from the tablet dosage form corresponds to its concentration entering the blood from the injection form (fig. 13). Figure 13 confirms almost equal bioavailability of injection and new dosage form of KAN. One can see that an adequate plasma level of KAN is achieved in both cases, when using a similar dose orally or intramuscularly. So, Na-CAS – KAN complex immobilised on the AC is a good carrier for KAN delivery. The concentration of KAN in the blood was determined by agar diffusion test with respect to *Bacillus subtilis*. A distinctive feature of the tablet form is the prolongation of action.



Fig. 12. Bacteriological research of Na-CAS – KAN complex immobilised on the AC *in vitro*: **1** – inhibition of bacterial growth by the injection form of KAN; **2** – suppression of bacterial growth by the AC tablet form of Na-CAS – KAN complex; **3** – bacterial growth in the absence of an AB

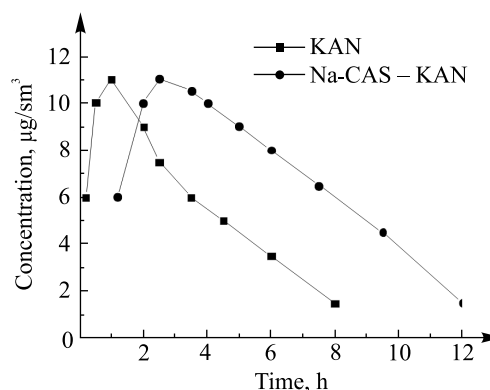


Fig. 13. Kinetics of KAN release into volunteer's blood *in vivo* from injection KAN dosage form and Na-CAS – KAN complex immobilised on AC oral dosage form

The present study enables us to suggest the explanation for the role of polymer in the creation of bioactive oral dosage form of KAN. Oral usage drugs, before they enter the bloodstream and target the bacterial RNA, must penetrate the numerous biological membranes of epithelial and endothelial cells of the GIT and then the bacterial membranes [29]. Molecular properties that are important for the penetration include molecular weight, size, conformation, degree of ionisation, polar surface area, non-polar surface area, lipophilicity and number of H-bonding acceptors and donors [30].

It is a matter of general experience that hydrophilic ionised drugs transport across biological membranes is poor. They have low oral bioavailability. For KAN it is reported about the increase of permeability by the ion-pair transport. But this concept still not extensively used because of the difficult search for specific lipophilic counter ions with a convenient physiological compatibility. It has been shown that at a physiological pH 7.4, KAN molecules are dimerised [8].

Dimerisation provides the formation of hydrogen bonds between hydroxyl groups of AB molecules. In this case, the amino groups of AB in the dimer remain free, which does not allow such an ionised aggregate to



penetrate through the lipid membranes (see fig. 9 and 10). Thus, the ionised AB dimer cannot penetrate through the phospholipid bilayer of the membranes on the one hand, and, on the other hand, it does not have enough free hydroxyl groups for binding with the transporter protein molecule, which could ensure AB transfer by the mechanism of active diffusion through transmembrane protein channels with its subsequent release into the bloodstream from the opposite side of the membrane [31]. Complexation of KAN with Na-CAS increases the lipophilicity of the drug that can change its behaviour in GIT.

In view of the importance of polar and non-polar area distribution on the surface of the drugs influence on their GI absorption, the molecular electrostatic potential (MEP) surfaces were calculated using the B3LYP/6-31G(d, p) basis set [32]. Figures 14–17 illustrate the distribution of the electrostatic potential (EP) values at the surface for KAN monomer, dimer, CAS (cellobiose fragment) and their complex. They are shown by different colours. EP increases in the order red < orange < yellow < green < blue. The negative regions of MEP, which are related to the ability to interact with electrophilic reagents, are seen as red and yellow colours, the positive regions that are related to the ability to interact with nucleophilic reagents, are seen as blue colour.

As can be seen from the diagram (see fig. 14), the regions with the largest negative charge are located near to the lone electron pairs of the nitrogen atoms of the amino groups. And oppositely the regions with the largest positive charge are located near to the hydrogens of hydroxyl groups.

There is no principle changing of MEP diagram in the case of KAN A dimer (see fig. 15) but it has more extended regions of intermediary potential.

As can be seen from fig. 17, there are two wide areas of the negative EP that looks like an entirely red blob, and the positive EP area as an entirely blue colour blob on the complex KAN – CAS surface. This means a great electronegativity difference and indicates the presence of ionic bonds in the complex along with hydrogen bonds. It may be assumed that this specific localisation of the surface EP will enhance the transporter-dependent permeability of KAN complexed with Na-CAS. Taking into account that in the Na-CAS – KAN complex positively charged  $\text{—NH}_3^+$  groups of AB molecule are associated with negatively charged  $\text{—SO}_4^{2-}$  groups of polymer (see fig. 10) one can conclude that at the periphery of the complex the number of charged  $\text{—NH}_3^+$  groups decreases compared to the KAN dimer or ion pairs of the KAN cation with the sulphate anion. Thus, the binding of KAN molecules to the complex with Na-CAS makes the surface of the KAN molecules less polar to allow their transport through GIT membranes.

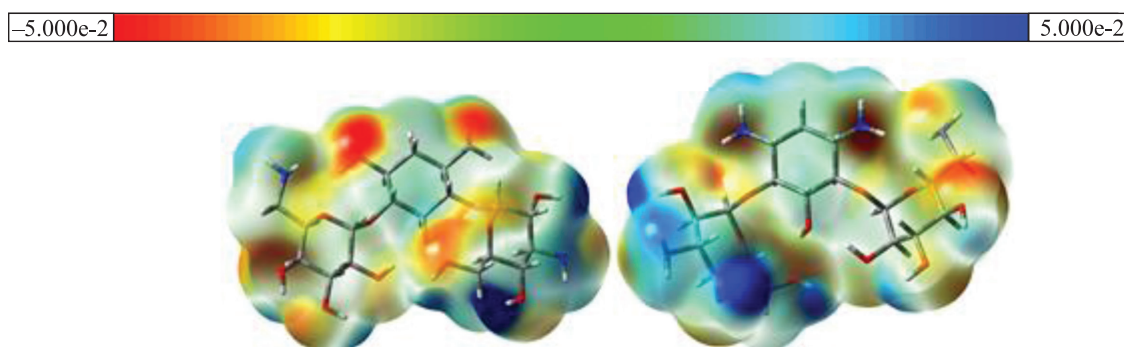


Fig. 14. MEP mapped on a SCF density of KAN monomer

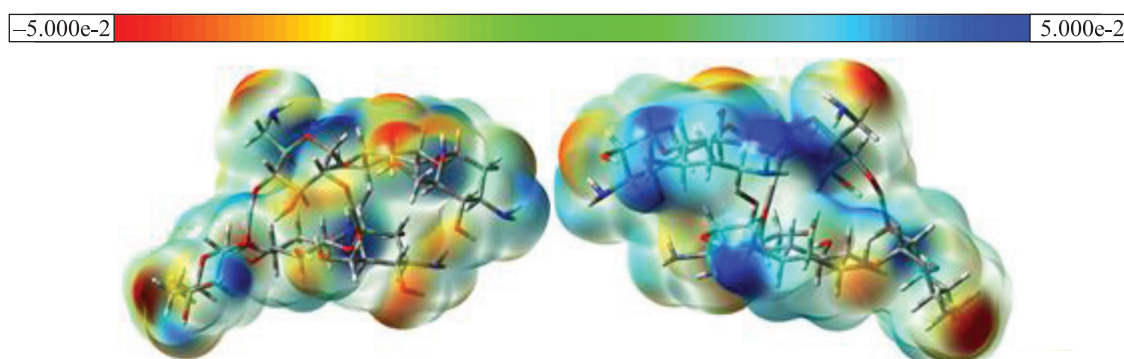


Fig. 15. MEP mapped on a SCF density of KAN A dimer

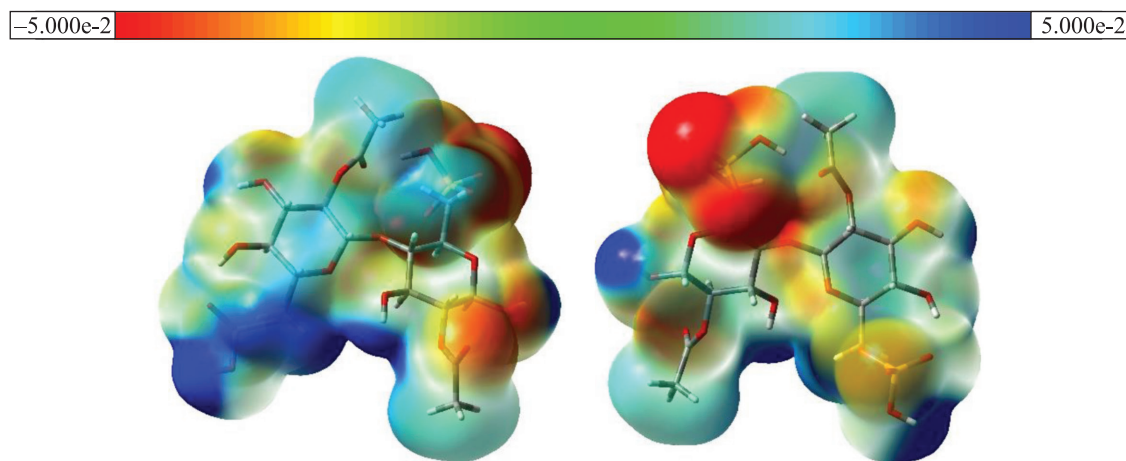


Fig. 16. MEP mapped on a SCF density of CAS (cellobiose fragment)

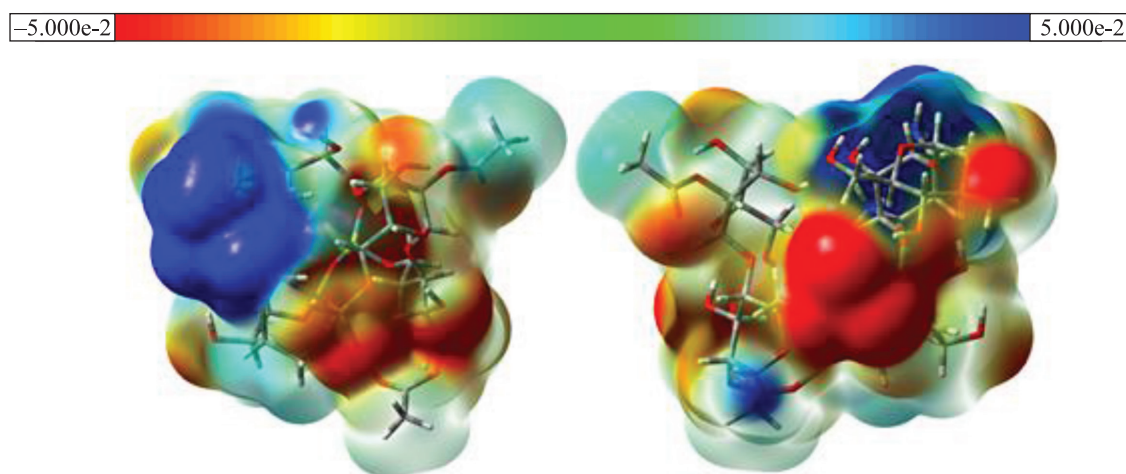


Fig. 17. MEP mapped on an SCF density of complex KAN – CAS

Further investigation will be necessary for the clarification of drug GIT absorption mechanism. For now, we have only the experimental results of the efficacy of ionic drug combination with the electrostatically complementary polyelectrolyte.

### Conclusion

Aminoglycoside antituberculosis AB KAN has been shown to complex with Na-CAS. The composition of resulting hydrophobic product that is generated at pH 6.0 and 7.4 corresponds to molar ratio Na-CAS : KAN that is close to 1.0 : 1.0. Acidification of the solvent leading to the protonation of amino groups increases the amount of Na-CAS mole-links per mole of KAN in the complex till 2.9. The mixing order and the concentration of the components solutions allows to adjust particle size and distribution. Quantum-chemical calculations of the binding energies of KAN – CAS complex and KAN dimer shows that complex formation is an energetically preferable process compared to dimerisation. As a result of the complexation, the rearrangement of intra- and intermolecular bonds both in AB dimer and Na-CAS cellobiose unit takes place. According to the spectroscopic and thermal analysis data, ionised  $\text{NH}_2$  groups, which impede the penetration of AB through the membranes of the epithelial layer, are connected in the complex with sulphate groups by ionic electrostatic interaction along with hydrogen bonds. Additionally, the great electronegativity difference over the complex surface may cause its special interaction with lipid membrane of the GIT walls, making it slightly loose. The hydroxyl groups released from intermolecular hydrogen bonds are able to bind to membrane proteins, which ensures the transport of AB through the membrane with its subsequent release into the bloodstream from the opposite side of the membrane. Both the hydroxyl and amino functional groups are involved in membrane interaction with the hydroxyl groups being deeper inserted into the membranes. After the disintegration of the complex, the carrier proteins ensure the transfer of AB monomer through the membrane protein channels.

A further mechanism of action of KAN is associated with irreversible inhibition of protein synthesis at the level of ribosomes in microorganisms sensitive to them. The monomeric form of AB is required for binding to the 16S site of rRNA. Using of the Na-CAS – KAN complex ensures the delivery of the monomer to the bloodstream, while when using the injection form, bacterium is directly attacked by the KAN dimer, with required preliminary destruction before ribosome attack. It is not yet clear as to what role the absolute configuration of KAN plays apart in this codon – anticodon interaction.

Unquestionably, the mechanism of increasing the activity of the complexes, as compared to individual antibiotics in injections, requires further research. But the results obtained allow us to recommend the polymer salt of KAN with Na-CAS as a new pharmaceutical form for oral administration to the clinical trials with the aim of current injection form replacement.

## References

1. Global tuberculosis report 2018 [Internet]. Geneva: World Health Organization; 2018 [cited 2020 May 15]. 277 p. Available from: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/274453/9789241565646-eng.pdf>.
2. Hoppentocht M, Hagedoorn P, Frijlink HW, de Boer AH. Developments and strategies for inhaled antibiotic drugs in tuberculosis therapy: a critical evaluation. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2014;86(1):23–30. DOI: 10.1016/j.ejpb.2013.10.019.
3. Pignatello R, Leonardi A, Petronio GP. Preparation and microbiological evaluation of amphiphilic kanamycin-lipoamino acid ion-pairs. *Antibiotics*. 2014;3(2):216–232. DOI: 10.3390/antibiotics3020216.
4. Tarabukina EB, Solovskii MV, Pautov VD, Amirova AI, Zakharova NV, Smirnova MY, et al. Physicochemical, molecular, and biological properties of complexes formed between aminoglycoside antibiotics and some anionic copolymers of acrylic series. Part II. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. 2015;30(6):571–583. DOI: 10.1177/0883911515592258.
5. Stebbins ND, Ouimet MA, Uhrich KE. Antibiotic-containing polymers for localized, sustained drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2014;78:77–87. DOI: 10.1016/j.addr.2014.04.006.
6. Mashkovskii MD. *Lekarstvennye sredstva* [Drug substances (medicinal remedies)]. 13<sup>rd</sup> edition. Khar'kov: Torsing; 1997. 2 volumes. Russian.
7. Francois B, Rupert RJM, Murray JB, Fareed Aboul-ela, Masquida B, Vicens Q, et al. Crystal structures of complexes between aminoglycosides and decoding A site oligonucleotides: role of the number of rings and positive charges in the specific binding leading to miscoding. *Nucleic Acids Research*. 2005;33(17):5677–5690. DOI: 10.1093/nar/gki862.
8. Dieterich JM, Gerstel U, Schroder J-M, Hartke B. Aggregation of kanamycin A: dimer formation with physiological cations. *Journal of Molecular Modeling*. 2011;17:3195–3207. DOI: 10.1007/s00894-011-0983-x.
9. Michael K, Wang H, Tor Y. Enhanced RNA binding of dimerized aminoglycosides. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 1999;7(7):1361–1371. DOI: 10.1016/S0968-0896(99)00071-1.
10. Kopaczynska M, Lauer M, Schulz A, Wang T, Schaefer A, Fuhrhop J-H. Aminoglycoside antibiotics aggregate to form starch-like fibers on negatively charged surfaces and on phage  $\lambda$ -DNA. *Langmuir*. 2004;20(21):9270–9275. DOI: 10.1021/la049207m.
11. Greenwood D. *Antimicrobial drugs: chronicle of a twentieth century medical triumph*. Oxford: Oxford University Press; 2008. 429 p.
12. Grinshpan DD, Savitskaya TA, Tsygankova NG, Makarevich SE, Tretsiakova SM, Nevar TN. Cellulose acetate sulfate as lyotropic liquid crystalline polyelectrolyte: synthesis, properties, and application. *International Journal of Polymer Science*. 2010;2010:831658. DOI: <https://doi.org/10.1155/2010/831658>.
13. French AD. Glucose, not cellobiose, is the repeating unit of cellulose and why that is important. *Cellulose*. 2017;24(11):4605–4609. DOI: 10.1007/s10570-017-1450-3.
14. Mikkelsen LH. Applications and limitations of the colloid titration method for measuring activated sludge surface charges. *Water Research*. 2003;37(10):2458–2466. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00021-6.
15. World Health Organization. Laboratory services in tuberculosis control. Part III. Culture [Internet]. Geneva: World Health Organization; 1998 [cited 2020 May 15]. 97 p. Available from: [https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/65942/WHO\\_TB\\_98.258\\_%28part3%29.pdf?sequence=3&isAllowed=y](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/65942/WHO_TB_98.258_%28part3%29.pdf?sequence=3&isAllowed=y).
16. Yanai T, Tew DP, Handy NC. A new hybrid exchange – correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*. 2004;393(1–3):51–57. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.06.011.
17. Gaponik PN, Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Matulis Vadim E, Ivashkevich OA, Quesada M, et al. Crystal structure and physical properties of the new 2d polymeric compound bis(1,5-diaminotetrazole)dichlorocopper(II). *Inorganica Chimica Acta*. 2005;358(8):2549–2557. DOI: 10.1016/j.ica.2005.03.005.
18. Cancès E, Mennucci B, Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *Journal of Chemical Physics*. 1997;107(8):3032–3041. DOI: 10.1063/1.474659.
19. Perrin DD. *Dissociation constants of organic bases in aqueous solution: supplement*. London: Butterworths; 1972. 473 p.
20. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Substituent-dependent coordination modes of 1-methyl-5-R-tetrazoles in their cupric chloride complexes. *Polyhedron*. 2019;162:100–110. DOI: 10.1016/j.poly.2019.01.009.
21. Bannwarth C, Ehlert S, Grimme S. GFN2-xTB – An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2019;15(3):1652–1671. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01176.
22. Grimme S, Brandenburg JG, Bannwarth C, Hansen A. Consistent structures and interactions by density functional theory with small atomic orbital basis sets. *Journal of Chemical Physics*. 2015;143(5):054107. DOI: 10.1063/1.4927476.
23. Fuentes-Martínez Y, Godoy-Alcántar C, Medrano F, Dikiy A, Yatsimirsky AK. Protonation of kanamycin A: detailing of thermodynamics and protonation sites assignment. *Bioorganic Chemistry*. 2010;38(4):173–180. DOI: 10.1016/j.bioorg.2010.04.003.

24. Hermann T, Westhof E. Docking of cationic antibiotics to negatively charged pockets in RNA fold. *Medicinal Chemistry*. 1999;42(7):1250–1261. DOI: 10.1021/jm981108g.
25. Moitessier N, Westhof E, Hanessian S. Docking of aminoglycosides to hydrated and flexible RNA. *Medicinal Chemistry*. 2006;49(3):1023–1033. DOI: 10.1021/jm0508437.
26. Monajjemi M, Heshmata M, Haeria HH. QM/MM model study on properties and structure of some antibiotics in gas phase: comparison of energy and NMR chemical shift. *Biochemistry (Moscow)*. 2006;71(1, supplement):S113–S122. DOI: 10.1134/S0006297906130190.
27. López-Cervantes M, Escobar-Chávez JJ, Casas-Alancaster N, Quintanar-Guerrero D, Ganem-Quintanar A. Development and characterization of a transdermal patch and an emulgel containing kanamycin intended to be used in the treatment of mycetoma caused by *Actinomyces madurae*. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. 2009;35(12):1511–1521. DOI: 10.3109/03639040903037215.
28. Gunzburg JDe, Ghoulane A, Ducher A, Chatelier ELe, Duval X, Ruppé E, et al. Protection of the human gut microbiome from antibiotics. *Journal of Infectious Diseases*. 2018;217(4):628–636. DOI: 10.1093/infdis/jix604.
29. John T, Thomas T, Abel B, Wood BR, Chalmers DK, Martin LL. How kanamycin A interacts with bacterial and mammalian mimetic membranes. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. 2017;1859(11):2242–2252. DOI: 10.1016/j.bbamem.2017.08.016.
30. Fagerholm U. Prediction of human pharmacokinetics – gastrointestinal absorption. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 2007;59(7):905–916. DOI: 10.1211/jpp.59.7.0001.
31. Stein WD. *Transport and diffusion across cell membranes*. New York: Academic Press; 1985. 704 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-664660-3.X5001-7.
32. Akman F. Prediction of chemical reactivity of cellulose and chitosan based on density functional theory. *Cellulose Chemistry and Technology*. 2017;51(3–4):253–262.

Received by editorial board 30.11.2020.

СИНТЕЗ ТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО КОНЪЮГАТА  
ЦИПРОФЛОКСАЦИНА И *in silico* ТЕСТИРОВАНИЕ ЕГО  
КАК ЛИГАНДА ЦИТОХРОМОВ P450Я. В. ФАЛЕТРОВ<sup>1),2)</sup>, Л. И. ГЛИНСКАЯ<sup>2)</sup>, М. С. ХОРЕЦКИЙ<sup>1),2)</sup>, Я. В. ПАНАДА<sup>1)</sup>,  
Н. С. ФРОЛОВА<sup>1)</sup>, В. М. ШКУМАТОВ<sup>1),2)</sup><sup>1)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Цитохромы P450 – это гемсодержащие монооксигеназы, которые катализируют реакции биосинтеза различных соединений, важных для нормального функционирования клеток, превращения лекарств и ксенобиотиков. Одни цитохромы P450 (например, CYP19 и CYP17 человека, CYP51 грибов) являются белками-мишенями ряда лекарственных соединений, другие представляют интерес для фармакологических исследований. Для создания нового флуоресцирующего ингибитора цитохромов P450 был получен азолсодержащий конъюгат ципрофлоксацина (CPF-bab-Z1). В целях оценки потенциала этого соединения в качестве лиганда для цитохромов P450 проведен высокопроизводительный виртуальный скрининг CPF-bab-Z1 и множества известных 3D-структур P450. Среди 28 структур цитохромов CYP51 наилучшая аффинность обнаружена у белка 5esh (минимальное значение энергии связывания составило –12,5 ккал/моль). Положение CPF-bab-Z1, рассчитанное в активном центре этого белка, характеризуется близостью циклопропильного (не азольного) фрагмента к гемовому железу CYP51. Полученные данные показывают перспективы исследований CPF-bab-Z1 *in vitro* с цитохромами P450.

**Ключевые слова:** P450; флуоресценция; азолы; ингибиторы; докинг; ципрофлоксацин.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке государственной программы научных исследований «Химические технологии и материалы» (задание № 2.39; № гос. регистрации 20190221).

**Образец цитирования:**

Фалетров ЯВ, Глинская ЛИ, Хорецкий МС, Панада ЯВ, Фролова НС, Шкуматов ВМ. Синтез триазолсодержащего конъюгата ципрофлоксацина и *in silico* тестирование его как лиганда цитохромов P450. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;1:21–27 (на англ.).  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-21-27>

**For citation:**

Faletrov YV, Glinskaya LI, Horetski MS, Panada JV, Frolova NS, Shkumatov VM. Synthesis of triazole-containing ciprofloxacin conjugate and its *in silico* test as a cytochrome P450 ligand. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;1:21–27.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-21-27>

**Авторы:**

**Ярослав Вячеславович Фалетров** – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории биохимии лекарственных препаратов<sup>1)</sup>, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета<sup>2)</sup>.

**Лилия Игоревна Глинская** – студентка химического факультета. Научный руководитель – В. М. Шкуматов.

**Матвей Сергеевич Хорецкий** – младший научный сотрудник лаборатории биохимии лекарственных препаратов<sup>1)</sup>, ассистент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета<sup>2)</sup>.

**Ян Владимирович Панада** – младший научный сотрудник лаборатории биохимии лекарственных препаратов.

**Нина Степановна Фролова** – научный сотрудник лаборатории биохимии лекарственных препаратов.

**Владимир Макарович Шкуматов** – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории биохимии лекарственных препаратов<sup>1)</sup>, профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета<sup>2)</sup>.

**Authors:**

**Yaroslav V. Faletrov**, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of biochemistry of drugs<sup>a</sup>, and associate professor at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry<sup>b</sup>.

[yaroslav82@tut.by](mailto:yaroslav82@tut.by)

**Liliya I. Glinskaya**, student at the faculty of chemistry.

**Matvey S. Horetski**, junior researcher at the laboratory of biochemistry of drugs<sup>a</sup>, and assistant at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry<sup>b</sup>.

**Jan V. Panada**, junior researcher at the laboratory of biochemistry of drugs.

**Nina S. Frolova**, researcher at the laboratory of biochemistry of drugs.

**Vladimir M. Shkumatov**, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (biology), full professor; chief researcher at the laboratory of biochemistry of drugs<sup>a</sup>, and professor at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry<sup>b</sup>.

## SYNTHESIS OF TRIAZOLE-CONTAINING CIPROFLOXACIN CONJUGATE AND ITS *in silico* TEST AS A CYTOCHROME P450 LIGAND

Y. V. FALETROV<sup>a,b</sup>, L. I. GLINSKAYA<sup>b</sup>, M. S. HORETSKI<sup>a,b</sup>, J. V. PANADA<sup>a</sup>,  
N. S. FROLOVA<sup>a</sup>, V. M. SHKUMATOV<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

<sup>b</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: Y. V. Faletrov (yaroslav82@tut.by)

Cytochromes P450 are heme-containing monooxygenases which catalyse biosynthesis of many compounds playing an essential role in cellular functions as well as degradation of drugs and xenobiotics. Some P450s (e. g., human CYP19 and CYP17, fungal CYP51) are valid target proteins for some drugs. The others P450s are also interesting for pharmacology-related researches. Aiming to design new fluorescent inhibitor of P450s we have synthesised the azole-bearing conjugate of ciprofloxacin (CPF-bab-Z1). To estimate potential of the compound as a ligand for CYPs we performed high-throughput virtual screening (multiple docking calculations) for CPF-bab-Z1 and multiple known 3D structures of P450s. The best affinity for CPF-bab-Z1 (the smallest value of energy of binding is equal  $-12.5$  kcal/mol) were found for protein with PDB code 5esh among 28 structures of CYP51. The calculated pose of CPF-bab-Z1 in the active site of the protein is characterised by cyclopropyl (but not azole) proximity to the heme iron of the CYP51. The data obtained demonstrate perspectives for *in vitro* investigations of CPF-bab-Z1 with P450s.

**Keywords:** P450; fluorescence; azoles; inhibitors; docking; ciprofloxacin.

**Acknowledgements.** The work was supported by governmental program of scientific researches «Chemical technologies and materials» (task No. 2.39; reg. No. 20190221).

### Introduction

Cytochromes P450 (or CYPs) are a family of heme-containing monooxygenases. CYPs catalyse versatile set of oxidative reactions resulting in biosynthesis of essential metabolites, bioconversion of drugs and other xenobiotics [1]. Some CYPs are known to be valid targets for specific drugs (e. g., human CYP17 and CYP19 [2], fungal CYP51 [3]) and a lot of others are also considered to be promising in this respect or as drugs' degrader [1]. Many synthetic medicinal inhibitors of CYPs contain an azole moiety, which is essential for formation of strong coordination N-Fe bond with iron ion from the enzymes' heme moieties. Formation of the N-Fe bond impacts on inhibition efficiency *via* enhancing of such inhibitors binding (and, thus, preventing specific substrates binding) and disabling of the iron ion binding with dioxygen (the common co-substrate for CYPs) [4]. New azole-bearing compounds with the property of a CYP inhibitor are of interest due to growth of resistance to existing azole-containing drugs [5]. On the other hand, fluorescent compounds are convenient for detection in complex biological matrices. Many of them are molecular probes to study a metabolism, distribution and protein interactions in various biological samples (proteins, cells and even multicellular organisms). To the best of our knowledge, a few fluorescent azole-bearing antifungal drug analogues were reported which both retain the anti-fungal activity of their prototypes and can stain cell structures, likely due to their hydrophobic cation moieties with a tropism to the organelles (Cy to mitochondria, diethylamino-coumarin-carboxamide to endoplasmic reticulum) [6; 7]. Thus, aiming to design new fluorescent inhibitor of CYPs we have synthesized the azole-bearing conjugate of ciprofloxacin ((7-(4-(2-(4-((1H-1,2,4-triazol-1-yl)methyl)phenylamino)-2-oxoethyl)piperazin-1-yl)-1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid), CPF-bab-Z1) due to a known ability of the anti-bacterial drug to fluoresce with blue light (excitation and emission maxima at 280 and 450 nm respectively) [8]. To estimate potential of the compound as a ligand for CYPs we have performed high-throughput virtual screening (multiple docking calculations) for the structure and multiple known 3D structures of CYPs from various organisms.

### Experimental section

Ciprofloxacin hydrochloride (CPF · HCl), bromoacetyl bromide, pyridine (Py), 4-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)aniline hydrochloride (Z1 · HCl), silica gel for chromatography (*Sigma-Aldrich*, USA), NaHCO<sub>3</sub> (*Bashkir soda company*, Russia), acetonitrile (AcN), methanol (MeOH) (*Merck*, USA) were used. Synthesis of CPF-bab-Z1 was performed according to the scheme depicted below (fig. 1).

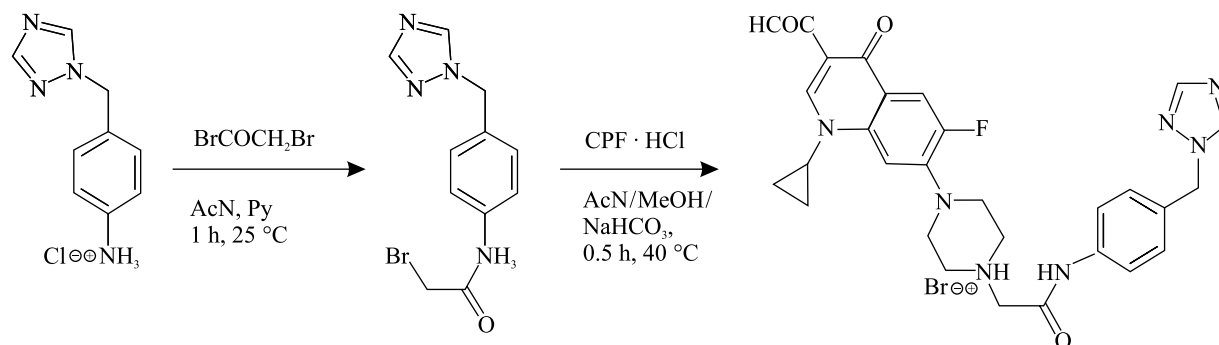


Fig. 1. A scheme of synthesis of CPF-bab-Z1

Solution of bromoacetyl bromide (1.05 eq) in acetonitrile was added dropwise to a stirred solution of Z1 · HCl (1 eq) in acetonitrile with Py (3 eq). The mixture was stirred for 1 h at room temperature ( $\sim 20$  °C) and then filtered using cotton wool and rotary evaporated giving yellowish solid. Then the residue were dissolved in MeOH : AcN (1 : 1, v : v) and mixed with NaHCO<sub>3</sub> (5 eq) and a suspension of CPF · HCl (1 eq) in MeOH. The mixture was stirred for 30 min at 40 °C until forming clear solution. Then the solution was filtered using cotton wool and evaporated giving off-white solid. The solid was dissolved in MeOH and purified by column chromatography using AcN : MeOH (1 : 1, v : v).

High performance liquid chromatography (HPLC) analysis was performed using Agilent liquid chromatograph, column Poroshell 120 EC-C18 (75 × 4.6 mm, 2.7 μm), elution at 30 °C with flow rate 0.5 mL/min using a gradient of H<sub>2</sub>O : MeOH in a range of 5–100 % MeOH. Mass-spectrometric analysis was carried out using LC-MS-2020 system as described [9] with AcN as eluent and MeOH for sample dilution.

*AutoDock Vina* [10] software was used for virtual screening; grid centers for all calculations were 4 × 4 × 4 nm with their centers at geometrical centers of correspondent CYPs, exhaustiveness was set to 12. In general, we have processed 28 structures of CYP51 from various organisms, 73 structures of other mycobacterial CYPs and 185 structures of human CYPs. Values of energy of binding ( $E_{\text{bind}}$ ), the amino acids surrounding a ligand and poses with close triazole – heme iron have been highlighted, tabulated and discussed.

## Results and discussion

The compound CPF-bab-Z1 is a triazolomethylaniline conjugated with ciprofloxacin via their amino-groups using —CO—CH<sub>2</sub>— linker derived from bromoacetyl bromide (see fig. 1). ESI-MS spectrum of the compound was obtained (fig. 2), confirming the desired molecular weight ( $m/z$  of the mass-to-charge ratio  $[M + H]^+$  for C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>FN<sub>7</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> is equal 546.23; found 546.20); CPF-bab-Z1 purity was found to be  $\sim 95$  % by HPLC data (fig. 3).

CPF-bab-Z1 is also a azole and, thus, it is interesting as a potential fluorescent inhibitor of CYPs. Thus, to rationalise further experimental investigations we performed *in silico* screening for a large set of structures of CYPs using computational docking. First, we tested CYP51 structures due to it is a target for antifungal azoles and the most studied CYP [3]. Docking results for CYP51 set are summarised in tables 1 and 2.

Table 1

$E_{\text{bind}}$  values for CPF-bab-Z1 *in silico* interactions with structures CYP51 of non-pathogenic baker yeast *Saccharomyces cerevisiae*

PDB code	Data	PDB code	Data	PDB code	Data
4lxj	-11.9	5ead	-11.8; Fe	5esi	-9.3
4wmz	-11.3	5eae	-11.9; Fe	5esj	-11.5
4zdy	-11.8; Fe	5eaf	-9.3	5esk	-12.3; Fe
4zdz	-10.8	5eag	-10.7; Fe	5esl	-11.8; Fe
4ze0	-11.6; Fe	5eah	-9.3; Fe	5esm	-11.9; Fe
4ze1	-12.1; Fe	5eqb	-11.7; Fe	5esn	-11.2
4ze2	-11.1	5ese	-12.4; Fe	5hs1	-8.6
4ze3	-11.9; Fe	5esf	-12; Fe	5ul0	-11.4; Fe
5eab	-11.3; Fe	5esg	-11.9; Fe	6e8q	-11.9; Fe
5eac	-11.8; Fe	<b>5esh</b>	<b>-12.5; Fe</b>	—	—

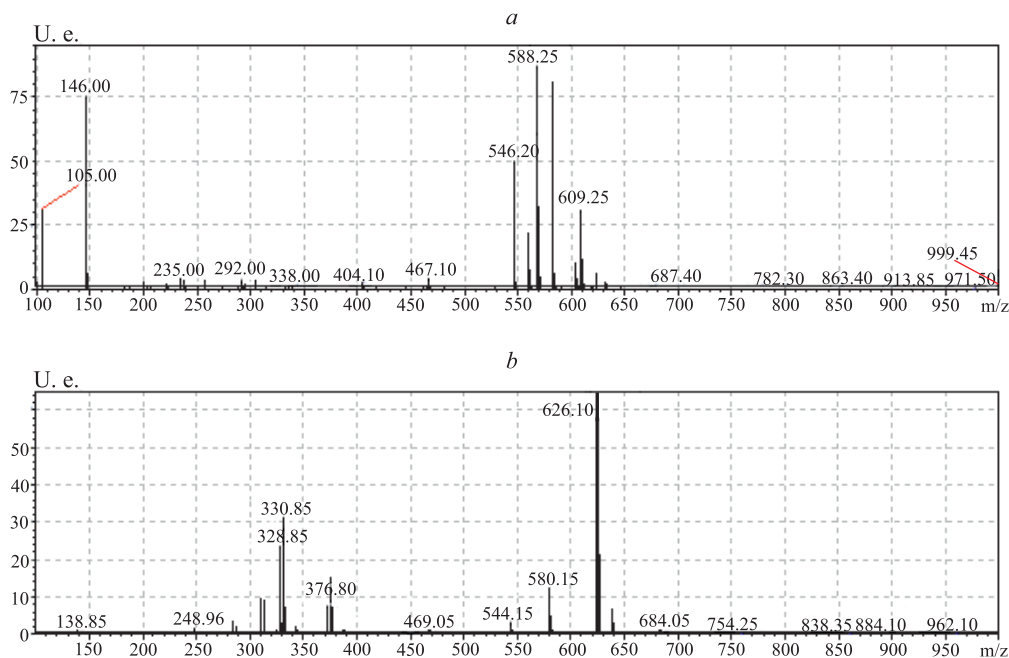


Fig. 2. ESI-MS spectra of CPF-bab-Z1 in positive (a) and negative (b) ions registration modes. Interpretation of signals (cations:  $[M + H]^+$  546.20,  $[M + Na]^+$  568.21,  $[M + K]^+$  584.20,  $[M + ACN + Na]^+$  609.24; anions:  $[M + Br]^-$  626.10 and 624.00,  $[M + Cl]^-$  580.20,  $[M - H]^-$  544.20)

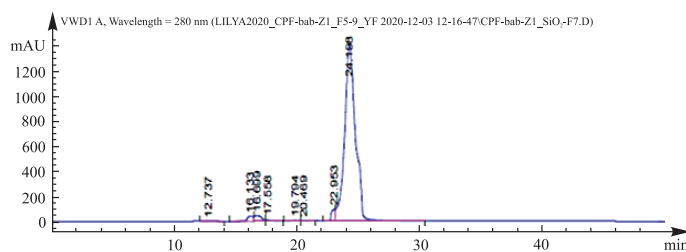


Fig. 3. HPLC chromatogram of CPF-bab-Z1 (RT = 24.2 min)

CPF-bab-Z1 demonstrates the minimal value of  $E_{\text{bind}}$  ( $-12.5$  kcal/mol) for *Saccharomyces cerevisiae* CYP51 structure with PDB code 5esh, but the average value of  $E_{\text{bind}}$  has been  $-11.3$  kcal/mol for all structures considered for the same enzyme. In the predicted complex with CYP51 (5esh) not azole, but cyclopropyl ring of CPF-bab-Z1 is close to Fe of the structure heme. This indicates the compound behaves *in silico* as a substrate, but not like azole inhibitor, of the enzyme. Cyclopropyl ring oxidation could cause formation of reactive intermediate, which could attach covalently to an amino acid residue of such enzyme or to glutathione resulting in its depletion *in cellulo* [11]. Poses with triazole proximity to heme have also been found for some *Saccharomyces cerevisiae* CYP51 structures (4zdz, 4ze2, 5esjcA, etc.), but in every case the N-Fe bond formation has been prohibited due to distance between the atoms. Results of the docking for CYP51 from pathogenic microbes are in table 2.

Table 2

$E_{\text{bind}}$  values for CPF-bab-Z1 *in silico* interactions with structures CYP51 of pathogenic microorganisms

CYP of organism	PDB code	Data	CYP of organism	PDB code	Data
CYP51 <i>Aspergillus fumigatus</i>	6cr2	$-11.6$	CYP51 <i>Mycobacterium tuberculosis</i>	1e9x	$-10.7$
CYP51 <i>Aspergillus fumigatus</i>	5frb	$-11.6$ ; Fe	CYP51 <i>Mycobacterium tuberculosis</i>	2vku	$-9.9$



Ending table 2

CYP of organism	PDB code	Data	CYP of organism	PDB code	Data
CYP51 <i>Aspergillus fumigatus</i>	4uym	-11.4; Fe	CYP51 <i>Mycobacterium tuberculosis</i>	1h5z	-9.8; Fe
CYP51 <i>Aspergillus fumigatus</i>	4uyl	-10.6; Fe	CYP51 <i>Mycobacterium tuberculosis</i>	1u13	-9.6
CYP51 <i>Candida albicans</i>	5fsa	-12; Fe	CYP51 <i>Mycobacterium tuberculosis</i>	1x8v	-9.5
CYP51 <i>Candida albicans</i>	5v5z	-11.3; Fe	CYP51 <i>Mycobacterium tuberculosis</i>	2bz9	-9.4; Fe
CYP51 <i>Candida albicans</i>	5tz1	-11.2; Fe	CYP51 <i>Naegleria fowleri</i>	5tl8	-11.2; Fe
CYP51 <i>Candida glabrata</i>	5jlc	-11	CYP51 <i>Naegleria fowleri</i>	6ayc	-11.1
CYP51 <i>Leishmania infantum</i>	3l4d	-10.7; Fe	CYP51 <i>Naegleria fowleri</i>	6ay6	-10.9
CYP51 <i>Mycobacterium tuberculosis</i>	2w0b	-12	CYP51 <i>Naegleria fowleri</i>	6ayb	-10.8
CYP51 <i>Trypanosoma brucei</i>	4g3j	-10.5	CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	3khn	-10.7; Fe
CYP51 <i>Trypanosoma brucei</i>	3p99	-10.3	CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	4ck9	-10.7
CYP51 <i>Trypanosoma brucei</i>	2x2n	-10.3	CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	3k1o	-10.5
CYP51 <i>Trypanosoma brucei</i>	3g1q	-9.2	CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	3zg3	-10.4; Fe
CYP51 <i>Trypanosoma brucei</i>	3tik	-9.7; Fe	CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	4ck8	-10.3; Fe
CYP51 <i>Trypanosoma brucei</i>	4g7g	-9; Fe	CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	4c27	-10.3
CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	6fmo	-11.8	CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	4bmm	-10.2; Fe
CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	2wuz	-11.4; Fe	CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	4uqh	-10.2; Fe
CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	2wx2	-10.9; Fe	CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	4coh	-9.8; Fe
CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	4h6o	-10.9	CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	4by0	-9.8
CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	4cka	-10.7; Fe	CYP51 <i>Trypanosoma cruzi</i>	3ksw	-9.6; Fe

For the predicted docking positions with the lowest  $E_{\text{bind}}$  values indicated in table 2 in the frames of one microorganism a cyclopropane-to-heme orientation has been found for CYP51 from *Aspergillus fumigatus* (5frb), *Candida albicans* (5fsa), formally for *Mycobacterium tuberculosis* (2w0b) and «brain-eating» amoeba *Naegleria fowleri* (5tl8). Classical azole-to-heme oriented positions have been found for CYP51 from *Leishmania infantum* (3l4d), *Trypanosoma brucei* (4g3j) and *Trypanosoma cruzi* (2wuz) (fig. 4).

CPF-bab-Z1 has demonstrated  $E_{\text{bind}}$  within the range of  $-11.1$  kcal/mol (CYP121, 4ktj) to  $-7.5$  kcal/mol (CYP119, 4yof); mean  $E_{\text{bind}}$  for all mycobacterial CYPs tested was found to be  $\sim 9.5$  kcal/mol, excepting CYP51. Poses with azole-to-heme orientation were rare, e. g., for PDB code 2x5w, 5li7, 2wh8 and 6dcd are among good ones; the top 12 lowest  $E_{\text{bind}}$  for the ligand and the enzymes' structures are in the table 3.

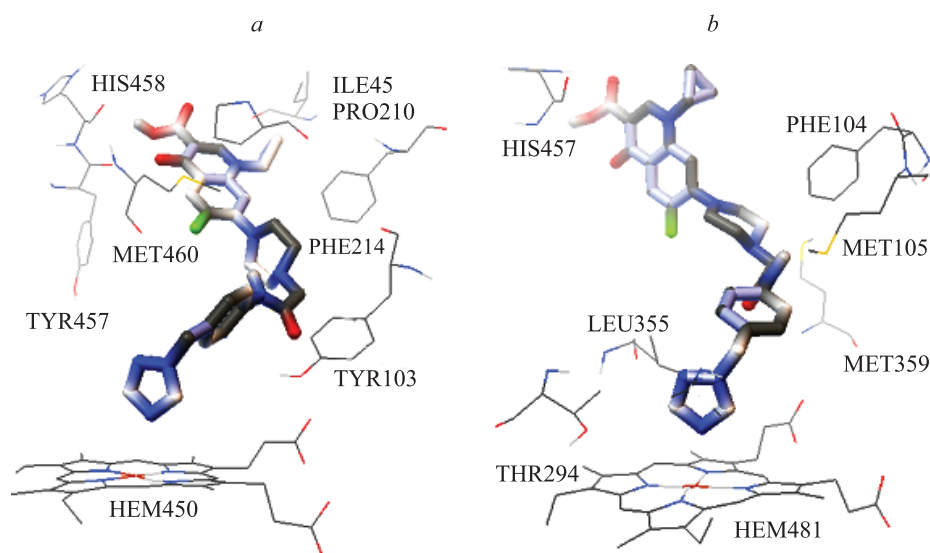


Fig. 4. In silico calculated positions of CPF-bab-Z1 in active sites of CYP51 from *Trypanosoma cruzi* (a) and *Leishmania infantum* (b)

Table 3

**Top 12  $E_{\text{bind}}$  values for CPF-bab-Z1 *in silico* interactions with structures of CYPs from mycobacteria, excepting CYP51**

PDB code	CYP	$E_{\text{bind}}$ , kcal/mol	Fe	N41
4ktj	CYP121	-11.1	-	N41-ALA167, ALA178, ASN181, TRP182
5o4k	CYP121	-11.1	-	N41-ALA167, ALA178, ASN181, TRP182
2wm4	CYP124	-11.0	Fe	N41-THR271, VAL315
2x5w	CYP125	-10.9	Fe	N41-ALA268, HEM431
3r9b	CYP164A2	-10.9	Fe	N41-ALA256
4g48	CYP121	-10.9	-	N41-ALA167, ALA178, ASN181, TRP182
4ict	CYP121	-10.9	-	N41-ALA167, ALA178, ASN181, TRP182
4ktf	CYP121	-10.9	-	N41-LEU160, ASP185, PHE231
5opa	CYP121	-10.9	-	N41-LEU160, LEU164, ASP185, PHE231
3g5h	CYP121	-10.8	-	N41-ALA167, ALA178, ASN181, TRP182
5li7	CYP126A1	-8.5	Fe	N41-THR257, HEM501
2wh8	CYP130	-9.2	Fe	N41-GLY243, HEM450

CPF-bab-Z1 has demonstrated  $E_{\text{bind}}$  from -12.3 kcal/mol (CYP3A4, 4d6z) to -7.1 kcal/mol (CYP2B6, 4zv8), whereas mean  $E_{\text{bind}}$  for all human CYPs tested is ~9.3 kcal/mol for CYPs from *Homo sapiens*. The top 10 lowest  $E_{\text{bind}}$  for the ligand and the enzymes' structures are in the table 4.

Table 4

**Top 12  $E_{\text{bind}}$  values for CPF-bab-Z1 *in silico* interactions with structures of human CYPs**

PDB code	CYP	$E_{\text{bind}}$ , kcal/mol	Fe	N41
4d6zcA	CYP3A4	-12.3	Fe	N41-THR224
1w0ecA	CYP3A4	-12.1	Fe	N41-THR224, PRO227
5vdcA	CYP3A4	-12.1	Fe	N41-ARG212, ALA370, HEM601
5vcccA	CYP3A4	-12	Fe	N41-ILE230
5vcccA	CYP3A4	-11.9	Fe	N41-ARG212, ALA305, THR309, HEM601
5vdcA	CYP3A4	-11.9	-	N41-ILE223, ILE230
6bd6cA	CYP3A4	-11.9	-	N41-LEU210, LEU211
6bdicA	CYP3A4	-11.9	Fe	N41-ARG106
1tqncA	CYP3A4	-11.8	Fe	N41-ARG106, THR224
3juscA	CYP51	-11.8	-	N41-VAL143, ALA144, MET304
4d6zcA	CYP3A4	-11.8	-	N41-ARG106
5vcgcA	CYP3A4	-11.8	-	N41-ILE223, THR224, PRO227

The data obtained indicates that CPF-bab-Z1 could not be a potent inhibitor of human CYPs, with the exception of drug-metabolising liver CYP3A4.  $E_{\text{bind}}$  values have been found to be around -8.1, -9.0 and -11.0 for human CYP19, CYP17 and CYP51 structures (e. g. for structures with PDB codes 5jl6, 3ruk and 4uhi respectively).

In general, the new compound CPF-bab-Z1 was predicted to be able to bind effectively in the active sites of human cytochromes P450 CYP3A4 and, less effectively, CYP51. Its ability to bound in the cyclopropane-to-heme manner with some fungal CYP51 and in the azole-to-heme mode with some structures of CYP51 from *Leishmania* and CYP51 from *Trypanosoma* (see table 2, fig. 4) has also been revealed. This points out on a perspective of its practical testing as an inhibitor or a substrate for the corresponding enzymes.

## Conclusion

Aiming to design new fluorescent inhibitor of P450s, we have synthesised the triazole-containing conjugate of ciprofloxacin, due to known ability of the anti-bacterial drug to fluorescent with blue light. The compound has been designed and synthesised. It was confirmed using HPLC and ESI-MS ( $m/z$  of the mass-to-charge ratio  $[M + H]^+$  for  $C_{28}H_{29}FN_7O_4^+$  is equal 546.23; found 546.20). Using *in silico* docking simulations we have tested the compound as a ligand for a number of cytochromes P450 of some pathogenic eukaryotes, baker yeast, mycobacteria and human. Our results have demonstrated that CPF-bab-Z1 is a potentially good ligand for CYP3A4 and CYP51 as well as for some fungal CYP51. Notably, the compound was predicted to be bound with some CYP51 in the cyclopropane-to-heme orientation. By contrast, for CYP51 from *Leishmania* (3l4d) and CYP51 from *Trypanosoma* (4g3j and 6fmo) the azole-to-heme mode like classical azole inhibitors of CYPs was predicted. The results offer interesting perspectives for testing of the compound as a new fluorescent P450 inhibitor of the enzymes mentioned.

## References

1. Manikandan P, Nagini S. Cytochrome P450 structure, function and clinical significance: a review. *Current Drug Targets*. 2018;19(1):38–54. DOI: 10.2174/1389450118666170125144557.
2. Baston E, Leroux FR. Inhibitors of steroidal cytochrome P450 enzymes as targets for drug development. *Recent Patents on Anti-Cancer Drug Discovery*. 2007;2(1):31–58. DOI: 10.2174/157489207779561453.
3. Lepesheva GI, Friggeri L, Waterman MR. CYP51 as drug targets for fungi and protozoan parasites: past, present and future. *Parasitology*. 2018;145(14):1820–1836. DOI: 10.1017/S0031182018000562.
4. Novikova LA, Faletrov YaV, Kovaleva IE, Mauersberger S, Luzikov VN, Shkumatov VM. From structure and functions of steroidogenic enzymes to new technologies of gene engineering. *Biochemistry (Moscow)*. 2009;74:1482–1504. DOI: 10.1134/S0006297909130057.
5. Prasad R, Nair R, Banerjee A. Multidrug transporters of *Candida* species in clinical azole resistance. *Fungal Genetics and Biology*. 2019;132:103252. DOI: 10.1016/j.fgb.2019.103252.
6. Benhamou RI, Bibi M, Steinbuch KB, Engel H, Levin M, Roichman Y, et al. Real-time imaging of the azole class of antifungal drugs in live *Candida* cells. *ACS Chemical Biology*. 2017;12(7):1769–1777. DOI: 10.1021/acscchembio.7b00339.
7. Benhamou RI, Bibi M, Berman J, Fridman M. Localizing antifungal drugs to the correct organelle can markedly enhance their efficacy. *Angewandte Chemie International Edition*. 2018;57(21):6230–6235. DOI: 10.1002/anie.201802509.
8. Paul BK, Guchhait N, Bhattacharya SC. Binding of ciprofloxacin to bovine serum albumin: photophysical and thermodynamic aspects. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2017;172:11–19. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2017.04.026.
9. Faletrov YV, Efimova VS, Horetski MS, Tugaeva KV, Frolova NS, Lin Q, et al. New 20-hydroxycholesterol-like compounds with fluorescent NBD or alkyne labels: synthesis, *in silico* interactions with proteins and uptake by yeast cells. *Chemistry and Physics of Lipids*. 2020;227:104850. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2019.104850.
10. Trott O, Olson AJ. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*. 2010;31(2):455–461. DOI: 10.1002/jcc.21334.
11. Zhuo X, Wang Y-Z, Yeung K-S, Zhu J, Huang XS, Parcella KE, et al. Bioactivation of cyclopropyl rings by P450: an observation encountered during the optimisation of a series of hepatitis C virus NS5B inhibitors. *Xenobiotica*. 2018;48(12):1215–1226. DOI: 10.1080/00498254.2017.1409915.

Received by editorial board 14.12.2020.

УДК 544.4:669.112.227.312

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА ЖЕЛЕЗА ПРИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Т. Х. НГУЕН<sup>1,2)</sup>, В. М. НГУЕН<sup>3)</sup>, М. Х. НГУЕН<sup>2)</sup>, В. Н. ДАНЧУК<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
пр. Ленинский, 4, 119049, г. Москва, Россия

<sup>2)</sup>Государственный технический университет им. Ле Куи Дона,  
ул. Хоангкуоквьет, 236, 100000, г. Ханой, Вьетнам

<sup>3)</sup>Технологический институт,  
ул. Каувонг, 3, 100000, г. Ханой, Вьетнам

Проведено исследование кинетических параметров процесса получения нанопорошка железа водородным восстановлением гидроксида  $\alpha$ -FeOOH при неизотермических условиях. Показано, что восстановление нанопорошка  $\alpha$ -FeOOH протекает в интервале температур 180–550 °С с максимальной удельной скоростью при температуре 500 °С. Величина энергии активации процесса восстановления нанопорошка  $\alpha$ -FeOOH составила ~43 кДж/моль, что говорит о смешанном режиме реагирования. Установлено, что восстановление  $\alpha$ -FeOOH при температуре 500 °С обеспечивает получение продукта с необходимыми свойствами. Полученные наночастицы Fe, размер которых – от 70 до 100 нм, имеют округлую форму.

**Ключевые слова:** кинетика; нанопорошок железа; неизотермическое условие; дифференциально-разностный метод; энергия активации.

### Образец цитирования:

Нгуен ТХ, Нгуен ВМ, Нгуен МХ, Данчук ВН. Исследование процессов получения нанопорошка железа при неизотермических условиях. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;1:28–35 (на англ.). <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-28-35>

### For citation:

Nguyen TH, Nguyen VM, Nguyen MH, Danchuk VN. Preparation procedure to obtain iron nanopowder under non-isothermal conditions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;1:28–35. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-28-35>

### Авторы:

**Тиен Хиен Нгуен** – лектор кафедры материаловедения факультета механики и машиностроения<sup>2)</sup>.

**Ван Минь Нгуен** – кандидат технических наук; исследователь отдела технологий материалов.

**Мань Хунг Нгуен** – лектор кафедры материаловедения факультета механики и машиностроения.

**Виталий Николаевич Данчук** – магистрант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Института новых материалов и нанотехнологий.

### Authors:

**Tien Hiep Nguyen**, lecturer at the department of materials science and engineering, faculty of mechanical engineering<sup>b</sup>.

[htrnu7@yandex.ru](mailto:htrnu7@yandex.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-3023-556X>

**Van Minh Nguyen**, PhD (engineering); researcher at the department of materials technology.

[chinhnhan88@gmail.com](mailto:chinhnhan88@gmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0003-2520-8425>

**Manh Hung Nguyen**, lecturer at the department of materials science and engineering, faculty of mechanical engineering.  
[hungnm@lqdtu.edu.vn](mailto:hungnm@lqdtu.edu.vn)

<https://orcid.org/0000-0003-0652-7009>

**Vitaly N. Danchuk**, master's degree student at the department of functional nanosystems and high temperature materials, College of New Materials and Nanotechnologies.  
[vital\\_dchk@mail.ru](mailto:vital_dchk@mail.ru)

# PREPARATION PROCEDURE TO OBTAIN IRON NANOPOWDER UNDER NON-ISOTHERMAL CONDITIONS

T. H. NGUYEN<sup>a,b</sup>, V. M. NGUYEN<sup>c</sup>, M. H. NGUYEN<sup>b</sup>, V. N. DANCHUK<sup>a</sup>

<sup>a</sup>National University of Science and Technology «MISiS»,  
4 Leninsky Avenue, Moscow 119049, Russia

<sup>b</sup>Le Quy Don Technical University, 236 Hoang Quoc Viet Street, Hanoi 100000, Vietnam

<sup>c</sup>Institute of Technology, 3 Cau Vong Street, Hanoi 100000, Vietnam

Corresponding author: T. H. Nguyen (htnru7@yandex.ru)

The kinetics for the procedure of preparing iron nanopowder from  $\alpha$ -FeOOH by hydrogen reduction under non-isothermal conditions were studied. The reduction of  $\alpha$ -FeOOH nanopowder was shown to occur within the temperature range from 180 to 550 °C, with a maximum specific rate value attained at 500 °C. The activation energy for the reduction process  $\alpha$ -FeOOH nanopowder was measured to be ~43 kJ/mol, evidencing a mixed reaction mode. Performing the reduction of  $\alpha$ -FeOOH at 500 °C accelerated the process while ensuring the required properties of the product obtained. The Fe nanoparticles thus prepared were of rounded shape, the size ranging from 70 to 100 nm.

**Keywords:** kinetics; iron nanopowder; non-isothermal condition; differential-difference method; activation energy.

## Introduction

Iron nanopowders (NPs) have actually found wide application in various fields of science, technology and medicine [1; 2]. In particular, Fe NPs are often used as active adsorbents having magnetic properties to remove toxic contaminants from soil and wastewater [3; 4]. Magnetic properties of the adsorbents containing Fe NPs enables one to avoid laborious operations of removing the purifying agent from the treated material, since this removal can be achieved by using magnetic field. The NPs of metallic Fe were shown to have large specific surface area and high adsorbing capacity, and hence they are excellent adsorbents for heavy metals. Moreover, Fe nanowires have unique magnetic properties that can be controlled by magnetic field [5; 6].

Preparation of Fe NPs may be carried out by various procedures most of which have a number of disadvantages, such as poor productivity and (or) high energy consumption [7–12]. The chemical-metallurgical method, which includes the stages of chemical deposition of oxygen-containing metal compounds with subsequent hydrogen reduction of the oxides, is a highly efficient procedure as regards energy saving, utilising production waste and the ability to control the dimensional characteristics of the metal NPs during their formation [13; 14].

A major disadvantage of the chemical-metallurgical method for obtaining Fe NPs is relatively not grade productivity due to the low rate of the hydrogen reduction process under low temperature conditions. Increasing the reduction temperature is not recommended, since it would entail intensifying aggregation and sintering processes, as well as formation of large particles or particles outside the nanometer range [11; 13].

Investigation of kinetics of the processes leading to formation metal NPs in order to determine optimal time-temperature parameters that would ensure obtaining the product with the desired properties is an important practical task.

The aim of this work was investigation of kinetics of the processes leading to formation of Fe NP from its precursor hydroxide compound under non-isothermal conditions, as well as examination of properties of the products obtained.

## Materials and methods

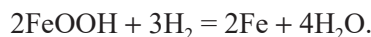
Fe NP was prepared from  $\alpha$ -FeOOH NP by direct reduction with hydrogen. The starting  $\alpha$ -FeOOH was obtained from aqueous solutions of iron(III) nitrate (10 wt. %) and NaOH (10 wt. %) by chemical precipitation of the product at 25 °C under continuous stirring:



The pH value was maintained at  $11 \pm 0.03$ , monitored with an pH meter Expert-001 (*Econix-Expert Ltd.*, Russia).

The precipitate thus obtained was washed on a Buchner funnel with distilled water until the flushing water pH was 7. The precipitate was then dried at 40 °C for 48 h. Thereafter, the dried precipitate was ground in a laboratory mill Pulverisette 2 (*Fritsch*, Germany) to obtain  $\alpha$ -FeOOH NP which was used for further research work.

The procedure of preparing Fe NP using hydrogen reduction of  $\alpha$ -FeOOH under non-isothermal conditions was performed on a thermal analyser SDT Q600 (TA Instruments, USA) in a linear heating mode at a rate of 10 °C/min in the temperature range 25–700 °C. The reduction proceeded according to the equation



The value of the degree of conversion  $\alpha$  (i. e. the ratio of the mass of the reacting sample to the mass of the initial sample) was calculated according to the formula

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o} \frac{M_{\text{FeOOH}}}{M_{\text{O}_2\text{H}^{3-}}} = 2.69 \frac{m_o - m_t}{m_o}, \quad (1)$$

where  $m_o$  and  $m_t$  are the initial sample mass and the mass of the sample after the reaction time  $t$  respectively.

Calculation of kinetic parameters for the reduction of  $\alpha$ -FeOOH under non-isothermal condition was performed by the differential-difference method using the data obtained from thermogravimetric (TG) analysis, as well as the equation of non-isothermal kinetics [15].

The differential-difference for this case may be written as follows

$$\frac{\Delta \ln \left( b \frac{d\alpha}{dT} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = n - \frac{E_a}{R} \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-\alpha)}, \quad (2)$$

$$y = \frac{\Delta \ln \left( b \frac{d\alpha}{dT} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)}, \quad x = \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-\alpha)}, \quad (3)$$

where  $\alpha$  is the degree of conversion;  $T$  – temperature, K;  $b$  – heating rate, K/s<sup>1</sup>;  $E_a$  – activation energy, J/mol;  $R$  – universal gas constant, J/(mol · K);  $n$  – order of the reaction.

The phase composition of the samples was investigated by XRD phase analysis on a diffractometer Difrax 401 (Scientific Instruments JSC, Russia) using  $\text{CrK}_\alpha$  radiation. The specific surface area ( $S$ ) of the powders was determined by the BET (Brunauer – Emmett – Teller) method with a low temperature adsorption of nitrogen on the NOVA 1200 analyser (Quantachrome, USA). The average particle size  $D(m)$  was calculated by formula (4) using the  $S$  data:

$$D = \frac{6}{\rho S}, \quad (4)$$

where  $\rho$  – the density of the material, kg/m<sup>3</sup>.

The morphology and dimensional characteristics of NP samples were studied by scanning electron microscopy (SEM) on the microscope VEGA 3B (TESCAN, Czech Republic).

## Results and discussion

The XRD pattern and SEM image obtained from the initial  $\alpha$ -FeOOH sample are shown in fig. 1. The XRD pattern (see fig. 1, a) reveals that the sample under study is a monophasic one, containing the  $\alpha$ -FeOOH phase only. Examination of the SEM image (see fig. 1, b) evidences dense location of  $\alpha$ -FeOOH NPs having small needle-like shape. Specific surface area of  $\alpha$ -FeOOH NPs was found to be 39.5 m<sup>2</sup>/g, with an average diameter of the particles amounting to 44 nm.

Analysis of the TG data obtained (fig. 2) indicates that the reduction process of FeOOH is realised in four stages.

The stage 1 occurs in the temperature range from 25 to 180 °C, when the  $\alpha$ -FeOOH sample loses its adsorbed moisture. The stage 2 corresponds to the process of thermal decomposition of  $\alpha$ -FeOOH according to scheme (5) shown below. This reaction is realised in the temperature range from 180 to 300 °C, the maximum specific rate being achieved at 240 °C. The stage 3 occurring between 300 and 375 °C corresponds to reduction of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> according to scheme (6), with the maximum specific rate measured at 340 °C. In the stage 4, reduction of magnetite  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to metallic Fe takes place according to scheme (7). This process is realised in the temperature range from 375 to 550 °C. The maximum specific rate value amounted to  $1.079 \cdot 10^{-8}$  kg/s at 500 °C.



<sup>1</sup> $b = 10 \text{ °C/min} = 0.197 \text{ K/s}$ .

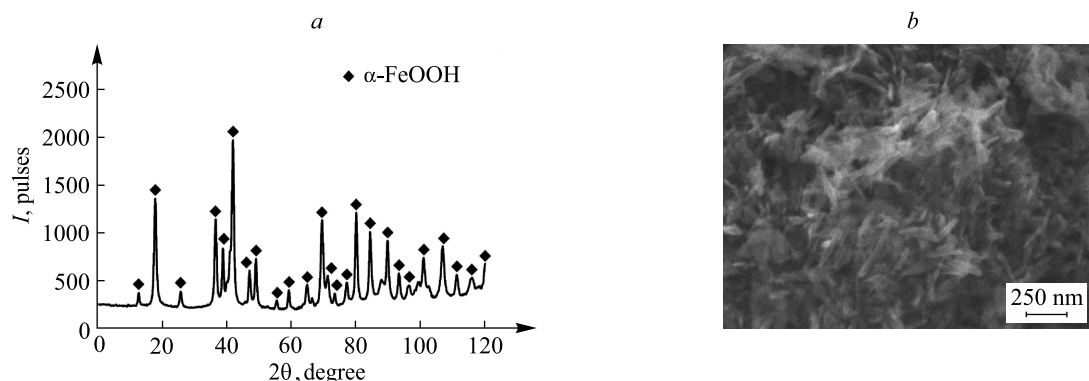


Fig. 1. XRD pattern (a) and SEM image (b) of the sample of  $\alpha$ -FeOOH NP

Applying formula (1) to the TG data obtained makes it possible to calculate the values of  $\alpha$  at different reduction temperatures and to plot the  $\alpha$  values as function of  $T$  in the temperature range for each stage of the process of hydrogen reduction of  $\alpha$ -FeOOH NP (fig. 3).

Using the least squares method, one can find the best matching mathematical functions  $\alpha(T)$  to describe the curves shown in fig. 3. The derivative  $\frac{d\alpha}{dT}$  is an important parameter for non-isothermal kinetics (equation (2)).

The results of calculations performed to obtain the parameters of non-isothermal kinetics of FeOOH reduction with hydrogen are shown in the table below.

**Determination of the parameters of the kinetic equation (2)  
for the hydrogen reduction  $\alpha$ -FeOOH NP**

Stage	$T, ^\circ\text{C}$	$\frac{d\alpha}{dT} 10^3$	$\ln\left(b \frac{d\alpha}{dT}\right)$	$\ln(1-\alpha)$	$\frac{10^3}{T}, K^{-1}$	$x \cdot 10^3$	$y$
<i>Function <math>\alpha(T): y = 0.0191 \exp(0.0108x)</math></i>							
2	180	27.49	-5.22	-0.16	2.21	4.99	-12.42
	195	32.33	-5.05	-0.18	2.14	3.06	-8.48
	210	38.01	-4.86	-0.20	2.07	1.64	-5.25
	225	44.70	-4.66	-0.24	2.01	0.88	-3.43
	240	52.56	-4.44	-0.30	1.95	0.90	-3.67
	265	68.85	-4.06	-0.40	1.86	0.52	-2.66
	280	80.95	-3.80	-0.50	1.81	-	-
<i>Function <math>\alpha(T): y = 0.2042 \exp(0.0024x)</math></i>							
3	300	19.39	-7.49	-0.55	1.75	4.84	-4.91
	315	20.10	-7.44	-0.56	1.70	1.61	-2.37
	330	20.83	-7.38	-0.58	1.66	1.17	-2.04
	340	21.34	-7.36	-0.61	1.63	1.12	-2.03
	355	22.12	-7.26	-0.64	1.59	1.48	-2.44
	375	23.21	-7.18	-0.67	1.54	-	-
<i>Function <math>\alpha(T): y = 0.0682 \exp(0.0051x)</math></i>							
4	375	94.76	-5.78	-0.67	1.54	0.77	-2.71
	400	107.64	-5.57	-0.75	1.49	0.39	-1.95
	425	122.28	-5.31	-0.88	1.43	0.22	-1.57
	450	138.91	-4.96	-1.11	1.38	0.12	-1.34
	475	157.80	-4.46	-1.48	1.34	0.06	-1.17
	500	179.26	-3.60	-2.21	1.29	0.02	-1.06
	520	198.51	-1.71	-4.01	1.26	-	-

To determine the activation energy  $E_a$  for the reduction process under non-isothermal conditions, the data from the table were used to plot  $y$  against  $x$  according to equations (3) for each stage. The respective graphs are presented in fig. 4.

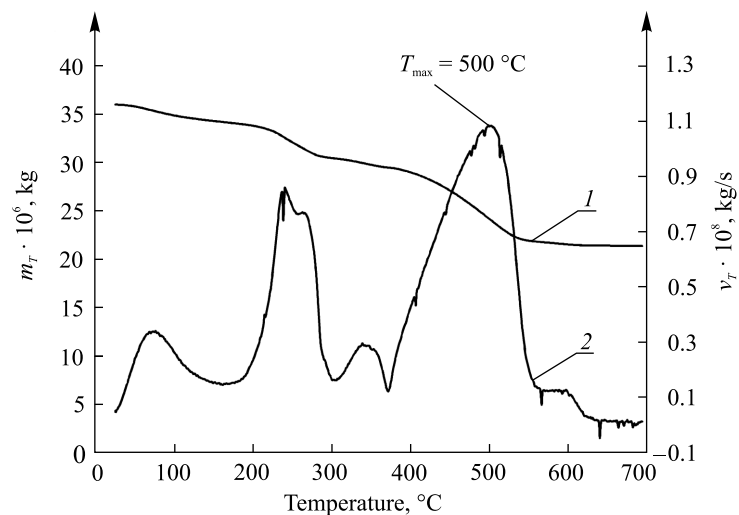


Fig. 2. TG curves of hydrogen reduction of  $\alpha$ -FeOOH NP:  
 1 – mass change; 2 – the rate of mass change

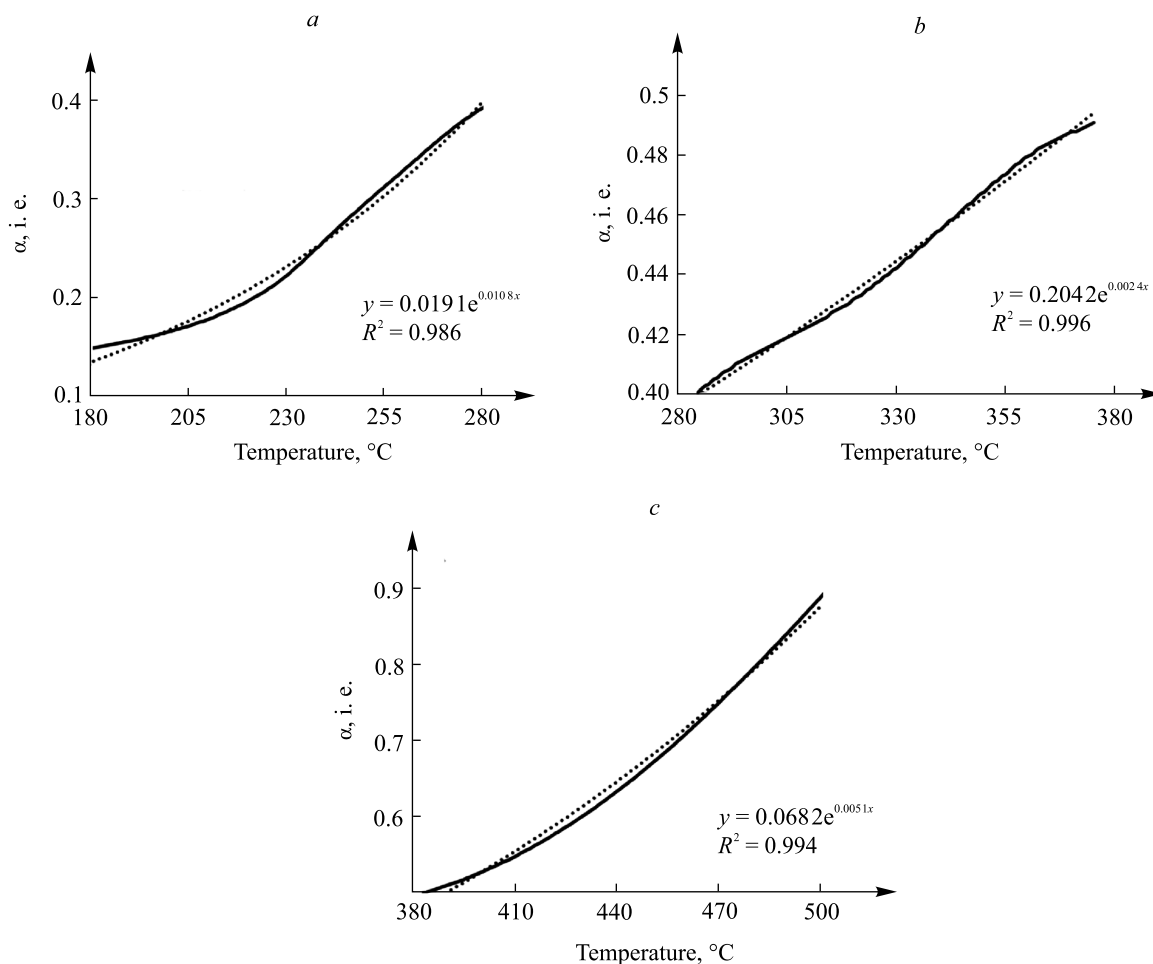


Fig. 3. Degree of conversion as function of temperature  
 for the hydrogen reduction of FeOOH NP  
 in different stages of the process:  
 a – stage 2; b – stage 3; c – stage 4



In accordance with equation (2), the values of  $E_a$  for each stage were found as tangent of the straight line passing through the experimental points, giving the following results (in kJ/mol):  $E_{a2} = 18.2$ ;  $E_{a3} = 6.4$ ;  $E_{a4} = 18.1$ . The total value of  $E_a$  for the hydrogen reduction of FeOOH NP is the sum of all activation energy values for each stage:  $E_a = E_{a2} + E_{a3} + E_{a4}$  ( $E_a \sim 43$  kJ/mol).

Confronting the calculated  $E_a$  values with the limiting values in the literature [16] corroborates the statement that the reduction of FeOOH NP proceeds in a mixed reaction mode. In this case, the kinetics of the overall reduction process of FeOOH NP is limited by both the kinetics of the chemical reaction and the kinetics of diffusion. Hence an expedient way to accelerate the process is to increase the temperature or eliminate the diffusion layer around the reacting substance by intensive stirring.

As noted above, the temperature to obtain maximum rate of the reduction process of FeOOH NP to yield Fe NP was 500 °C. However, carrying out the reduction at this temperature may result in intense aggregation and sintering of the metallic iron particles being formed, which degrades the quality of the final product.

The following task of the work was investigation of the properties of Fe NP prepared at the temperature 500 °C, when maximum reaction rate of the hydrogen reduction was reached. The XRD pattern and SEM image of a Fe NP sample prepared under these conditions are shown in fig. 5 (the exposure time was 30 min).

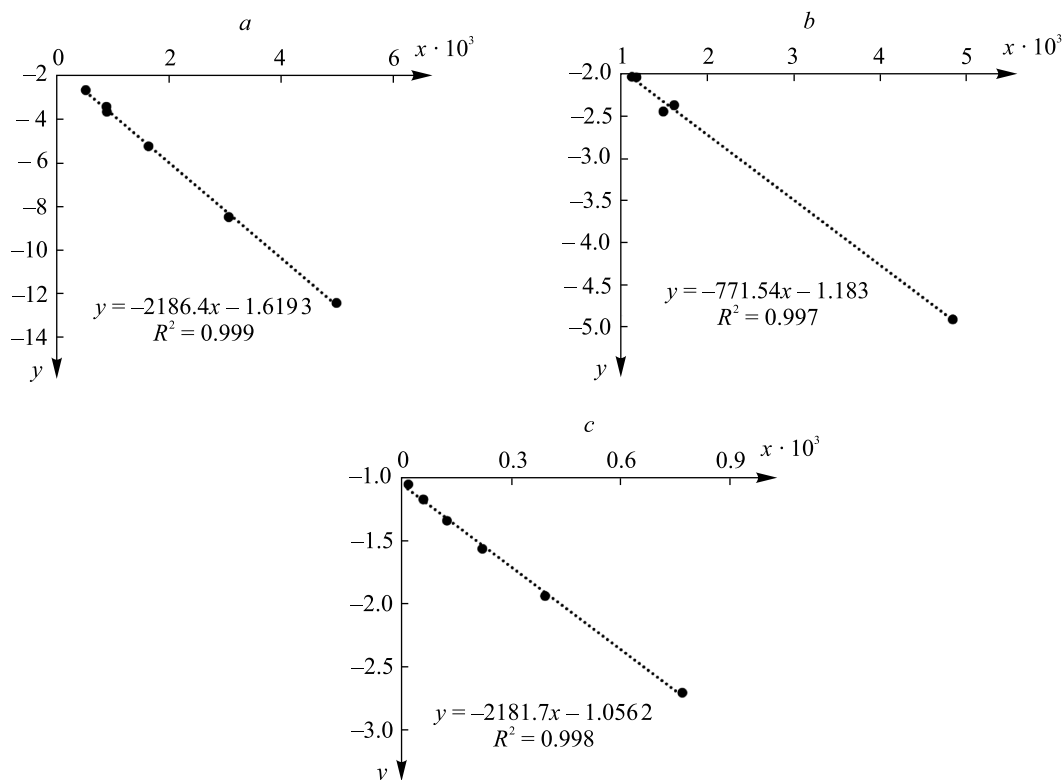


Fig. 4. Determination of the activation energy for the reduction of FeOOH NP:  
a – stage 2; b – stage 3; c – stage 4

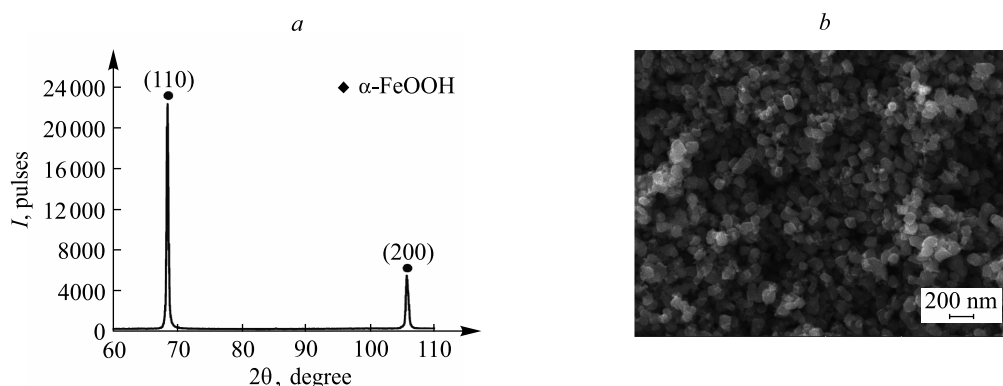


Fig. 5. XRD pattern (a) and SEM image (b) of a Fe NP sample prepared at 500 °C

The XRD (see fig. 5, *a*) demonstrates that the sample is a monophasic one, consisting only of  $\alpha$ -Fe with a body-centered cubic crystal lattice. Examination of the SEM image of the sample (see fig. 5, *b*) shows that Fe NP are mostly of a rounded shape, with sizes ranging from 70 to 100 nm. Measurements of the specific surface area for the sample gave an average value of 9.6 m<sup>2</sup>/g, which is in good agreement with the result obtained from micrographs, where the average size of Fe NP was evaluated to be 79 nm.

Thus, based on the analysis of kinetic data and investigation of properties of the reaction product, it may be concluded that the reduction of  $\alpha$ -FeOOH NP at 500 °C both accelerates the process and ensures obtaining the desired properties of Fe NP.

## Conclusions

The optimal temperature for the preparation of Fe NP by hydrogen reduction of  $\alpha$ -FeOOH NP was found to be 500 °C. Calculations of the activation energies of the preparation process in its various stages were performed. Based on these data, an expedient way to carry out this procedure to obtain Fe NP with the desired properties is proposed: increasing the temperature and elimination of the diffusion layer around the reacting substance under intensive stirring.

## Библиографические ссылки

1. Bhushan B, editor. *Springer handbook of nanotechnology*. 4<sup>th</sup> edition. Berlin: Springer-Verlag; 2017. 1700 p. DOI: 10.1007/978-3-662-54357-3.
2. Dahman Y. *Nanotechnology and functional materials for engineers*. 1<sup>st</sup> edition. Amsterdam: Elsevier; 2017. 282 p.
3. Schrick B, Hydutsky BW, Blough JL, Mallouk TE. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials*. 2004;16(11):2187–2193. DOI: 10.1021/cm0218108.
4. Crane RA, Scott TB. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;211(212):112–125. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.073.
5. Huber DL. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*. 2005;1(5):482–501. DOI: 10.1002/sml.200500006.
6. Yan W, Lien HL, Koel BE, Zhang W-X. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environmental Science: Processes & Impacts*. 2013;15(1):63–77. DOI: 10.1039/C2EM30691C.
7. Konyukhov YuV, Nguyen VM, Ryzhonkov DI. Kinetics of reduction of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder with hydrogen under power mechanical treatment in an electromagnetic field. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019;10(3):706–712. DOI: 10.1134/S2075113319030171.
8. Ryzhonkov DI, Konyukhov YuV, Nguyen VM. Kinetic regularities and mechanisms of hydrogen reduction of nanosized oxide materials in thin layers. *Nanotechnologies in Russia*. 2017;12(11):620–626. DOI: 10.1134/S1995078017060076.
9. Konyukhov YuV. Heavy-metal extraction from wastewater by means of iron nanopowder. *Steel in Translation*. 2018;48(2):135–141. DOI: 10.3103/S0967091218020080.
10. Нгуен ТХ, Колюхов ЮВ, Нгуен ВМ, Левина ВВ, Карпенков ДЮ. Магнитные свойства нанопорошков Fe, Co, Ni, полученных химико-металлургическим методом. В: Лилеев АС, составитель. *Тезисы XXII Международной конференции по постоянным магнитам; 23–27 сентября 2019 г.; Суздаль, Россия*. Москва: Графит; 2019. с. 104–105.
11. Колюхов ЮВ, Левина ВВ, Рыжонков ДИ, Пузик ИИ. Свойства наноразмерных порошков железа, полученных химико-металлургическим методом с применением поверхностно-активных веществ. *Российские нанотехнологии*. 2008;3(5–6):158–163.
12. Каргин ДБ, Мухамбетов ДГ, Колюхов ЮВ, Алтынов ЕА, Азнабакиев КР. Магнитные свойства нанопорошков железа и его оксидов, полученных из прокатной окалины. В: Лилеев АС, составитель. *Тезисы XXII Международной конференции по постоянным магнитам; 23–27 сентября 2019 г.; Суздаль, Россия*. Москва: Графит; 2019. с. 105–107.
13. Нгуен ТХ, Нгуен ВМ. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность нанопорошков железа, кобальта и никеля. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020;1:22–28. DOI: 10.17073/1997-308X-2020-22-28.
14. Рыжонков ДИ, Арсентьев ПП, Яковлев ВВ, Пронин ЛА. *Теория металлургических процессов*. Москва: Металлургия; 1989. 392 с.
15. Браун МЕ, Доллимор Д, Гальвей АК. *Реакции твердых тел*. Болдырев ВВ, редактор; Охотников ВБ, Чупахин АП, переводчики. Москва: Мир; 1983. 360 с.
16. Schmalzried H. *Chemical Kinetics of Solids*. Weinheim: VCH; 1995. 433 p. DOI: 10.1002/9783527615537.

## References

1. Bhushan B, editor. *Springer handbook of nanotechnology*. 4<sup>th</sup> edition. Berlin: Springer-Verlag; 2017. 1700 p. DOI: 10.1007/978-3-662-54357-3.
2. Dahman Y. *Nanotechnology and functional materials for engineers*. 1<sup>st</sup> edition. Amsterdam: Elsevier; 2017. 282 p.
3. Schrick B, Hydutsky BW, Blough JL, Mallouk TE. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials*. 2004;16(11):2187–2193. DOI: 10.1021/cm0218108.
4. Crane RA, Scott TB. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;211(212):112–125. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.073.

5. Huber DL. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*. 2005;1(5):482–501. DOI: 10.1002/sml.200500006.
6. Yan W, Lien HL, Koel BE, Zhang W-X. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environmental Science: Processes & Impacts*. 2013;15(1):63–77. DOI: 10.1039/C2EM30691C.
7. Konyukhov YuV, Nguyen VM, Ryzhonkov DI. Kinetics of reduction of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder with hydrogen under power mechanical treatment in an electromagnetic field. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019;10(3):706–712. DOI: 10.1134/S2075113319030171.
8. Ryzhonkov DI, Konyukhov YuV, Nguyen VM. Kinetic regularities and mechanisms of hydrogen reduction of nanosized oxide materials in thin layers. *Nanotechnologies in Russia*. 2017;12(11):620–626. DOI: 10.1134/S1995078017060076.
9. Konyukhov YuV. Heavy-metal extraction from wastewater by means of iron nanopowder. *Steel in Translation*. 2018;48(2):135–141. DOI: 10.3103/S0967091218020080.
10. Nguyen TH, Konyukhov YuV, Nguyen VM, Levina VV, Karpenkov DY. [Magnetic properties of Fe, Co, Ni nanopowders produced by chemical-metallurgy method]. In: Lileev AS, compiler. *Tezisy XXII Mezhdunarodnoi konferentsii po postoyannym magnitam; 23–27 sentyabrya 2019 g.; Suzdal', Rossiya* [Theses of 22<sup>th</sup> International conference about permanent magnets; 2019 September 23–27; Suzdal, Russia]. Moscow: Grafit; 2019. p. 104–105. Russian.
11. Konyukhov YuV, Levina VV, Ryzhonkov DI, Puzik II. [Properties of nanosized iron powders produced by chemical-metallurgy method using surfactants]. *Nanotechnologies in Russia*. 2008;3(5–6):158–163. Russian.
12. Kargin DB, Mukhambetov DG, Konyukhov YuV, Altynov EA, Aznabakiev KR. [Magnetic properties of iron and iron oxide nanopowders produced from rolling mill scale]. In: Lileev AS, compiler. *Tezisy XXII Mezhdunarodnoi konferentsii po postoyannym magnitam; 23–27 sentyabrya 2019 g.; Suzdal', Rossiya* [Theses of 22<sup>th</sup> International conference about permanent magnets; 2019 September 23–27; Suzdal, Russia]. Moscow: Grafit; 2019. p. 105–107. Russian.
13. Nguyen TH, Nguyen VM. The effect of surfactants on the particle size of iron, cobalt and nickel nanopowders. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2020;1:22–28. Russian. DOI: 10.17073/1997-308X-2020-22-28.
14. Ryzhonkov DI, Arsent'ev PP, Yakovlev VV, Pronin LA. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* [Theory of metallurgy processes]. Moscow: Metallurgiya; 1989. 392 p. Russian.
15. Brown ME, Dollimore D, Galwey AK, editors. *Reactions in the solid state*. Amsterdam: Elsevier; 1980. 340 p. (Bamford CH, Tipper CFH, editors. *Comprehensive Chemical Kinetics*; volume 22). Russian edition: Brown ME, Dollimore D, Galwey AK. *Reaktsii tverdykh tel*. Moscow: Mir; 1983. 360 p. Russian.
16. Schmalzried H. *Chemical Kinetics of Solids*. Weinheim: VCH; 1995. 433 p. DOI: 10.1002/9783527615537.

Received by editorial board 20.09.2020.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЛИГАНДНОЙ ФУНКЦИИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К АНИОННЫМ КОМПЛЕКСАМ МЕТАЛЛОВ

### 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТКЛИКА ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ ЛИГАНДА И ПОСТОРОННИХ ИОНОВ В РАМКАХ МОДЕЛИ МНОГЧАСТИЧНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

**В. В. ЕГОРОВ<sup>1),2)</sup>, А. В. СЕМЁНОВ<sup>1),2)</sup>, А. Д. НОВАКОВСКИЙ<sup>1),2)</sup>, Е. Б. ОКАЕВ<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Предложено описание лигандной функции тетрароданоцинкат-селективного электрода в рамках модели многочастичного приближения, учитывающей одновременное протекание на межфазной границе, в условиях диффузионного контроля; ионообменных процессов между тетрароданоцинкатом, роданидом и посторонними ионами, не образующими комплексов с цинком; распределения электронейтрального комплекса цинка между фазами; частичного разложения соли тетрароданоцинката с четвертичным аммониевым катионом; процессов ступенчатого комплексообразования в водной фазе. Модель базируется на решении системы уравнений, описывающих ряд меж- и внутрифазных равновесий при условии стационарности диффузионных потоков на межфазной границе по всем компонентам мембраны и раствора. Модель дает адекватное описание отклика тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах лиганда, посторонних ионов, а также в их смешанных растворах и позволяет

#### Образец цитирования:

Егоров ВВ, Семёнов АВ, Новаковский АД, Окаев ЕБ. Теоретическое описание лигандной функции ионоselectивных электродов, обратимых к анионным комплексам металлов. 3. Моделирование отклика электрода в растворах лиганда и посторонних ионов в рамках модели многочастичного приближения. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;1:36–49.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-36-49>

#### For citation:

Egorov VV, Siamionau AV, Novakovskii AD, Akayeu YB. Theoretical description of the ligand function for ionoselective electrodes reversible to metal anion complexes. 3. Modeling of the electrode response in ligand and foreign ions solutions using the multi-species approach model. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;1:36–49. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-36-49>

#### Авторы:

**Владимир Владимирович Егоров** – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета<sup>1)</sup>, главный научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования<sup>2)</sup>.

**Андрей Владиславович Семёнов** – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета<sup>1)</sup>, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования<sup>2)</sup>.

**Андрей Дмитриевич Новаковский** – старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета<sup>1)</sup>, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования<sup>2)</sup>.

**Евгений Борисович Окаев** – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры аналитической химии химического факультета.

#### Authors:

**Vladimir V. Egorov**, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry<sup>a</sup>, and chief researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation<sup>b</sup>.

[egorvv@bsu.by](mailto:egorvv@bsu.by)

<https://orcid.org/0000-0001-9414-0423>

**Andrei V. Siamionau**, postgraduate student at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry<sup>a</sup>, and junior researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation<sup>b</sup>.

[ands831@gmail.com](mailto:ands831@gmail.com)

<https://orcid.org/0000-0002-6478-0435>

**Andrei D. Novakovskii**, senior lecturer at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry<sup>a</sup>, and junior researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation<sup>b</sup>.

[navakouski@bsu.by](mailto:navakouski@bsu.by)

**Yauhen B. Akayeu**, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

[akayeu@bsu.by](mailto:akayeu@bsu.by)

<https://orcid.org/0000-0002-6377-1975>

прогнозировать влияние фоновой концентрации хлорида цинка в исследуемом растворе на наклоны электродных функций, значения нижнего предела обнаружения и коэффициенты селективности.

**Ключевые слова:** тетраданоцинкат-селективный электрод; модель многочастичного приближения; лигандная функция; нижний предел обнаружения; наклон; коэффициенты селективности.

**Благодарность.** Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (проект № 20190746).

## THEORETICAL DESCRIPTION OF THE LIGAND FUNCTION FOR IONOSELECTIVE ELECTRODES REVERSIBLE TO METAL ANION COMPLEXES

### 3. MODELING OF THE ELECTRODE RESPONSE IN LIGAND AND FOREIGN IONS SOLUTIONS USING THE MULTI-SPECIES APPROACH MODEL

V. V. EGOROV<sup>a,b</sup>, A. V. SIAMIONAU<sup>a,b</sup>, A. D. NOVAKOVSKII<sup>a,b</sup>, Y. B. AKAYEU<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

<sup>b</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: V. V. Egorov (egorvv@bsu.by)

A description for the ligand function of the tetrathiocyanatozincate selective electrode, has been proposed, using a multi-species approach model. This model takes into account simultaneous phase-boundary, diffusion-controlled, processes of ion exchange between tetrathiocyanatozincate, thiocyanate and foreign ions unable to form zinc complexes, as well as distribution of the neutral zinc complex between phases, partial decomposition of quaternary ammonium tetrathiocyanatozincate salt and stepwise complex formation processes in water phase. The model is based on solving the system of equations describing several interphase and intraphase equilibria, assuming that diffusion flows of all membrane and solution components at the phase boundary are stationary. It provides the adequate description of tetrathiocyanatozincate selective electrode in solutions of the ligand, foreign ions and mixed solutions of the above, and predicts the effect of zinc chloride concentration in the sample solution upon electrode function slopes, lower detection limits and selectivity coefficients.

**Keywords:** tetrathiocyanatozincate selective electrode; multi-species approach model; ligand function; lower detection limit; response slope; selectivity coefficients.

**Acknowledgements.** This work was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (project No. 20190746).

## Введение

Существенный прогресс в понимании механизмов отклика ионоселективных электродов (ИСЭ), достигнутый в последнее время [1–4], в совокупности с развитием вычислительной техники обуславливает возрастание роли математического моделирования не только для объяснения и предсказания поведения ИСЭ в реальном эксперименте, но и для оптимизации дизайна ИСЭ и условий их применения при решении конкретных аналитических задач [5–16]. Построение математической модели всегда предполагает нахождение компромисса между относительной простотой, наглядностью, возможностью интуитивного восприятия воздействия ключевых факторов на аналитические характеристики электрода и строгостью представления. Наиболее простые и наглядные математические модели сводятся к получению уравнений, в явном виде описывающих отклик ИСЭ как функцию основных термодинамических и диффузионных параметров, анализ которых позволяет предсказать влияние каждого из этих параметров на соответствующие аналитические характеристики ИСЭ. При этом обеспечивается очень высокая скорость счета, что дает возможность с помощью обычных ПК исследовать воздействие различных факторов на отклик ИСЭ в ходе длительных экспериментов, в том числе в динамике, в тысячи раз быстрее, чем экспериментальным путем. Ввиду сложности рассматриваемой системы и многообразия протекающих в ней процессов получение таких уравнений возможно только при введении ряда в той или иной мере обоснованных допущений, позволяющих выделить ключевые факторы

влияния и пренебречь остальными, что, во-первых, снижает точность прогнозирования, а во-вторых, справедливо только при соблюдении определенных граничных условий. Однако учет большего числа факторов приводит к существенному усложнению модели, математический аппарат которой обычно представляет собой систему уравнений (часто нелинейных, а иногда и трансцендентных), решение которой находится итерационными методами. Такие модели дают более строгое описание поведения ИСЭ в реальном эксперименте, могут быть использованы за пределами граничных условий (например, концентрационных), оговариваемых в более простых моделях, и позволяют оценить справедливость допущений, принимаемых в рамках более простых моделей, однако при этом теряется наглядность и существенно снижается скорость счета, поэтому сопоставление результатов, получаемых при использовании моделей различной сложности, представляет самостоятельный интерес.

В предыдущих статьях [17; 18] в рамках стационарной диффузионной модели получены уравнения, в явном виде описывающие зависимость нижнего предела обнаружения (НПО) и селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к иону лиганда от значений констант ионного обмена, устойчивости комплексов, а также диффузионных параметров, контролируемых условиями эксперимента, и показано хорошее соответствие расчетных данных с экспериментальными. Основным допущением указанной модели является пренебрежение влиянием ионного обмена, протекающего на межфазной границе, на концентрацию потенциалопределяющих ионов в мембране, а также пренебрежение образованием роданидных комплексов цинка с лигандным числом больше единицы в уравнениях материального баланса, что справедливо только в области достаточно низких концентраций постороннего иона и роданида соответственно. Кроме того, данная модель дает только раздельную оценку вкладов ионного обмена и распределения молекулярного комплекса цинка в величину НПО и не позволяет сравнить рассчитываемые значения коэффициентов селективности, относящиеся к методу отдельных растворов [19], со значениями, получаемыми в варианте смешанных растворов.

В настоящей работе предложено более универсальное описание отклика тетрароданоцинкат-селективного электрода, основанное на совмещении представлений стационарной диффузионной модели и модели многочастичного приближения (ММП) [20–25], первоначально разработанного в предположении термодинамического контроля потенциала и учитывающего большое количество внутри- и межфазных равновесий, а следовательно, одновременное существование значительного числа разнообразных частиц в фазах мембраны и раствора. Предлагаемая модель позволяет проводить совместный учет вкладов ионного обмена, частичного разложения соли ионообменника с тетрароданоцинкатом на соль ионообменника с роданидом и нейтральный комплекс цинка, а также распределения электронной-трального комплекса между фазами в НПО тетрароданоцинкат-селективного электрода по отношению к роданиду. Кроме того, рассматриваемая модель дает возможность оценить значение верхнего предела обнаружения, а также значения коэффициентов селективности, получаемые методами отдельных и смешанных растворов. Результаты моделирования сопоставлены с данными, полученными в рамках более простой модели [17; 18], и экспериментальными данными [26].

### Теоретические основы

**Электродная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида и посторонних ионов в отсутствие фоновых ионов цинка в исследуемом растворе.** Согласно уравнению Нернста потенциал тетрароданоцинкатного электрода в предположении постоянства коэффициентов активности тетрароданоцинката в обеих фазах описывается уравнением

$$E = E_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]_{\text{в контакте с мембраной}}}{[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]_{\text{в растворе}}}, \quad (1)$$

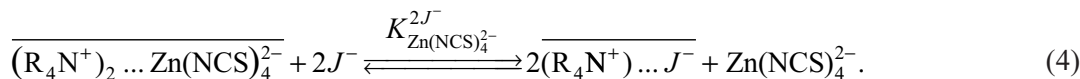
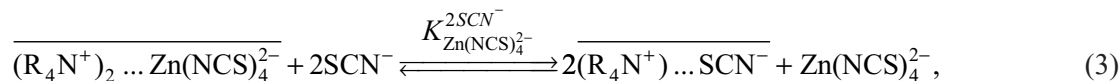
где  $[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]_{\text{в контакте с мембраной}}$  и  $[\text{Zn(NCS)}_4^{2-}]_{\text{в растворе}}$  – равновесные концентрации тетрароданоцинкатного комплекса в контактирующих слоях раствора и мембраны соответственно (здесь и далее горизонтальной чертой сверху обозначена фаза мембраны),  $\theta = \frac{RT}{F}$ .

Далее, принимая концентрацию аниона тетрароданоцинката в мембране пропорциональной концентрации его ионного ассоциата с ионообменником и обозначая концентрации соответствующих компонентов на межфазной границе символами  $C'_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}$ ,  $\overline{C'_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn(NCS)}_4^{2-}}}$ , получаем уравнение (1) в следующей форме:

$$E = E_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{C'_{\text{Zn(NCS)}_4^{2-}}}{\overline{C'_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn(NCS)}_4^{2-}}}}. \quad (2)$$

Здесь и далее символом  $C'$  обозначены концентрации на межфазной границе.

При погружении тетрароданоцинкат-селективного электрода в раствор, содержащий роданид-ионы и (или) посторонние ионы  $J^-$ , протекают процессы ионного обмена:



В результате в приэлектродном слое водного раствора появляется тетрароданоцинкат, который ступенчато диссоциирует с образованием роданид-ионов, роданидных комплексов с лигандным числом от 1 до 3 и катионов цинка, а концентрация тетрароданоцинкат-иона в фазе мембраны снижается вследствие уменьшения концентрации ионного ассоциата  $\overline{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}$ .

Одновременно происходит распределение молекулярного комплекса  $\text{Zn}(\text{NCS})_2$  между мембраной и исследуемым раствором. Поскольку мембрана находится в постоянном контакте с внутренним раствором, содержащим ионы цинка и роданида, молекулярный комплекс  $\text{Zn}(\text{NCS})_2$  в связи с экстракцией из внутреннего раствора сравнения всегда присутствует в мембране:



где  $P$  – константа распределения.

Согласно условиям моделируемого эксперимента (вымачивание в  $10^{-3}$  моль/л растворе  $\text{ZnCl}_2$  на фоне 0,18 моль/л  $\text{KSCN}$ ) концентрация молекулярной формы комплекса в мембране, приведенной в равновесие с кондиционирующим раствором, составляет примерно  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

В результате протекания ионообменных процессов, описываемых уравнениями (3) и (4), возникают градиенты концентраций соответствующих компонентов в фазах раствора и мембраны. В стационарном состоянии скорость доставки ионов четвертичного аммониевого катиона к межфазной границе за счет диффузии ионного ассоциата  $\overline{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}$  из объема мембраны совпадает с суммарной скоростью отвода ионов четвертичного аммониевого катиона в виде ионных ассоциатов  $\overline{(\text{R}_4\text{N}^+) \dots \text{SCN}^-}$  и в глубь мембраны:

$$2\bar{J}_{\overline{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}} = \bar{J}_{\overline{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}} + \bar{J}_{\overline{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-}}. \quad (6)$$

Согласно закону диффузии Фика уравнение (6) принимает вид

$$2 \left( \frac{\bar{C}_R^{\text{tot}}}{2} - \bar{C}'_{\overline{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}} \right) \frac{\bar{D}_{\overline{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}}}{\delta_{\overline{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}}} = \bar{C}'_{\overline{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}} \cdot \frac{\bar{D}_{\overline{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}}}{\delta_{\overline{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}}} + \bar{C}'_{\overline{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-}} \cdot \frac{\bar{D}_{\overline{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-}}}{\delta_{\overline{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-}}}, \quad (7)$$

где  $\delta$  – толщина диффузионного слоя для соответствующего компонента;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\bar{C}_R^{\text{tot}}$  – общая концентрация четвертичного аммониевого катиона в мембране.

Принимая в первом приближении равенство коэффициентов диффузии и толщин диффузионных слоев всех частиц в фазах мембраны и водного раствора, получаем уравнение (8), которое отвечает условию постоянства концентрации ионообменника по профилю мембраны:

$$\bar{C}_R^{\text{tot}} = 2\bar{C}'_{\overline{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}} + \bar{C}'_{\overline{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}} + \bar{C}'_{\overline{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-}}. \quad (8)$$

Аналогичным образом скорость доставки ионов цинка к межфазной границе за счет диффузии ионного ассоциата  $\overline{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}$  и молекулярного комплекса  $\overline{\text{Zn}(\text{NCS})_2}$  из объема мембраны в стационарном состоянии должна соответствовать суммарной скорости отвода ионов цинка и образуемых им комплексов в глубь исследуемого раствора:

$$\bar{J}_{\overline{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}} + \bar{J}_{\overline{\text{Zn}(\text{NCS})_2}} = \sum J_{\text{Zn}^{\text{tot}}}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\bar{C}_R^{\text{tot}}}{2} - \bar{C}'_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} \right) \frac{\bar{D}}{\delta} + \left( \bar{C}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2}^0 - \bar{C}'_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} \right) \frac{\bar{D}}{\delta} = \\ & = \left( C'_{\text{Zn}^{2+}} + C'_{\text{Zn}(\text{NCS})^+} + C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} + C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_3^-} + C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} \right) \frac{D}{\delta}, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $\bar{C}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2}^0$  – концентрация молекулярного комплекса в объеме мембраны.

Условия стационарности по роданид-иону и постороннему иону  $J^-$  описываются уравнениями

$$\begin{aligned} & 2\bar{J}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} + 4\bar{J}_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} - \bar{J}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{NCS}^-} = \sum J_{\text{SCN}^{\text{tot}}}, \\ & 2 \left( \bar{C}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2}^0 - \bar{C}'_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} \right) \frac{\bar{D}}{\delta} + 4 \left( \frac{\bar{C}_R^{\text{tot}}}{2} - \bar{C}'_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} \right) \frac{\bar{D}}{\delta} - \bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{NCS}^-} \cdot \frac{\bar{D}}{\delta} = \\ & = \left( (C'_{\text{SCN}^-} - x) + C'_{\text{Zn}(\text{NCS})^+} + 2C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} + 3C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_3^-} + 4C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} \right) \frac{D}{\delta}, \end{aligned} \quad (10)$$

здесь  $x$  – общая концентрация роданид-аниона в объеме водного раствора;

$$\begin{aligned} & \bar{J}_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-} = J_{J^-}, \\ & \bar{C}'_{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-} \cdot \frac{\bar{D}}{\delta} = [y - C'_{J^-}] \frac{D}{\delta}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $y$  – общая концентрация постороннего аниона  $J^-$  в объеме водного раствора.

Выражения для констант ионного обмена и константы распределения молекулярного комплекса, получаемые из (3)–(5), вместе с условиями стационарности (7), (8), (10), (11) дают 7 уравнений, в которых фигурируют концентрации следующих частиц в поверхностных слоях мембраны и раствора (всего 11 неизвестных):  $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{NCS})_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NCS})^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $J^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\overline{\text{Zn}(\text{NCS})_2}$ ,  $\overline{\text{R}_4\text{N}^+ \dots \text{SCN}^-}$ ,  $\overline{\text{R}_4\text{N}^+ \dots J^-}$ ,  $\overline{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}$ .

Выражения для ступенчатых констант устойчивости комплексов цинка, значения которых приведены в [27] ( $K_1 = 37$ ;  $K_2 = 0,98$ ;  $K_3 = 0,89$ ;  $K_4 = 32$ ), дают 4 недостающих уравнения. В итоге получаем систему из 11 уравнений с 11 неизвестными, решая которую можно определить значения концентрации свободного тетрароданоцинката и его ассоциата с четвертичным аммониевым катионом в поверхностных слоях раствора и мембраны соответственно и рассчитать по уравнению (2) значение потенциала в любом растворе с заданными концентрациями роданид-иона и постороннего аниона  $J^-$ .

**Электродная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида и посторонних ионов в присутствии постоянной фоновой концентрации хлорида цинка в исследуемом растворе.** Ввиду малых констант устойчивости и значительно более низкой липофильности хлоридных комплексов по сравнению с роданидными, а также в связи с чрезвычайно низким значением константы обмена хлорид-ионов на тетрароданоцинкат ( $K_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}}^{2\text{Cl}^-} < 10^{-22}$ ) участием соответствующих ионов в ионообменных процессах можно пренебречь. Таким образом, рассмотренная выше система уравнений после минимальной модификации, связанной с изменением условия стационарности потоков по цинку, описываемого выражением (9), применима также для расчета концентраций тетрароданоцинката в поверхностных слоях раствора и мембраны. В присутствии фона хлорида цинка в исследуемом растворе уравнение (9) принимает вид (12)

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\bar{C}_R^{\text{tot}}}{2} - \bar{C}'_{(\text{R}_4\text{N}^+)_2 \dots \text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} \right) \frac{\bar{D}}{\delta} + \left( \bar{C}_{\text{Zn}(\text{NCS})_2}^0 - \bar{C}'_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} \right) \frac{\bar{D}}{\delta} = \\ & = \left( C'_{\text{Zn}^{2+}} + C'_{\text{Zn}(\text{NCS})^+} + C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_2} + C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_3^-} + C'_{\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}} - C_{\text{ZnCl}_2}^0 \right) \frac{D}{\delta}, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $C_{\text{ZnCl}_2}^0$  – концентрация хлорида цинка в объеме раствора.



## Результаты моделирования и их обсуждение

**Наклоны электродных функций тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида и посторонних ионов и НПО.** Для проведения моделирования использовали значения следующих параметров: концентрации ионообменника в соответствии с условиями эксперимента<sup>1</sup> ( $10^{-2}$  моль/л); константы обмена тетрароданоцинката на роданид ( $3 \cdot 10^{-14}$ ), перхлорат ( $8 \cdot 10^{-13}$ ), нитрат<sup>2</sup> ( $2 \cdot 10^{-18}$ ), коэффициентов диффузии в фазах раствора и мембраны ( $1 \cdot 10^{-9}$  и  $5 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> соответственно) [28; 29]; скорости перемешивания (150 об/мин) и времени измерения (5 мин). Во всех случаях значение стандартного потенциала для тетрароданоцинката условно принималось равным нулю.

Важнейшим отличием ММП от простой динамической диффузионной модели (ПДМ), рассмотренной в [17; 18], является то, что она учитывает возможные изменения концентрации тетрароданоцинката в мембранной фазе. Полученные результаты представлены на рис. 1.

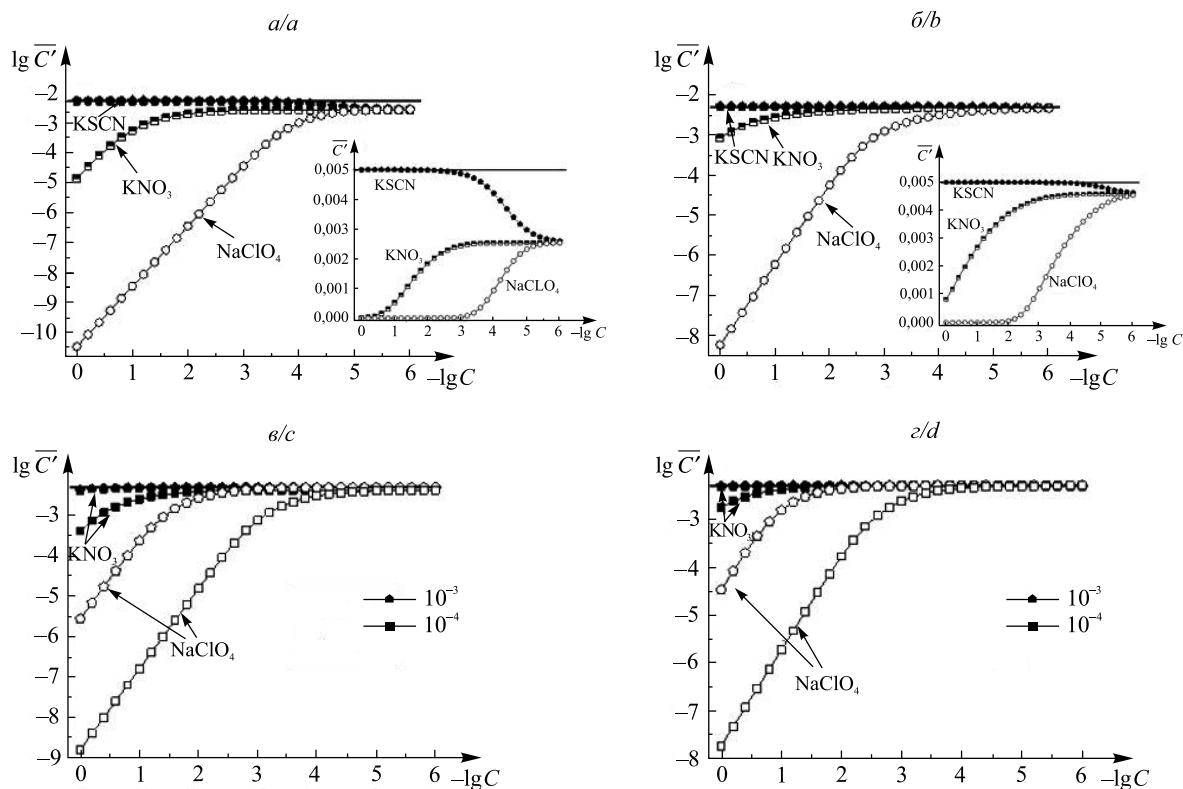


Рис. 1. Зависимость концентрации тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны от концентрации роданида и посторонних ионов в растворах индивидуальных ионов (а, б); в смешанных растворах на фоне постоянной концентрации роданида (в, з); в отсутствие в исследуемом растворе  $ZnCl_2$  (а, в); в присутствии  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л фона  $ZnCl_2$  (б, з). Концентрации роданида в смешанных растворах указаны на фрагментах (в, з) рисунка

Fig. 1. Dependence of tetrathiocyanatozincate concentration in the surface membrane layer upon thiocyanate and foreign ions' concentrations: in solutions containing an individual ion (a, b); in mixed solutions on the background of constant thiocyanate concentration (c, d); in absence of  $ZnCl_2$  in the sample solution (a, c); in presence of  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/L  $ZnCl_2$  background (b, d). Thiocyanate concentrations in mixed solutions are shown in the corresponding plots (c, d)

Из рис. 1 следует, что основной постулат ПДМ, согласно которому изменением концентрации тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны можно пренебречь [17; 18] даже в отсутствие посторонних ионов, справедлив только при достаточно высокой концентрации роданида в исследуемом растворе. При низких концентрациях роданида в растворе либо в его отсутствие следует учитывать протекание следующего процесса:



<sup>1</sup>Таразевич М. Я. Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02. Минск, 2006. 21 с.

<sup>2</sup>Там же.

Несмотря на то что константа равновесия этого процесса очень мала (порядка  $2 \cdot 10^{-17}$ ), концентрация тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны несколько уменьшается (см. рис. 1, *a*, врезка), хотя это изменение и не катастрофичное, чтобы существенно повлиять на значения потенциала, рассчитываемые по уравнению (2). В присутствии постоянной фоновой концентрации хлорида цинка в исследуемом растворе равновесие процесса (13) сдвигается влево и изменение концентрации тетрароданоцинката в мембране в области низких концентраций роданида проявляется в гораздо меньшей степени (см. рис. 1, *б*, врезка).

Из рис. 1 также следует, что предположение об отсутствии влияния ионообменного процесса на концентрацию тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны справедливо только до определенного предела концентраций посторонних ионов. Так, в отсутствие ионов цинка в исследуемом растворе влиянием ионного обмена на концентрацию тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны можно пренебречь только при концентрациях меньше  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л в случае нитрата и меньше  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л в случае перхлората (см. рис. 1, *a*). В присутствии фоновой концентрации хлорида цинка верхние пределы концентраций нитрата и перхлората, при которых указанное допущение справедливо, несколько увеличиваются (см. рис. 1, *б*). Если в исследуемом растворе присутствует роданид, влияние ионообменного процесса существенно уменьшается. Например, в растворе с концентрацией роданида  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л влияние нитрата и перхлората начинает проявляться при концентрациях выше  $1 \cdot 10^{-1}$  и  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л соответственно (см. рис. 1, *в*). В присутствии фоновой раствора хлорида цинка происходит дальнейшее уменьшение влияния ионообменного процесса на концентрацию тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны (см. рис. 1, *з*). Из полученных данных следует, что введение в исследуемый раствор фона хлорида цинка должно приводить к улучшению селективности к иону лиганда (роданиду) относительно посторонних анионов, не образующих комплексы с цинком.

На рис. 2 приведены электродные функции тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах роданида и посторонних ионов, рассчитанные в рамках ММП и ПДМ, описанной в [17; 18].

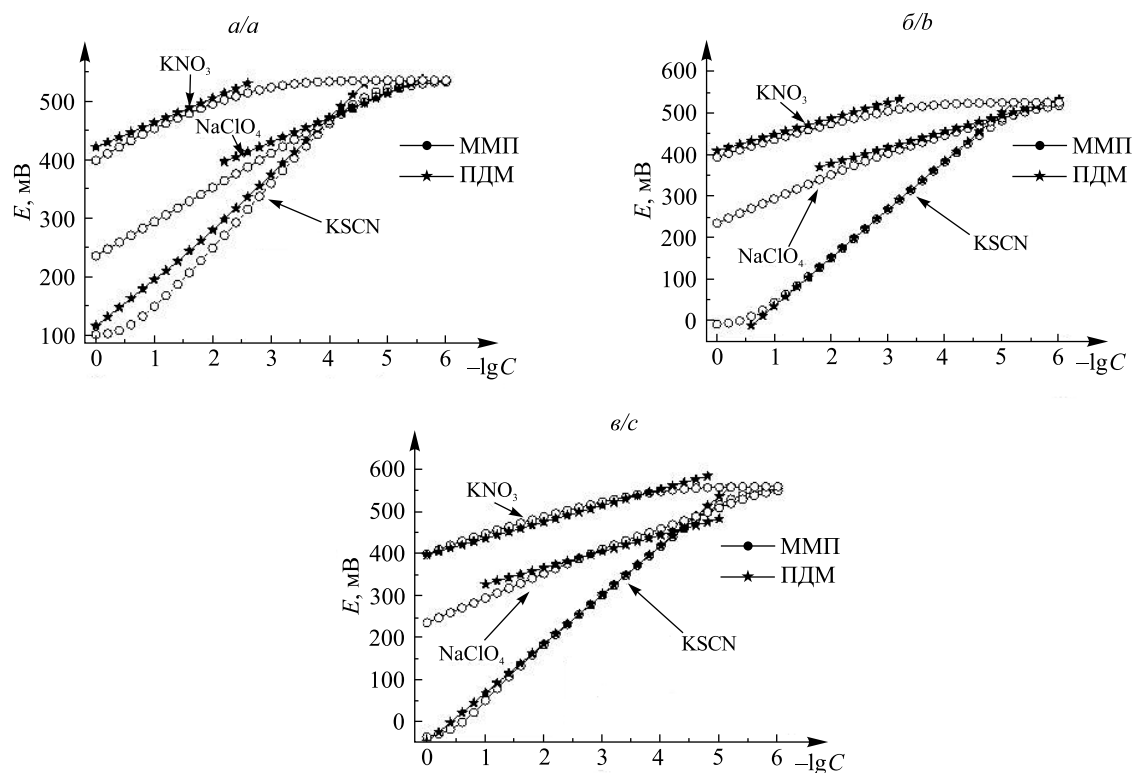


Рис. 2. Электродные функции в растворах роданида калия, нитрата калия и перхлората натрия в отсутствие ионов цинка (*a*) и в присутствии  $10^{-2}$  моль/л (*б*) и 0,1 моль/л (*в*) фоновой концентрации цинка

Fig. 2. Electrode functions in potassium thiocyanate, potassium nitrate and sodium perchlorate in absence of zinc ions (*a*), in presence of  $10^{-2}$  mol/L (*b*) and 0.1 mol/L (*c*) of background zinc concentration

Из рис. 2 видно, что во всех рассмотренных случаях имеется диапазон концентраций, в котором графики электродных функций, полученные в рамках обеих моделей, хорошо согласуются между собой, а именно в области высоких концентраций для нитрата, низких концентраций для перхлората и в промежуточной концентрационной области для роданида. При этом хорошо согласуются как абсолютные значения потенциала, так и наклоны электродных функций, причем согласие между обеими моделями улучшается в присутствии хлорида цинка в исследуемом растворе.

В области высоких концентраций перхлората интенсивность протекания ионообменного процесса, описываемого уравнением (4), становится слишком большой, чтобы уменьшением концентрации тетрароданоцинката в мембране можно было пренебречь. В результате в соответствии с уравнением (2) происходит отклонение электродной функции в область более низких значений потенциала по сравнению с рассчитанными в рамках ПДМ значениями. Принципиальным различием электродных функций, полученных в рамках рассматриваемых моделей, является то, что в ПДМ отсутствуют ограничения на соблюдение линейной зависимости в области низких концентраций, тогда как ММП позволяет предсказать наличие НПО для соответствующих ионов.

Так, при концентрациях нитрата порядка  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л наблюдается отклонение электродной функции от линейной зависимости. Это объясняется тем, что в области низких концентраций нитрата количество тетрароданоцинката в приэлектродном слое, от которого зависит величина потенциала, определяется процессами не столько ионного обмена, сколько распределения нейтрального комплекса цинка между мембраной и раствором (см. уравнение (5)) и частичного разложения соли тетрароданоцинката с ионообменником согласно уравнению (13). Поэтому нитратная функция тетрароданоцинкат-селективного электрода характеризуется НПО. Аналогичная ситуация имеет место и в случае перхлората и роданида, но в области более низких концентраций. Сравнительные характеристики электродных функций, полученные в рамках обеих моделей, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Количественные характеристики электродных функций,  
рассчитанные в рамках ПДМ и ММП

Table 1

Quantitative characteristics of electrode functions calculated under simple dynamic diffusion model and multi-species approach model

Ион	Концентрация $ZnCl_2$ в исследуемом растворе, моль/л	Наклон, мВ на декаду		Концентрационный диапазон, моль/л	НПО, моль/л	
		ПДМ	ММП		ПДМ*	ММП**
$SCN^-$	0	93	106	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
	$1 \cdot 10^{-2}$	116	120		$3,4 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
	$1 \cdot 10^{-1}$	116	114		$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
$ClO_4^-$	0	42	58	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$	—	$6,9 \cdot 10^{-5}$
	$1 \cdot 10^{-2}$	39	58			$6,3 \cdot 10^{-6}$
	$1 \cdot 10^{-1}$	39	55			$1,6 \cdot 10^{-5}$
$NO_3^-$	0	42	48	$1 - 1 \cdot 10^{-2}$	—	$1,1 \cdot 10^{-3}$
	$1 \cdot 10^{-2}$	39	44			$6,3 \cdot 10^{-4}$
	$1 \cdot 10^{-1}$	39	40			$6,2 \cdot 10^{-4}$

Примечание. \* – значения НПО рассчитывались согласно [17] по уравнению (10) в отсутствие цинка в растворе и по уравнению (11) в присутствии цинка в растворе; \*\* – значения НПО определялись по отклонению функции от линейной зависимости на  $S \lg 2$  (мВ), где  $S$  – наклон электродной функции.

Из табл. 1 видно, что обе модели предсказывают сверхнернстовский наклон роданидной функции, возрастающий при введении в раствор хлорида цинка. При этом только ММП прогнозирует зависимость наклона от концентрации ионов цинка в растворе. Обе модели также предсказывают наклон несколько ниже нернстовского в растворах посторонних анионов. При этом лучшее соответствие между моделями достигается в случае нитрат-иона, что согласуется с меньшим его влиянием на концентрацию тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны, изменение которой не учитывается в ПДМ. Значения НПО по роданиду, рассчитанные в рамках обеих моделей, удовлетворительно согласуются

друг с другом (см. табл. 1), однако только ММП дает возможность оценить значения НПО в растворах посторонних ионов. Следует также отметить хорошее соответствие полученных значений НПО для роданида с экспериментальными данными ( $6,5 \cdot 10^{-6}$ – $2,8 \cdot 10^{-6}$  моль/л) [26].

Достоинством ММП является также то, что она позволяет смоделировать отклик электрода в смешанном растворе, содержащем роданид-ионы и посторонние ионы одновременно. На рис. 3 приведены электродные функции тетрароданоцинкат-селективного электрода в растворах нитрата и перхлората на фоне роданид-ионов, рассчитанные в рамках настоящей модели.

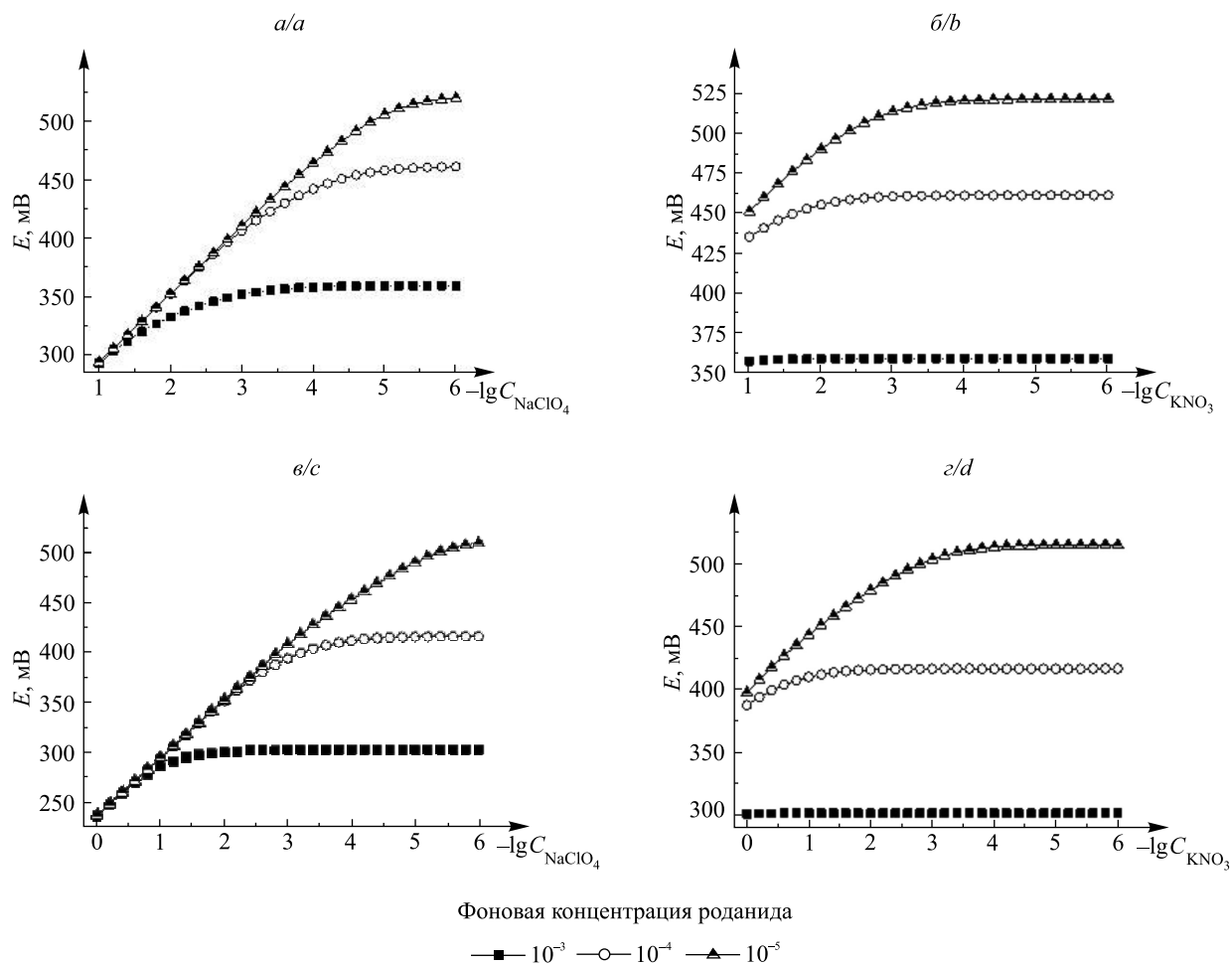


Рис. 3. Электродные функции в смешанных растворах роданид-перхлората (а, в), роданид-нитрата (б, г) в отсутствие цинка (а, б) и в присутствии  $10^{-1}$  моль/л концентрации цинка (в, г)

Fig. 3. Electrode functions in mixed thiocyanate-perchlorate (a, c) and thiocyanate-nitrate (b, d) solutions, in absence of zinc (a, b) and in presence of  $10^{-1}$  mol/L zinc (c, d)

Из рис. 3 видно, что в случае как с нитратом, так и с перхлоратом влияние посторонних ионов на потенциал резко снижается при увеличении концентрации роданида в растворе, при этом в обоих случаях введение в раствор хлорида цинка приводит к уменьшению мешающего влияния посторонних ионов. Наблюдаемый эффект объясняется тем, что одновременное присутствие ионов цинка и роданида в исследуемом растворе вызывает образование тетрароданоцинката, в результате чего равновесие ионообменного процесса, описываемого уравнением (4), смещается влево. Рассчитанные зависимости хорошо согласуются с известными экспериментальными данными [26].

Естественно, что мешающее влияние постороннего иона при фиксированной концентрации роданида должно непосредственно зависеть от концентрации образовавшегося тетрароданоцинкатного комплекса, которая, в свою очередь, обусловлена фоновой концентрацией цинка в растворе. Соответствующая зависимость приведена на рис. 4.

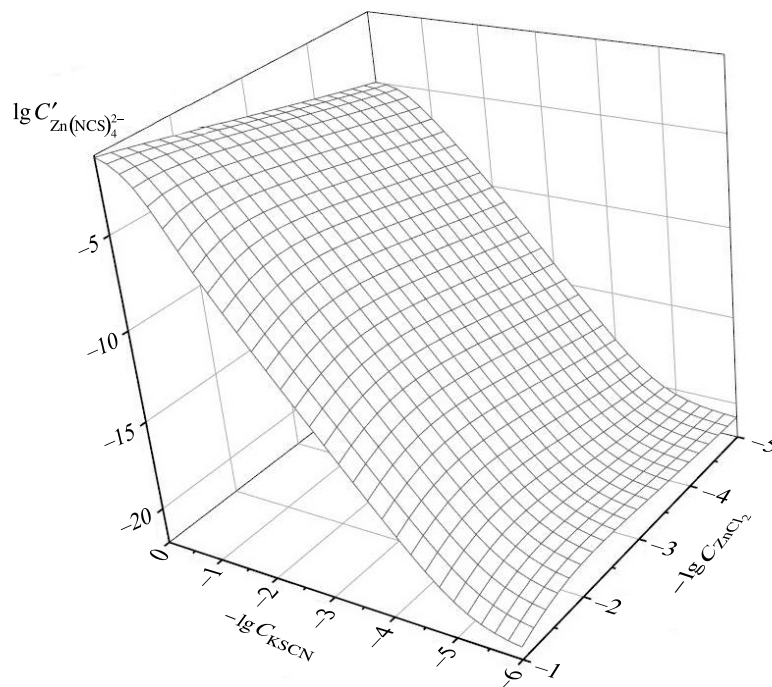


Рис. 4. Зависимость концентрации тетрароданоцинкатного комплекса от общей концентрации роданида и цинка в исследуемом растворе  
Fig. 4. Dependence of tetrathiocyanatozincate complex concentration upon total thiocyanate and zinc concentrations in the sample solution

Зависимость концентрации тетрароданоцинката от концентрации хлорида цинка в растворе проходит через максимум (см. рис. 4), положение которого обуславливается концентрацией как хлорида цинка, так и роданида в исследуемом растворе и который сдвигается в область более высоких концентраций хлорида цинка по мере увеличения содержания роданида. В рабочем диапазоне концентраций роданида ( $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л) максимальное количество тетрароданоцинката достигается в интервале концентраций хлорида цинка  $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л.

**Коэффициенты селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к роданиду относительно посторонних ионов.** Для расчета коэффициентов селективности использовали предложенное в [18] полуэмпирическое уравнение, описывающее значение потенциала в смешанных растворах:

$$E_{\text{mix}} = E_{\text{SCN}^-}^0 - S_{\text{SCN}^-} \cdot \lg \left( [\text{SCN}^-] + K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} \cdot [J^-]^{\frac{S_{J^-}}{S_{\text{SCN}^-}}} \right), \quad (14)$$

где  $E_{\text{mix}}$  – значение потенциала в смешанном растворе;  $S_{\text{SCN}^-}$ ,  $S_{J^-}$  – модули наклонов электродных функций в растворах роданида и постороннего иона соответственно.

В содержащих только один вид ионов растворах уравнение (14) принимает вид

$$E_{\text{SCN}^-} = E_{\text{SCN}^-}^0 - S_{\text{SCN}^-} \cdot \lg[\text{SCN}^-], \quad (15)$$

$$E_{J^-} = E_{\text{SCN}^-}^0 - S_{\text{SCN}^-} \cdot \lg K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} - S_{J^-} \cdot \lg[J^-]. \quad (16)$$

Из уравнений (15), (16) получается выражение, позволяющее рассчитать значения коэффициентов селективности, определяемые методом отдельных растворов:

$$\lg K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} = \frac{E_{\text{SCN}^-} - E_{J^-}}{S_{\text{SCN}^-}} + \lg[\text{SCN}^-] - \frac{S_{J^-}}{S_{\text{SCN}^-}} \cdot \lg[J^-].$$

Максимальные и минимальные значения коэффициентов селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к роданиду относительно нитрата и перхлората, рассчитанные из значений потенциалов в растворах индивидуальных ионов при различных концентрациях ( $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л для

роданида,  $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л для перхлората и  $1$ – $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л для нитрата) и приведенных в табл. 1 наклонов электродных функций в растворах этих ионов, представлены в табл. 2 и сопоставлены со значениями, полученными в рамках ПДМ в отсутствие цинка в растворе [18, уравнение (23)] и в присутствии постоянной фоновой концентрации хлорида цинка [18, уравнение (34)].

Из (14) следует, что коэффициенты селективности, определяемые методом смешанных растворов, вычисляются по формуле

$$K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}} = \frac{10^{\frac{E_{\text{SCN}^-}^0 - E_{\text{mix}}}{S_{\text{SCN}^-}} - [\text{SCN}^-]}}{[J^-]^{S_{\text{SCN}^-}}},$$

где  $E_{\text{mix}}$  – значение потенциала в смешанном растворе, рассчитанное в рамках ММП по уравнению (2);  $S_{\text{SCN}^-}$ ,  $S_{J^-}$  – модули наклонов электродных функций в растворах индивидуальных ионов;  $E_{\text{SCN}^-}^0$  – стандартный потенциал тетрароданоцинкат-селективного электрода для роданида, найденный путем экстраполяции линейного участка роданидной функции (в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) на концентрацию роданида, равную 1 моль/л. Значения стандартных потенциалов составляют 39,7 мВ в отсутствие ионов цинка в растворе, –60,7 мВ в присутствии  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л хлорида цинка и –74,3 мВ в присутствии  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л хлорида цинка. Основными критериями при выборе концентраций роданида и посторонних ионов для расчета коэффициентов селективности являлись выполнение линейного наклона роданидной функции в данной области концентраций и отклонение потенциала в смешанном растворе от фонового значения в растворе роданида не менее чем на 20 мВ. Полученные коэффициенты селективности приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Коэффициенты селективности тетрароданоцинкат-селективного электрода к роданид-иону относительно перхлората и нитрата, рассчитанные согласно ПДМ [18, уравнения (23), (34)] и ММП**

Table 2

**Selectivity coefficients of the tetrathiocyanatozincate electrode to thiocyanate ion in relation to perchlorate and nitrate, calculated according to the simple dynamic diffusion model [18, equations (23), (34)] and under the multi-species approach model**

Концентрация $\text{ZnCl}_2$ в исследуемом растворе, моль/л	$K_{\text{SCN}^-, J^-}^{\text{Pot}}$			
	Посторонний анион	ПДМ, метод отдельных растворов	ММП, метод отдельных растворов	ММП, метод смешанных растворов
–	$\text{ClO}_4^-$	–2,3	–1,84...–1,87	–1,86...–2,04*
$1 \cdot 10^{-2}$		–3,2	–2,72...–2,76	–2,82...–2,99**
$1 \cdot 10^{-1}$		–3,0	–2,44...–2,50	–2,50...–2,59**
–	$\text{NO}_3^-$	–3,5	–3,37...–3,46	–3,48...–3,61***
$1 \cdot 10^{-2}$		–4,2	–4,10...–4,14	–4,53****
$1 \cdot 10^{-1}$		–4,0	–3,78...–3,89	–4,05****

Примечание. Для метода смешанных растворов коэффициенты селективности рассчитывались при следующих концентрациях ионов: \* –  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л для роданида,  $1 \cdot 10^{-2}$  и  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л для перхлората; \*\* –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л для роданида,  $1 \cdot 10^{-1}$  и  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л для перхлората; \*\*\* –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л для роданида,  $1 \cdot 10^{-1}$  и 1 моль/л для нитрата; \*\*\*\* –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л для роданида, 1 моль/л для нитрата.

Коэффициенты селективности, полученные в рамках ПДМ и ММП, в целом хорошо согласуются друг с другом (см. табл. 2). В обоих случаях присутствие ионов цинка в исследуемом растворе приводит к существенному снижению коэффициентов селективности по отношению как к перхлорату, так

и к нитрату, при этом больший эффект достигается для  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора хлорида цинка. Для метода отдельных растворов рассчитанные в рамках ММП коэффициенты селективности несколько ниже, чем полученные согласно ПДМ, в особенности для перхлората, хотя для нитрата обе модели дают очень близкие значения коэффициентов селективности. Указанное различие объясняется тем, что модель ПДМ не учитывает изменения концентрации тетрароданоцинката в фазе мембраны в результате ионообменного процесса, тогда как на самом деле концентрация тетрароданоцинката в поверхностном слое мембраны, контактирующей с водным раствором, уменьшается прежде всего при обмене на перхлорат. Небольшая вариабельность коэффициентов селективности, рассчитанных согласно ММП, объясняется отклонениями от линейности электродных функций в используемом для вычислений концентрационном диапазоне. Расчет по методу смешанных растворов дает несколько более низкие значения коэффициентов селективности, поскольку ионы тетрароданоцинката, образующиеся в растворе в присутствии роданида, сдвигают влево равновесие ионообменного процесса, описываемого уравнением (4). Однако наблюдаемые различия невелики, что свидетельствует о внутренней непротиворечивости используемой модели.

### Заключение

Таким образом, из сопоставления аналитических характеристик тетрароданоцинкат-селективного электрода, рассчитанных с использованием ПДМ и ММП, друг с другом и с известными экспериментальными данными следует, что обе модели позволяют с приемлемой точностью прогнозировать наклон лигандной функции, значение НПО в растворах лиганда, а также коэффициенты селективности по отношению к посторонним ионам, не образующим комплексов с цинком. Достоинством ПДМ является то, что в ее рамках получены уравнения, описывающие искомые аналитические характеристики как функцию основных термодинамических и диффузионных параметров системы. Анализ этих уравнений позволяет обнаружить влияние ряда факторов, в том числе легко поддающихся регулированию, на аналитические характеристики ИСЭ. В то же время ММП, не будучи столь наглядной, является в целом более строгой и дает возможность точнее определить наклоны электродной функции в растворах липофильных посторонних ионов, оценить значения НПО в растворах этих ионов, а также описать электродную функцию в смешанных растворах.

### Библиографические ссылки

1. Sokalski T, Zwickl T, Bakker E, Pretsch E. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes. *Analytical Chemistry*. 1999;71(6):1204–1209. DOI: 10.1021/ac980944v.
2. Pretsch E. The new wave of ion-selective electrodes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2007;26(1):46–51. DOI: 10.1016/j.trac.2006.10.006.
3. Radu A, Peper S, Bakker E, Diamond D. Guidelines for improving the lower detection limit of ion-selective electrodes: a systematic approach. *Electroanalysis*. 2007;19(2–3):144–154. DOI: 10.1002/elan.200603741.
4. Zdrachek E, Bakker E. Potentiometric sensing. *Analytical Chemistry*. 2019;91(1):2–26. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b04681.
5. Morf WE, Pretsch E, de Rooij NF. Computer simulation of ion-selective membrane electrodes and related systems by finite-difference procedures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007;602(1):43–54. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.11.025.
6. Morf WE, Pretsch E, de Rooij NF. Theory and computer simulation of the time-dependent selectivity behavior of polymeric membrane ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008;614(1–2):15–23. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.10.027.
7. Egorov VV, Zdrachek EA, Nazarov VA. Improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients. *Analytical Chemistry*. 2014;86(8):3693–3696. DOI: 10.1021/ac500439m.
8. Bakker E. Evaluation of Egorov's improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients by numerical simulation. *Analytical Chemistry*. 2014;86(16):8021–8024. DOI: 10.1021/ac502638s.
9. Kisiel A, Michalska A, Maksymiuk K. Bilayer membranes for ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016;766:128–134. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.01.040.
10. Yuan D, Bakker E. Overcoming pitfalls in boundary elements calculations with computer simulations of ion selective membrane electrodes. *Analytical Chemistry*. 2017;89(15):7828–7831. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b01777.
11. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. Modeling of the effect of diffusion processes on the response of ion-selective electrodes by the finite difference technique: comparison of theory with experiment and critical evaluation. *Journal of Analytical Chemistry*. 2017;72(7):793–802. DOI: 10.1134/S1061934817070048.
12. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. Interface equilibria-triggered time-dependent diffusion model of the boundary potential and its application for the numerical simulation of the ion-selective electrode response in real systems. *Analytical Chemistry*. 2018;90(2):1309–1316. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04134.
13. Egorov VV, Novakovskii AD. Application of the interface equilibria-triggered dynamic diffusion model of the boundary potential for the numerical simulation of neutral carrier-based ion-selective electrodes response. *Analytica Chimica Acta*. 2018;1043:20–27. DOI: 10.1016/j.aca.2018.08.043.
14. Egorov VV, Novakovskii AD. Overcoming of one more pitfall in boundary element calculations with computer simulations of ion-selective electrode response. *ACS Omega*. 2019;4(1):1617–1622. DOI: 10.1021/acsomega.8b02926.

15. Egorov VV, Novakovskii AD. On the possibilities of potentiometric analysis in presence of small concentrations of highly interfering foreign ions: ways for reducing the interference. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019;847:113234. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113234.
16. Egorov VV, Novakovskii AD, Salih FA, Semenov AV, Akayev YB. Description of the effects of non-ion-exchange extraction and intra-membrane interactions on the ion-selective electrodes response within the interface equilibria-triggered model. *Electroanalysis*. 2020;32(4):674–682. DOI: 10.1002/elan.201900647.
17. Егоров ВВ, Семёнов АВ, Новаковский АД, Окаев ЕБ. Теоретическое описание лигандной функции ионоселективных электродов, обратимых к анионным комплексам металлов. 1. Нижний предел обнаружения и факторы, его определяющие. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020;2:17–28. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-2-17-28.
18. Егоров ВВ, Семёнов АВ, Новаковский АД, Окаев ЕБ. Теоретическое описание лигандной функции ионоселективных электродов, обратимых к анионным комплексам металлов. 2. Селективность по отношению к посторонним ионам. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020;2:29–42. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-2-29-42.
19. Umezawa Y, Bühlmann P, Umezawa K, Tohda K, Amemiya S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (Technical report). *Pure and Applied Chemistry*. 2000;72(10):1851–2082. DOI: 10.1351/pac200072101851.
20. Mikhelson KN, Lewenstam A, Didina SE. Contribution of the diffusion potential to the membrane potential and to the ion-selective electrode response. *Electroanalysis*. 1999;11(10–11):793–798. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4109(199907)11:10/11<793::AID-ELAN793>3.0.CO;2-K.
21. Mikhelson KN, Lewenstam A. Improvement of potentiometric selectivity of ion-exchanger based membranes doped with co-exchanger: origin of the effect. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1998;48(1–3):344–350. DOI: 10.1016/S0925-4005(98)00069-0.
22. Mikhelson KN, Lewenstam A. Modeling of divalent/monovalent ion selectivity of ion-exchanger-based solvent polymeric membranes doped with coexchanger. *Analytical Chemistry*. 2000;72(20):4965–4972. DOI: 10.1021/ac991317o.
23. Mikhelson KN, Smirnova AL. A new equation for the electrical potential of liquid and PVC membranes containing both neutral carriers and ion-exchangers. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1992;10(1):47–54. DOI: 10.1016/0925-4005(92)80010-U.
24. Mikhelson KN. Ion-selective electrodes in PVC matrix. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1994;18(1–3):31–37. DOI: 10.1016/0925-4005(94)87051-9.
25. Михельсон КН. Ионоселективные мембраны с двумя видами ионообменных групп: моделирование в рамках много-частичного приближения. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Физика. Химия*. 2003;1:53–65.
26. Рахманько ЕМ, Матвейчук ЮВ, Качанович ИВ. *Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии*. Минск: БГУ; 2017. 171 с.
27. Neumann JF, Raxon JR, Cummisky CJ. Anion exchange of metal complexes—III[1] the zinc-thiocyanate system. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1968;30(8):2243–2248. DOI: 10.1016/0022-1902(68)80223-4.
28. Dean JA. *Lange's handbook of chemistry*. New York: McGraw-Hill Professional Publishing; 1998. 1561 p.
29. Здрачек ЕА, Назаров ВА, Егоров ВВ. Метод оценки коэффициентов диффузии ионов в мембранах ионоселективных электродов из потенциальных данных. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2014;1:10–15.

## References

1. Sokalski T, Zwickl T, Bakker E, Pretsch E. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes. *Analytical Chemistry*. 1999;71(6):1204–1209. DOI: 10.1021/ac980944v.
2. Pretsch E. The new wave of ion-selective electrodes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2007;26(1):46–51. DOI: 10.1016/j.trac.2006.10.006.
3. Radu A, Peper S, Bakker E, Diamond D. Guidelines for improving the lower detection limit of ion-selective electrodes: a systematic approach. *Electroanalysis*. 2007;19(2–3):144–154. DOI: 10.1002/elan.200603741.
4. Zdrachek E, Bakker E. Potentiometric sensing. *Analytical Chemistry*. 2019;91(1):2–26. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b04681.
5. Morf WE, Pretsch E, de Rooij NF. Computer simulation of ion-selective membrane electrodes and related systems by finite-difference procedures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007;602(1):43–54. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.11.025.
6. Morf WE, Pretsch E, de Rooij NF. Theory and computer simulation of the time-dependent selectivity behavior of polymeric membrane ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008;614(1–2):15–23. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.10.027.
7. Egorov VV, Zdrachek EA, Nazarov VA. Improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients. *Analytical Chemistry*. 2014;86(8):3693–3696. DOI: 10.1021/ac500439m.
8. Bakker E. Evaluation of Egorov's improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients by numerical simulation. *Analytical Chemistry*. 2014;86(16):8021–8024. DOI: 10.1021/ac502638s.
9. Kisiel A, Michalska A, Maksymiuk K. Bilayer membranes for ion-selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016;766:128–134. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.01.040.
10. Yuan D, Bakker E. Overcoming pitfalls in boundary elements calculations with computer simulations of ion selective membrane electrodes. *Analytical Chemistry*. 2017;89(15):7828–7831. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b01777.
11. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. Modeling of the effect of diffusion processes on the response of ion-selective electrodes by the finite difference technique: comparison of theory with experiment and critical evaluation. *Journal of Analytical Chemistry*. 2017;72(7):793–802. DOI: 10.1134/S1061934817070048.
12. Egorov VV, Novakovskii AD, Zdrachek EA. Interface equilibria-triggered time-dependent diffusion model of the boundary potential and its application for the numerical simulation of the ion-selective electrode response in real systems. *Analytical Chemistry*. 2018;90(2):1309–1316. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04134.
13. Egorov VV, Novakovskii AD. Application of the interface equilibria-triggered dynamic diffusion model of the boundary potential for the numerical simulation of neutral carrier-based ion-selective electrodes response. *Analytica Chimica Acta*. 2018;1043:20–27. DOI: 10.1016/j.aca.2018.08.043.
14. Egorov VV, Novakovskii AD. Overcoming of one more pitfall in boundary element calculations with computer simulations of ion-selective electrode response. *ACS Omega*. 2019;4(1):1617–1622. DOI: 10.1021/acsomega.8b02926.



15. Egorov VV, Novakovskii AD. On the possibilities of potentiometric analysis in presence of small concentrations of highly interfering foreign ions: ways for reducing the interference. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019;847:113234. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113234.
16. Egorov VV, Novakovskii AD, Salih FA, Semenov AV, Akayeu YB. Description of the effects of non-ion-exchange extraction and intra-membrane interactions on the ion-selective electrodes response within the interface equilibria-triggered model. *Electroanalysis*. 2020;32(4):674–682. DOI: 10.1002/elan.201900647.
17. Egorov VV, Semenov AV, Novakovskii AD, Akayeu YB. Theoretical description of the ligand function for ionoselective electrodes reversible to metal anion complexes. 1. Lower detection limit and its determining factors. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;2:17–28. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-2-17-28.
18. Egorov VV, Semenov AV, Novakovskii AD, Akayeu YB. Theoretical description of the ligand function for ionoselective electrodes reversible to metal anion complexes. 2. Selectivity to foreign ions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;2:29–42. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-2-29-42.
19. Umezawa Y, Bühlmann P, Umezawa K, Tohda K, Amemiya S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (Technical report). *Pure and Applied Chemistry*. 2000;72(10):1851–2082. DOI: 10.1351/pac200072101851.
20. Mikhelson KN, Lewenstam A, Didina SE. Contribution of the diffusion potential to the membrane potential and to the ion-selective electrode response. *Electroanalysis*. 1999;11(10–11):793–798. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4109(199907)11:10/11<793::AID-ELAN793>3.0.CO;2-K.
21. Mikhelson KN, Lewenstam A. Improvement of potentiometric selectivity of ion-exchanger based membranes doped with co-exchanger: origin of the effect. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1998;48(1–3):344–350. DOI: 10.1016/S0925-4005(98)00069-0.
22. Mikhelson KN, Lewenstam A. Modeling of divalent/monovalent ion selectivity of ion-exchanger-based solvent polymeric membranes doped with coexchanger. *Analytical Chemistry*. 2000;72(20):4965–4972. DOI: 10.1021/ac991317o.
23. Mikhelson KN, Smirnova AL. A new equation for the electrical potential of liquid and PVC membranes containing both neutral carriers and ion-exchangers. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1992;10(1):47–54. DOI: 10.1016/0925-4005(92)80010-U.
24. Mikhelson KN. Ion-selective electrodes in PVC matrix. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1994;18(1–3):31–37. DOI: 10.1016/0925-4005(94)87051-9.
25. Mikhelson KN. [Ion-selective membranes with two types of ion-exchange groups: modeling in the framework of the multi-species approach]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Seriya 4. Fizika. Khimiya*. 2003;1:53–65. Russian.
26. Rakhman'ko EM, Matveichuk YuV, Kachanovich IV. *Rodnidnye komplekсы metallov v ekstraktsii i ionometrii* [Thiocyanate metal complexes in extraction and ionometry]. Minsk: Belarusian State University; 2017. 171 p. Russian.
27. Neumann JF, Raxon JR, Cuminsky CJ. Anion exchange of metal complexes—III[1] the zinc-thiocyanate system. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1968;30(8):2243–2248. DOI: 10.1016/0022-1902(68)80223-4.
28. Dean JA. *Lange's handbook of chemistry*. New York: McGraw-Hill Professional Publishing; 1998. 1561 p.
29. Zdrachek EA, Nazarov VA, Egorov VV. Method for estimating ion diffusion coefficients in membranes of ion-selective electrodes from potentiometric data. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2014;1:10–15. Russian.

Статья поступила в редколлегию 11.12.2020.  
Received by editorial board 11.12.2020.

УДК 546.561+535.37

## ПЕРЕИЗЛУЧАЮЩИЕ ПЛЕНКИ СОСТАВА ОКСИД – ЙОДИД МЕДИ(I) ДЛЯ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Г. П. ШЕВЧЕНКО<sup>1)</sup>, Ю. В. БОКШИЦ<sup>1)</sup>, Е. А. КОВЕЛЬ<sup>1)</sup>, Н. В. ШИНКЕВИЧ<sup>2)</sup>,  
А. В. МАЗАНИК<sup>2)</sup>, Д. А. ШЕРБАН<sup>3)</sup>, Н. Н. КУРМЕЙ<sup>3)</sup>, Л. И. БРУК<sup>3)</sup>, П. П. ПЕРШУКЕВИЧ<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>3)</sup>Институт прикладной физики, ул. Академией, 5, MD-2028, г. Кишинев, Молдова

<sup>4)</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,  
пр. Независимости, 68-2, 220072, г. Минск, Беларусь

Исследовано влияние пленок состава  $Al_2O_3 - CuI$  на фотоэлектрические параметры кремниевых солнечных элементов (СЭ). Наибольший прирост внешней квантовой эффективности фотоэлектрического преобразования СЭ в ближнем ультрафиолетовом диапазоне наблюдается для однослойных пленок состава  $50Al_2O_3 - 50CuI$ , прошедших термообработку при 280 °С в течение 30 мин, что соответствует относительному увеличению фототока при воздействии излучения спектрального состава AM1,5 (1000 Вт/м<sup>2</sup>) более чем на 35 %. Это подтверждает эффективность использования переизлучающих пленок состава  $Al_2O_3 - CuI$  для увеличения КПД кремниевых СЭ.

### Образец цитирования:

Шевченко ГП, Бокшиц ЮВ, Ковель ЕА, Шинкевич НВ, Мазаник АВ, Шербан ДА, Курмей НН, Брук ЛИ, Першукевич ПП. Переизлучающие пленки состава оксид – йодид меди(I) для кремниевых солнечных элементов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021; 1:50–57.

<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-50-57>

### For citation:

Shevchenko GP, Bokshyts YuV, Kovel CA, Shynkevich NV, Mazanik AV, Serban DA, Curmei NN, Bruk LI, Pershukovich PP. Re-emitting oxide – copper iodide(I) films for silicone solar cells. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;1:50–57. Russian.

<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-50-57>

### Авторы:

**Гвидона Петровна Шевченко** – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории нанохимии.

**Юлия Валентиновна Бокшиц** – кандидат химических наук; научный сотрудник лаборатории нанохимии.

**Екатерина Алексеевна Ковель** – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

**Надежда Владимировна Шинкевич** – инженер кафедры энергофизики физического факультета.

**Александр Васильевич Мазаник** – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий кафедрой энергофизики физического факультета.

**Дормидонт Архипович Шербан** – кандидат физико-математических наук, профессор; главный научный сотрудник.

**Николай Николаевич Курмей** – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник.

**Леонид Измайлович Брук** – кандидат физико-математических наук, доцент; ведущий научный сотрудник.

**Петр Павлович Першукевич** – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник.

### Authors:

**Gvidona P. Shevchenko**, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of nanochemistry.

[gvidonashevchenko@gmail.com](mailto:gvidonashevchenko@gmail.com)

**Yuliya V. Bokshyts**, PhD (chemistry); researcher at the laboratory of nanochemistry.

[julias106@mail.ru](mailto:julias106@mail.ru)

**Catherine A. Kovel**, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.

[gvidonashevchenko@gmail.com](mailto:gvidonashevchenko@gmail.com)

**Nadzeya V. Shynkevich**, engineer at the department of energy physics, faculty of physics.

[nadya.shinkevich.98@mail.ru](mailto:nadya.shinkevich.98@mail.ru)

**Alexander V. Mazanik**, PhD (physics and mathematics), docent; head of the department of energy physics, faculty of physics.

[mazanikalexander@gmail.com](mailto:mazanikalexander@gmail.com)

**Dormidont A. Serban**, PhD (physics and mathematics), full professor; chief researcher.

[serban@phys.asm.md](mailto:serban@phys.asm.md)

**Nicolai N. Curmei**, PhD (physics and mathematics); senior researcher.

[nicolai.curmei@phys.asm.md](mailto:nicolai.curmei@phys.asm.md)

**Leonid I. Bruk**, PhD (physics and mathematics), docent; leading researcher.

[leonid.bruc@phys.asm.md](mailto:leonid.bruc@phys.asm.md)

**Piotr P. Pershukovich**, PhD (physics and mathematics); senior researcher.

[p.persh@ifanbel.bas-net.by](mailto:p.persh@ifanbel.bas-net.by)

**Ключевые слова:** солнечные элементы; спектры пропускания; спектрально-люминесцентные свойства; фотоэлектрические параметры.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БРФФИ (№ X19MLDG-002).

## RE-EMITTING OXIDE – COPPER IODIDE(I) FILMS FOR SILICONE SOLAR CELLS

G. P. SHEVCHENKO<sup>a</sup>, Yu. V. BOKSHYTS<sup>a</sup>, C. A. KOVEL<sup>a</sup>, N. V. SHYNKEVICH<sup>b</sup>, A. V. MAZANIK<sup>b</sup>,  
D. A. SERBAN<sup>c</sup>, N. N. CURMEI<sup>c</sup>, L. I. BRUK<sup>c</sup>, P. P. PERSHUKEVICH<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

<sup>b</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

<sup>c</sup>Institute of Applied Physics, 5 Academiei Street, Chisinau, MD-2028, Moldova

<sup>d</sup>B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,  
68-2 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220072, Belarus

Corresponding author: Yu. V. Bokshyts (julias106@mail.ru)

The effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{CuI}$  oxide films on the photoelectric parameters of silicon solar cells (SCs) has been studied. The largest increase in the external quantum efficiency of photoelectric conversion of SCs in the near UV range is observed for monolayer films of the  $50\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $50\text{CuI}$  composition, heat-treated at  $280\text{ }^\circ\text{C}$  for 30 min, which corresponds to a relative increase in the photocurrent upon exposure to radiation of spectral composition AM1.5 ( $1000\text{ W/m}^2$ ) by more than 35 %. This confirms the efficiency of using re-emitting  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{CuI}$  films to increase the efficiency of silicon SCs.

**Keywords:** solar cell; transmission spectra; spectral and luminescent properties; photovoltaic parameters.

**Acknowledgements.** The work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X19MLDG-002).

### Введение

Одним из существенных факторов, ограничивающих применение солнечных элементов (СЭ), является низкая результативность преобразования ультрафиолетовых (УФ) квантов солнечного излучения в электричество [1; 2]. Поэтому особенно актуальна задача поиска систем, которые могли бы эффективно трансформировать УФ-излучение солнца в область максимальной спектральной чувствительности СЭ. Авторами данной статьи разработана оригинальная технология по созданию коллоидно-химическими методами люминесцирующих оксидных пленок на основе оксидов кремния, алюминия, германия и др., активированных редкоземельными ионами и наночастицами металлов или полупроводников, в частности  $\text{CuI}$  [3–8]. Эти пленки при их возбуждении УФ-излучением способны люминесцировать в видимой области спектра, в которой фоточувствительность кремниевых СЭ существенно выше. Так, люминесцирующие пленки состава оксид –  $\text{CuI}$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 370\text{ нм}$  трансформируют УФ-излучение в красную область спектра с эффективностью  $\sim 80\%$ , причем с излучаемыми при  $\lambda \sim 720\text{ нм}$  квантами, доля которых достигает почти  $100\%$  [3]. Представленные данные позволяют предположить, что модификация поверхности СЭ путем нанесения на нее люминесцирующих оксидных пленок, активированных  $\text{CuI}$ , может привести к существенному увеличению их КПД.

Цель работы – исследовать влияние пленок состава оксид –  $\text{CuI}$  на фотоэлектрические параметры кремниевых СЭ для установления возможности повышения их эффективности. В качестве оксидной матрицы использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Применение других оксидов будет предметом следующих публикаций.

### Материалы и методы исследования

Для формирования переизлучающих пленок золь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получали гидролизом  $10\%$  водного раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  в присутствии аммиака (1 : 1) с последующей отмывкой полученного осадка до начала самопептизации и ультразвуковым (УЗ) диспергированием (рН золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составил 5,5;  $w = 4,7\text{ мас. \%}$ ; размер частиц колебался в пределах 5–35 нм). К указанному золю при интенсивном перемешивании добавляли определенное количество порошка  $\text{CuI}$  марки «ч.» и проводили УЗ-обработку до получения

однородной суспензии. Одно- или двухслойные пленки формировали центрифужным способом путем нанесения суспензии на поверхность кварцевых подложек для измерения люминесцентных свойств и (или) на поверхность кремниевых СЭ для измерения их фотоэлектрических параметров. Каждый слой сушили на воздухе при 150 °С в течение 10 мин. Указанный режим термообработки был выбран опытным путем: данной температуры и времени достаточно для удаления адсорбированной и (частично) химически связанной воды и формирования гелеобразного слоя оксида. В работе использовали стандартные СЭ на основе монокристаллического кремния дырочной проводимости, в котором  $p-n$ -переход сформирован высокотемпературной диффузией фосфора.

Рентгенографическое исследование  $\text{CuI}$  проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (ИЦ «Буревестник», Россия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Размеры и форму частиц изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Спектры пропускания пленок снимали на спектрофотометре HR2000+ (*Ocean Optics*, США) по отношению к чистому кварцевому стеклу, коэффициент пропускания ( $K_{\text{проп}}$ ) которого принимали за 100 %. Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) пленок регистрировали на спектрофлуориметре СДЛ-2 (Россия) в интервале длин волн 200–900 нм. Нормировку СЛ осуществляли приведением интенсивности к единице в максимуме спектра. Измерения проводились при температуре 298 К. Для исследования темновых вольт-амперных характеристик (ВАХ) солнечных элементов до и после нанесения пленок использовали источник-измеритель Keithley 2400 (США), работающий в режиме генератора напряжения и измерителя силы тока. Погрешность определения напряжения и силы тока не превышала 0,1 %. Спектры ампер-ваттной фоточувствительности СЭ изучались посредством измерения фототока в области 200–1000 нм с помощью спектрофотометра МС 122 (*Proscan Special Instruments*, Беларусь). Спектральная ширина щели составляла 3 нм. В качестве контрольного фотоприемника применялся калиброванный фотодиод Hamamatsu S1336 8Q051 (США) с известной ампер-ваттной спектральной характеристикой. Знание ампер-ваттной чувствительности СЭ позволяло рассчитать его внешнюю квантовую эффективность.

### Результаты и их обсуждение

По результатам рентгенодифракционного исследования (рис. 1, *а*) исходный порошок  $\text{CuI}$  имеет кубическую структуру ( $\gamma\text{CuI}$ ). Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) размеры частиц лежат в пределах 1–1,5 мкм (рис. 1, *б*).

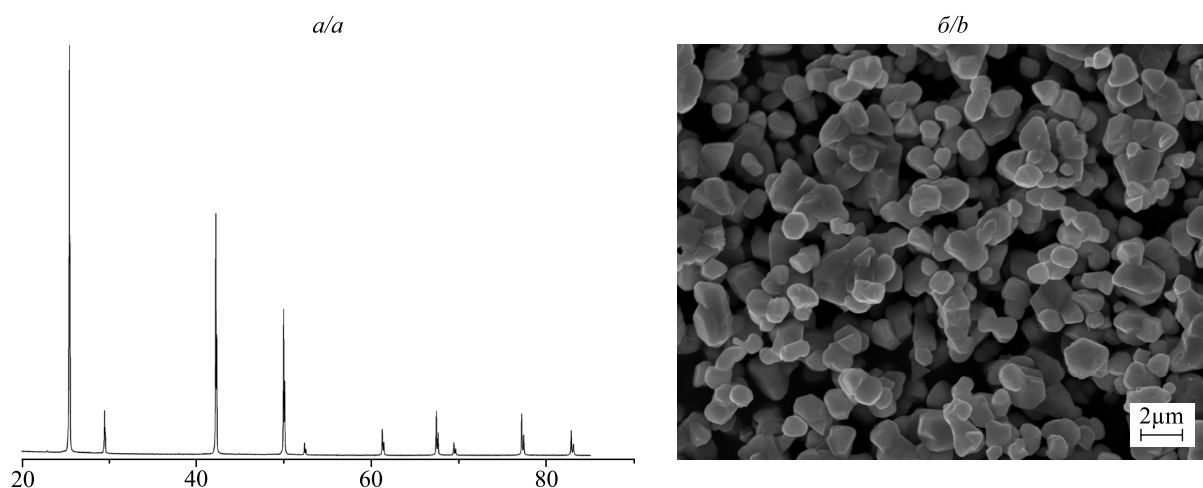


Рис. 1. Рентгенограмма (*а*) и СЭМ-изображение (*б*) порошка  $\text{CuI}$   
Fig. 1. XRD patterns (*a*) and SEM-image (*b*) for  $\text{CuI}$  powder

Спектр фотолюминесценции  $\text{CuI}$  (рис. 2, *а*) при  $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм имеет две характерные полосы: узкую ( $\lambda_{\text{max}} \sim 420$  нм) и менее интенсивную широкую ( $\lambda_{\text{max}} \sim 720$  нм). С учетом литературных данных [9–11] коротковолновая полоса соответствует излучательной рекомбинации свободных экситонов, длинноволновая связана с рекомбинацией электронов и дырок на поверхностных дефектах  $\text{CuI}$  (вакансиях йода).

СВЛ  $\text{CuI}$  (рис. 2, *б*) является бесструктурным в области 250–400 нм со слабовыраженным максимумом при 410 нм. Наблюдаемый вид СВЛ связан с возбуждением электронов с внутренних уровней валентной зоны в зону проводимости, а при  $\sim 410$  нм – с потолка валентной зоны в зону проводимости.

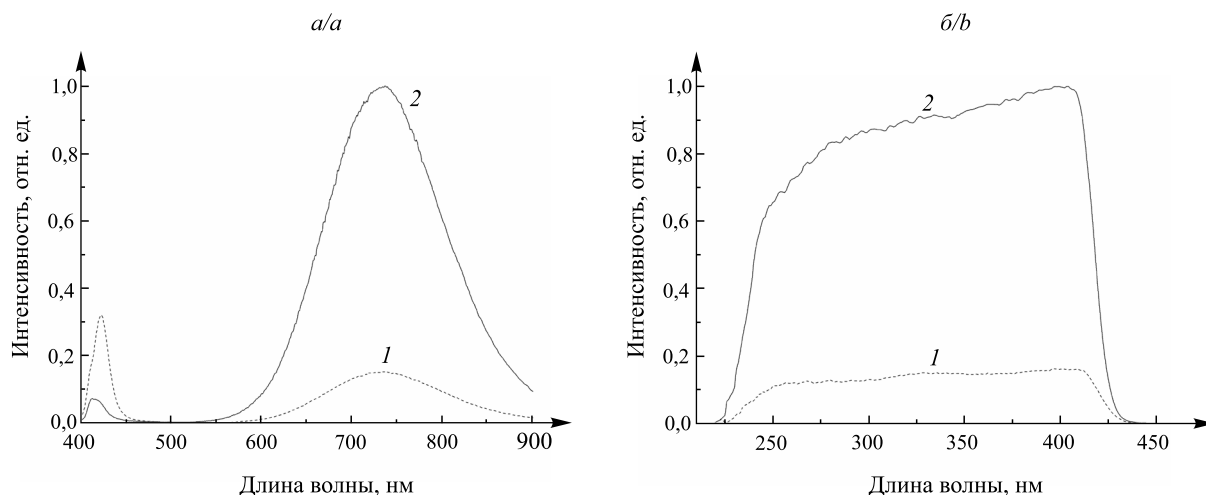


Рис. 2. СЛ (а) и СВЛ (б) порошка CuI в зависимости от термообработки:

1 – исходный, 2 – Ar (при 280 °С в течение 30 мин);

$\lambda_{\text{возб}} = 360 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{рег}} = 720 \text{ нм}$

Fig. 2. Luminescence (a) and excitation luminescence (b) spectra for CuI powder depending on the heat treatment: 1 – initial, 2 – Ar (at 280 °C for 30 min);

$\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{reg}} = 720 \text{ nm}$

Известно, что термообработка CuI позволяет изменять соотношение Cu и I и варьировать относительную интенсивность полос люминесценции [4]. В нашем случае, как видно из рис. 2, а, после прогрева CuI в аргоне интенсивность коротковолновой люминесценции в области  $\lambda \sim 420 \text{ нм}$  снижается приблизительно в 4,5 раза, а интенсивность люминесценции в области  $\lambda \sim 720 \text{ нм}$  повышается примерно в 6,5 раза.

На рис. 3 представлены СЛ и СВЛ однослойных прогретых в аргоне пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CuI}$  в зависимости от количественного состава.

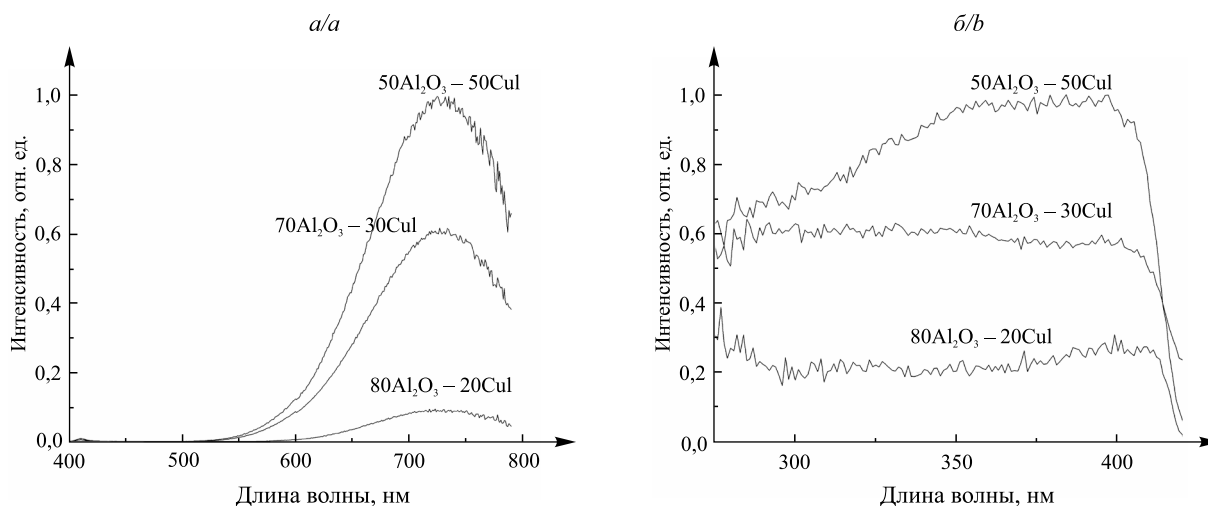


Рис. 3. СЛ (а) и СВЛ (б) однослойных пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CuI}$  в зависимости от соотношения компонентов (мас. %)

( $\lambda_{\text{возб}} = 360 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{рег}} = 720 \text{ нм}$ )

Fig. 3. Luminescence (a) and excitation luminescence (b) spectra for  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CuI}$  monolayer films depending on the ratio of components (wt. %)

( $\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{reg}} = 720 \text{ nm}$ )

Установлено, что с увеличением количества CuI в пленках от 20 до 50 мас. % интенсивность их люминесценции в области 650–800 нм при  $\lambda_{\text{возб}} = 360 \text{ нм}$  возрастает практически на порядок (см. рис. 3, а), и при этом они характеризуются достаточно высокими значениями  $K_{\text{проп}}$  (90–98 %) в области 400–900 нм. Это согласуется с зависимостью СВЛ пленок от концентрации CuI (см. рис. 3, б). Дальнейшее увеличение содержания CuI в пленках приводит к уменьшению их  $K_{\text{проп}}$ , что нежелательно.

Было также установлено, что дополнительный прогрев пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CuI}$  в аргоне, как и в случае прогрева порошка CuI, способствует увеличению интенсивности их люминесценции в длинноволно-

вой области. Положительный эффект прогрева, вероятнее всего, обусловлен увеличением количества дефектов – вакансий йода, ответственных за люминесценцию CuI в области 720 нм [12; 13].

В дальнейших исследованиях при измерении фотоэлектрических параметров СЭ формировали одно- и двухслойные пленки состава  $50\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{CuI}$ , при этом исходный порошок CuI и пленки прогревали в аргоне при  $280^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

В табл. 1 представлены рассчитанные из темновых ВАХ значения параллельного и последовательного сопротивлений, а также контактная разность потенциалов для исходных СЭ и СЭ с нанесенными переизлучающими пленками  $50\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{CuI}$ . Параллельное и последовательное сопротивления определялись из наклона вольт-амперной характеристики на участках от  $-0,8$  до  $0$  В и от  $+0,6$  до  $+0,7$  В соответственно (знаки «минус» и «плюс» здесь указывают на обратное и прямое напряжения на  $p - n$ -переходе). Контактная разность потенциалов устанавливалась по пересечению касательной к вольт-амперной характеристике, проведенной в области прямых смещений, с осью напряжений (рис. 4).

Таблица 1

Параметры СЭ, рассчитанные из их темновых ВАХ,  
до и после нанесения переизлучающих пленок

Table 1

SC parameters calculated from their dark I – V characteristics  
before and after deposition films

Образец	Последовательное сопротивление ( $R_s$ ), Ом	Параллельное сопротивление ( $R_p$ ), кОм	Контактная разность потенциалов ( $U_0$ ), В
СЭ-1	1,12	0,78	0,54
СЭ-1 с однослойной пленкой состава $50\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{CuI}$	1,10	1,82	0,54
СЭ-2	1,04	2,66	0,56
СЭ-2 с двухслойной пленкой состава $50\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{CuI}$	1,08	3,18	0,56

Примечание. СЭ-1, СЭ-2 – исходные СЭ.

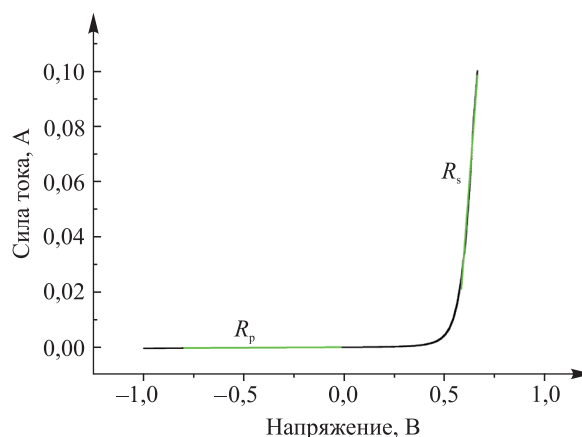


Рис. 4. Характерная темновая ВАХ исследуемого СЭ и линейная аппроксимация ее участков для определения последовательного и параллельного сопротивлений

Fig. 4. Typical dark I – V characteristic of the investigated solar cell and linear approximation of its sections to determine series and parallel resistances

Нанесение пленок практически не влияет на контактную разность потенциалов и последовательное сопротивление исследуемых СЭ, но приводит к заметному возрастанию параллельного сопротивления, которое влечет за собой увеличение отдаваемого во внешнюю цепь тока, и, следовательно, росту эффективности фотоэлектрического преобразования (см. табл. 1). Необходимо отметить более существенное увеличение параллельного сопротивления (в 2,3 раза) для однослойных пленок  $50\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{CuI}$  по сравнению с двухслойными (в 1,2 раза).

Значительный разброс значений параллельного сопротивления для исходных СЭ не является удивительным и может быть естественным образом объяснен различным состоянием их торцевых поверхностей.

Изучение спектров ампер-ваттной фоточувствительности и внешней квантовой эффективности СЭ до и после нанесения переизлучающих пленок показало увеличение их чувствительности после нанесения переизлучающих пленок, причем не только в УФ-области, но и в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра (рис. 5, а, б). Так, в области 350–390 нм квантовая эффективность СЭ с однослойной пленкой повышается на 60 %, с двухслойной – приблизительно на 40 %.

Знание спектров ампер-ваттной чувствительности позволяет рассчитать фототок, который будет генерироваться СЭ при его освещении излучением любого спектрального состава. В табл. 2 представлены величины плотности фототока СЭ при его освещении солнечным светом АМ1,5 (излучение интенсивностью  $1000 \text{ Вт/м}^2$ , спектральный состав которого соответствует солнечному свету, прошедшему в ясную погоду полторы атмосферы).

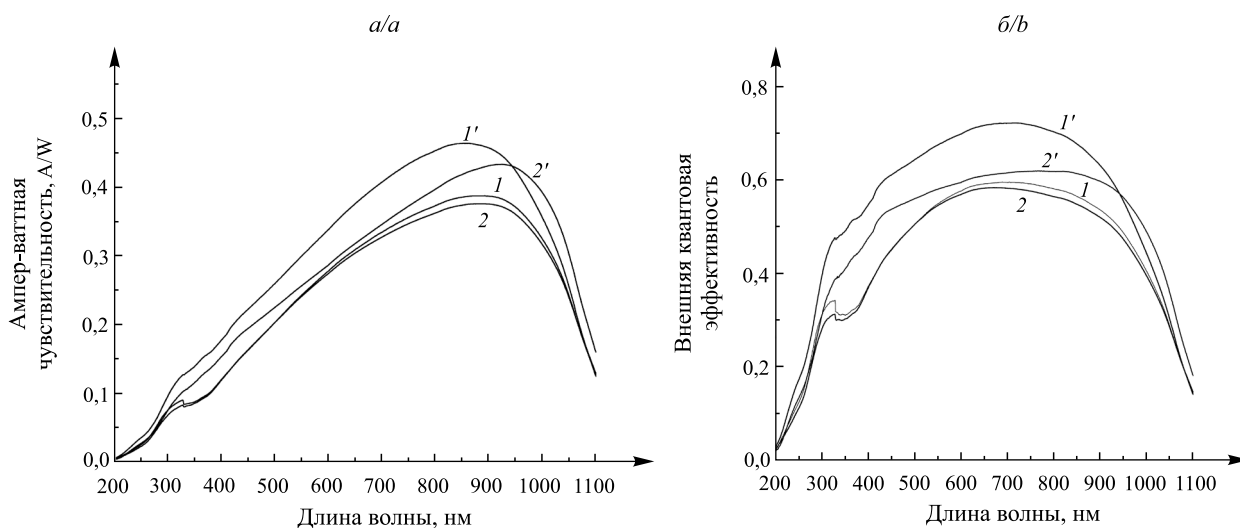


Рис. 5. Спектры ампер-ваттной фоточувствительности (а) и внешней квантовой эффективности (б) исходных СЭ-1 (1), СЭ-2 (2) и СЭ с пленкой состава  $50\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{CuI}$  (1 слой (1') и 2 слоя (2'))  
Fig. 5. Spectra of ampere-watt photosensitivity (a) and external quantum efficiency (b) of initial SC-1 (1), SC-2 (2) and SCs with  $50\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{CuI}$  film monolayer (1') and double layer (2')

Таблица 2

Рассчитанная плотность фототока СЭ до и после нанесения переизлучающих пленок при освещении солнечным светом АМ1,5 ( $1000 \text{ Вт/м}^2$ )

Table 2

Calculated photocurrent density of solar cell before and after film deposition under AM1.5 sunlight illumination ( $1000 \text{ W/м}^2$ )

Образец	Плотность фототока СЭ		
	До нанесения ( $j_{ph}$ ), $\text{мА/см}^2$	После нанесения ( $j_{ph}$ ), $\text{мА/см}^2$	Относительное изменение, %
СЭ-1	15,6	21,3	36,5
СЭ-2	21,4	24,0	12,1

Как видно из табл. 2, для образца с переизлучающей однослойной пленкой состава  $50\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{CuI}$  наблюдается значительное увеличение плотности фототока СЭ (на 36,5 %), а для образца с двухслойной пленкой – заметно меньшее (приблизительно в 3 раза). Такое снижение плотности фототока, по видимому, связано с уменьшением  $K_{\text{проп}}$  двухслойных пленок.

### Заключение

Таким образом, в ходе исследования определены состав пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CuI}$  и условия термообработки, обеспечивающие оптимальный баланс значений интенсивности люминесценции пленок при  $\lambda_{\text{возб}} = 360$  нм и их  $K_{\text{проп}}$  в области 400–900 нм. Нанесение люминесцирующих пленок не оказало отрицательного влияния на темновые электрические параметры используемых СЭ, но наблюдался рост параллельного сопротивления СЭ, приводящий к увеличению тока, отдаваемого в нагрузку. Наибольший прирост внешней квантовой эффективности фотоэлектрического преобразования СЭ в ближнем УФ-диапазоне наблюдался для однослойных пленок состава  $50\text{Al}_2\text{O}_3 - 50\text{CuI}$ , прошедших термообработку при 280 °С в течение 30 мин, что соответствует относительному увеличению фототока более чем на 35 % при воздействии излучения спектрального состава АМ1,5 (1000 Вт/м<sup>2</sup>). Результаты исследования подтвердили эффективность системы *переизлучающая пленка ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CuI}$ ) – СЭ*, что делает целесообразным использование люминесцентных пленок, эффективно поглощающих УФ-излучение, для увеличения КПД кремниевых СЭ. Полученные данные представляют интерес для организаций, занимающихся вопросами физики и технологии кремниевых СЭ.

### Библиографические ссылки

1. Sen Z. Solar energy in progress and future research trends. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2004;30(4):367–416. DOI: 10.1016/j.peccs.2004.02.004.
2. Гременок ВФ, Тиванов МС, Залесский ВБ. *Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов*. Минск: Издательский центр БГУ; 2007. 222 с.
3. Малашкевич ГЕ, Шевченко ГП, Бокшиц ЮВ, Фролова ЕВ, авторы; Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, правообладатель. Люминесцирующая пленка. Патент Республики Беларусь 10742. 30 июня 2008.
4. Шевченко ГП, Пискунович ИЮ, Ступак АП, Семкова ГИ. Люминесцирующие пленки оксид – CuI. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2012;1:15–18.
5. Малашкевич ГЕ, Шевченко ГП, Ващенко СВ, Денисенко ГА, Першукевич ПП. Влияние легирования золотом пленок  $\text{GeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{Ag}$  на их спектрально-люминесцентные свойства. *Известия РАН. Серия физическая*. 2006;70(11):1662–1667.
6. Малашкевич ГЕ, Шевченко ГП, Сержкина СВ, Першукевич ПП, Семкова ГИ, Глушонок ГК. Влияние химического состояния серебра на люминесцентные свойства пленок системы  $\text{GeO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{Ag}$ . *Физика твердого тела*. 2007;49(10):1804–1814.
7. Malashkevich GE, Chukova OV, Nedilko SG, Shevchenko GP, Bokshits YuV, Kouhar VV. Influence of gold nanoparticles on luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions sensitized by structural defects in germanate films. *Journal of Physical Chemistry C*. 2016;120(28):15369–15377. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02324.
8. Shevchenko GP, Bokshits YV, Piskunovitch IY, Zhuravkov VA, Malashkevich GE. Synthesis and spectral-luminescent properties of CuI nano- and microcrystals. In: Borisenko Victor E, Gaponenko SV, Gurin VS, Kam CH, editors. *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Proceedings of International Conference Nanomeeting – 2011; 2011 May 24–27; Minsk, Belarus*. Singapore: World Scientific Publishing Company; 2011. p. 385–388. DOI: 10.1142/9789814343909\_0092.
9. Sirimanne PM, Soga T, Jimbo T. Identification of various luminescence centers in cui films by cathodoluminescence technique. *Journal of Luminescence*. 2003;105(2–4):105–109. DOI: 10.1016/S0022-2313(03)00114-5.
10. Yanyan Xu, Dairong Chen, Xiuling Jiao, Long Ba. PEG-assisted fabrication of single-crystalline CuI nanosheets: a general route to two-dimensional nanostructured materials. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(1):6–9. DOI: 10.1021/jp066649t.
11. Gogolin O, Mshvelidze G, Tsitsishvili E, Schmidt M, Hepting A, Klingshirn C, et al. Properties of CuI nanocrystallites embedded in a glass matrix: from quantum confinement to bulk-band parameters. *Physical Review B*. 2000;62(19):13053–13056. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.13053.
12. Xia Ming, Gu Mu, Liu Xiaolin, Liu Bo, Huang Shiming, Ni Chen. Electrical and luminescence properties of  $\text{Zn}^{2+}$  doped CuI thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015;26:2629–2638. DOI: 10.1007/s10854-015-2735-7.
13. Никитенко ВА, Стояхин СГ, Кокин СМ. Красно-оранжевая люминесценция нелегированных кристаллов йодида меди в интервале температур 80–300 К. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2019;86(5):739–745.

### References

1. Sen Z. Solar energy in progress and future research trends. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2004;30(4):367–416. DOI: 10.1016/j.peccs.2004.02.004.
2. Gremenok VF, Tivanov MS, Zalesskii VB. *Solnechnye elementy na osnove poluprovodnikovyykh materialov* [Solar cells based on semiconductor materials]. Minsk: Izdatel'skii tsentr BGU; 2007. 222 p. Russian.
3. Malashkevich GE, Shevchenko GP, Bokshits YuV, Frolova EV, inventors; Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, assignee. Luminescent film. Belarusian patent 10742. 2008 June 30. Russian.



4. Shevchenko GP, Piskunovich IYu, Stupak AP, Semkova GI. Oxide – CuI luminescent films. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2012;1:15–18. Russian.
5. Malashkevich GE, Shevchenko GP, Vashchenko SV, Denisenko GA, Pershukevich PP. Effect of doping with gold of  $\text{GeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  film on their spectral luminescent properties. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya*. 2006;70(11):1662–1667. Russian.
6. Malashkevich GE, Shevchenko GP, Serezhkina SV, Pershukevich PP, Semkova GI, Glushonok GK. [Influence of the chemical state of silver on the luminescent properties of films of the  $\text{GeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  system]. *Fizika tverdogo tela*. 2007;49(10):1804–1814. Russian.
7. Malashkevich GE, Chukova OV, Nedilko SG, Shevchenko GP, Bokshits YuV, Kouhar VV. Influence of gold nanoparticles on luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions sensitized by structural defects in germanate films. *Journal of Physical Chemistry C*. 2016;120(28):15369–15377. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02324.
8. Shevchenko GP, Bokshits YV, Piskunovitch IY, Zhuravkov VA, Malashkevich GE. Synthesis and spectral-luminescent properties of CuI nano- and microcrystals. In: Borisenko Victor E, Gaponenko SV, Gurin VS, Kam CH, editors. *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Proceedings of International Conference Nanomeeting – 2011; 2011 May 24–27; Minsk, Belarus*. Singapore: World Scientific Publishing Company; 2011. p. 385–388. DOI: 10.1142/9789814343909\_0092.
9. Sirimanne PM, Soga T, Jimbo T. Identification of various luminescence centers in cui films by cathodoluminescence technique. *Journal of Luminescence*. 2003;105(2–4):105–109. DOI: 10.1016/S0022-2313(03)00114-5.
10. Yanyan Xu, Dairong Chen, Xiuling Jiao, Long Ba. PEG-assisted fabrication of single-crystalline CuI nanosheets: a general route to two-dimensional nanostructured materials. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(1):6–9. DOI: 10.1021/jp066649t.
11. Gogolin O, Mshvelidze G, Tsitsishvili E, Schmidt M, Hepting A, Klingshirn C, et al. Properties of CuI nanocrystallites embedded in a glass matrix: from quantum confinement to bulk-band parameters. *Physical Review B*. 2000;62(19):13053–13056. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.13053.
12. Xia Ming, Gu Mu, Liu Xiaolin, Liu Bo, Huang Shiming, Ni Chen. Electrical and luminescence properties of  $\text{Zn}^{2+}$  doped CuI thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015;26:2629–2638. DOI: 10.1007/s10854-015-2735-7.
13. Nikitenko VA, Stojuhin SG, Kokin SM. Red-orange luminescence of undoped copper iodide crystals in the range of temperature 80–300 K. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*. 2019;86(5):739–745. Russian.

Статья поступила в редакцию 03.12.2020.  
Received by editorial board 03.12.2020.

## АДСОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО ЭНТЕРОСОРБЕНТАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

А. В. ЛИШАЙ<sup>1)</sup>, Т. А. САВИЦКАЯ<sup>1)</sup>, Н. Г. ЦЫГАНКОВА<sup>2)</sup>,  
Д. Д. ГРИНШПАН<sup>2)</sup>, ДЖУН ЧЕН<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

<sup>3)</sup>Чжэцзянский университет Шужэня,  
Чжоушань, 36, 310009, г. Ханчжоу, Китай

Представлены результаты исследования адсорбции маркера низкомолекулярных токсинов красителя метиленового голубого из его водных растворов угольными, кремниевыми, лигниновыми и другими полимерными энтеросорбентами. Показано, что модификация активированных углей водорастворимым целлюлозным полиэлектролитом позволяет повысить их адсорбционную способность. Проведена оценка применимости адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Редлиха – Петерсона для аппроксимации экспериментальных изотерм адсорбции метиленового голубого на энтеросорбентах. На основании сопоставления значений коэффициентов регрессии, констант и параметров всех указанных уравнений установлено, что трехпараметрическое уравнение Редлиха – Петерсона лучше других описывает этот процесс.

**Ключевые слова:** адсорбция; уголь активированный; диосмектит; лигнин; гидрогель метилкремниевой кислоты.

### Образец цитирования:

Лишай АВ, Савицкая ТА, Цыганкова НГ, Гриншпан ДД, Джун Чен. Адсорбция метиленового голубого энтеросорбентами различной природы. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;1:58–74.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-58-74>

### For citation:

Lishai NV, Savitskaya TA, Tsyhankova NG, Hrynshpan DD, Jun Chen. Research of the adsorption of a methylene blue enterosorbents of various nature. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;1:58–74. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-58-74>

### Авторы:

**Анастасия Викторовна Лишай** – аспирантка кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Д. Д. Гриншпан.

**Татьяна Александровна Савицкая** – кандидат химических наук; профессор кафедры физической химии, заместитель декана по научной работе химического факультета.

**Надежда Георгиевна Цыганкова** – ведущий научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

**Дмитрий Давидович Гриншпан** – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

**Джун Чен** – профессор; проректор.

### Authors:

**Nastassia V. Lishai**, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

[nastassia.lishai@gmail.com](mailto:nastassia.lishai@gmail.com)

**Tatsiana A. Savitskaya**, PhD (chemistry); professor at the department of physical chemistry and deputy dean for science, faculty of chemistry.

[savitskayata@bsu.by](mailto:savitskayata@bsu.by)

**Nadzeia G. Tsyhankova**, leading researcher at the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.

[ngtsyg@mail.ru](mailto:ngtsyg@mail.ru)

**Dzmitry D. Hrynshpan**, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.

[grinshpan@bsu.by](mailto:grinshpan@bsu.by)

**Jun Chen**, full professor, vice-rector.

RESEARCH OF THE ADSORPTION OF A METHYLENE BLUE  
ENTEROSORBENTS OF VARIOUS NATUREN. V. LISHAI<sup>a</sup>, T. A. SAVITSKAYA<sup>a</sup>, N. G. TSYHANKOVA<sup>b</sup>, D. D. HRYNSHPAN<sup>b</sup>, JUN CHEN<sup>c</sup><sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus<sup>b</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus<sup>c</sup>Zhejiang Shuren University, 36 Zhoushan E Road, Hangzhou 310009, China

Corresponding author: N. V. Lishai (nastassia.lishai@gmail.com)

The results of the adsorption study of methylene blue dye as the low molecular weight toxins marker from its aqueous solutions by carbon, silicon and polymer enterosorbents are presented. It has been shown that the activated carbons modification by water-soluble cellulose polyelectrolyte makes it possible to increase their adsorption capacity. The applicability of Langmuir, Freundlich, Temkin and Redlich – Peterson adsorption models for the approximation of experimental adsorption isotherms of methylene blue on the enterosorbents has been estimated. It has been established that the three-parameter Redlich – Peterson equation describes this process better than others. This was evident from the comparison of the regression coefficients, constants and parameters values of these equations.

**Keywords:** adsorption; activated carbon; diosmectite; lignin; methylsilicic acid hydrogel.

## Введение

В настоящее время фармацевтический рынок энтеросорбентов динамично развивается. Их востребованность в гастроэнтерологии, токсикологии, аллергологии, дерматологии, хирургии, онкологии, наркологии обусловлена необходимостью не только удаления токсинов, поступающих *per os*, или ядов, поступающих в химус с секретом слизистых оболочек, печени, поджелудочной железы, но и предотвращения токсико-аллергических реакций, проведения профилактики экзогенной интоксикации и снижения метаболической нагрузки на органы экскреции и детоксикации [1]. Согласно анатомо-терапевтическо-химической (АТХ) классификации Всемирной организации здравоохранения энтеросорбенты относятся к группе А07В «Кишечные адсорбенты»<sup>1</sup>.

По данным Государственного реестра лекарственных средств Республики Беларусь, на отечественном рынке по состоянию на 15 мая 2020 г. зарегистрированы 24 торговых наименования энтеросорбентов, используемых для лечения функциональных расстройств желудочно-кишечного тракта (ЖКТ)<sup>2</sup>.

К важным характеристикам адсорбентов относят их механическую прочность, химическую стойкость, соответствие стандартизированным гранулометрическим и текстурным параметрам, стабильность химического состава, минимальное травмирующее действие на биологические ткани, отсутствие токсичности и отрицательного воздействия на минеральный баланс в организме, селективность адсорбции в отношении определенных классов биологически активных веществ, оптимальную сорбционную емкость, полную эвакуацию из ЖКТ<sup>3</sup>.

Изучение адсорбционной активности веществ-маркеров, моделирующих по своим физико-химическим свойствам различные токсиканты, представляет несомненный интерес, поскольку позволяет оценить эффективность действия энтеросорбентов [2]. Метиленовый голубой (3,7-бисдиметиламинофеноксианин хлорид (МГ)) является одним из веществ-маркеров, которые рекомендованы рядом фармакопейных статей для оценки адсорбционной способности активированного угля (АУ) [3–5]. Величину адсорбции определяют посредством спектрофотометрического измерения убыли концентрации красителя в растворе после достижения адсорбционного равновесия [6–9].

Наиболее часто для описания процесса адсорбции на границе *твердое тело – раствор* используют уравнения изотерм Ленгмюра [10], Фрейндлиха [11], Темкина [12] и Редлиха – Петерсона [13]. Изотерма Ленгмюра характеризует заполнение поверхности в условиях равновесия [14]. Уравнение изотермы Фрейндлиха применимо к адсорбционным процессам, протекающим на неоднородных поверхностях [15], имеющих экспоненциальное распределение активных центров по энергии [16]. Модель изотермы Темкина учитывает эффекты влияния непрямого взаимодействия адсорбат – адсорбат на

<sup>1</sup>АТХ/DDD Index 2021 [Electronic resource]. URL: [https://www.whocc.no/atc\\_ddd\\_index](https://www.whocc.no/atc_ddd_index) (date of access: 16.05.2020).

<sup>2</sup>Реестры УП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении» [Электронный ресурс]. URL: <https://www.rceth.by/Ref-bank> (дата обращения: 16.05.2020); Реестр свидетельств о государственной регистрации [Электронный ресурс]. URL: <https://gr.gchep.by/> (дата обращения: 02.12.2019).

<sup>3</sup>Там же.

процесс адсорбции и предполагает, что теплота адсорбции всех молекул в слое линейно уменьшается по мере заполнения поверхности [17]. Изотерма Редлиха – Петерсона включает элементы моделей Ленгмюра и Фрейндлиха и рассматривает механизм адсорбции как смешанный, не ограничивающийся мономолекулярной адсорбцией [18]. Цель работы – выяснить применимость данных уравнений для интерпретации экспериментальных данных по адсорбции МГ на исследуемых адсорбентах и выбрать модель, наиболее точно описывающую этот процесс.

### Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись осветляющий микропористый древесный порошкообразный АУ марки ОУ-А (далее – ОУ-А), полученный из древесины березы (ОАО «Сорбент», Россия), экспериментальный мезопористый АУ марки АС (далее – АС), полученный из гидролизного лигнина путем карбонизации и химической активации, и энтеросорбенты, представленные в табл. 1. ОУ-А и АС были дополнительно модифицированы сульфатом ацетатом целлюлозы в форме натриевой соли (Na-САЦ) в количестве 0,08 г полимера на 1 г угля.

Таблица 1

#### Характеристики энтеросорбентов

Table 1

#### Investigated enterosorbents

Торговое наименование	Состав	Лекарственная форма	Производитель, страна
Уголь активированный – УБФ (АУ – УБФ)	АУ – 250 мг, крахмал картофельный	Черный порошок без запаха и вкуса в таблетках (250 мг № 10, № 20)	ОАО «Уралбиофарм», Россия (упаковано ОАО «Экзон», Беларусь)
Полифам	Продукты гидролиза углеводных компонентов древесины	Темно-коричневый аморфный порошок без запаха и вкуса (100 г № 1; 10 г № 10)	ОДО «Радмедтех», Беларусь
Смекта	Диосмектит (природная алюмомагнево-силикатная глина с пластинчатой неволокнистой кристаллической структурой, имеющая молекулярную формулу $H_2Al_2O_12Si_4$ ), глюкозы моногидрат, натрия сахарин, ароматизатор	Порошок от серовато-белого до серовато-желтого цвета с запахом от слабого неспецифического до слабого ванильного (3 г в пакетиках № 10, № 30)	<i>Beaufour Ipsen Industrie</i> , Франция; <i>Ipsen Pharma</i> , Франция
Энтеросгель	Полиметилсилоксана полигидрат, вода очищенная	Однородная пастообразная масса от белого до почти белого цвета без запаха в тубе (225 г № 1)	ООО «ГНК Силма», Россия
Белый сорбент экстра	Целлюлоза микрокристаллическая – 315 мг, кремния диоксид (аэросил) – 182 мг, сахар, крахмал картофельный	Таблетки (700 мг № 10, № 20)	ООО «Биотерра», Беларусь

**Методика определения величины адсорбции МГ из его водных растворов на энтеросорбентах** [19]. Навески исследуемых образцов массой 0,1 г (точность взвешивания  $\pm 0,0002$  г) помещали в колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, прибавляли 25 см<sup>3</sup> исходного раствора МГ концентрацией от 0,2 до 2,0 г/дм<sup>3</sup>, перемешивали содержимое колб с помощью мешалки ИКА KS 130 basic (Германия) со скоростью 240 об/мин в течение 30–180 мин. По прошествии указанного времени исследуемые образцы отделяли центрифугированием в течение 10 мин при 7000 об/мин. Центрифугат объемом 1 см<sup>3</sup> помещали в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводили объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивали. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре Metertech SP-830 plus (*Metertech Inc.*, Тайвань) в кварцевых кюветах толщиной 10<sup>-2</sup> м (погрешность измерения  $D$  составляла 0,002) при длине волны 610 нм.

Адсорбционную активность ( $\Gamma$ ) по МГ рассчитывали по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{р}})V_0}{m},$$

где  $C_{\text{исх}}$  – исходная концентрация раствора МГ, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{р}}$  – равновесная концентрация раствора МГ, мг/дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески адсорбента, г;  $V_0$  – объем исходного раствора МГ, дм<sup>3</sup>.

Относительная погрешность метода не превышала 2 %.

Для выбора длины волны и подтверждения отсутствия взаимодействий между образцом исследуемого адсорбента и веществом-маркером, смещающих максимумы полос поглощения и затрудняющих количественное определение МГ в водном растворе после адсорбции, на спектрофотометре Solar PB 2201 (ЗАО «СОЛАР», Беларусь) были записаны и сопоставлены спектры поглощения МГ до и после контакта с адсорбентами.

Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы *Origin 8.0*. Расчет статистических величин осуществлялся по результатам трех параллельных измерений. Анализ изотерм адсорбции МГ энтеросорбентами на соответствие моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Редлиха – Петерсона проводили с использованием программ *Microsoft Excel 2019* и *Origin 8.0*.

### Результаты и их обсуждение

Как следует из представленных на рис. 1 и 2 кинетических кривых адсорбции, время насыщения активной поверхности всех адсорбентов молекулами МГ составляет 180 мин, при этом достижение максимальных значений для лекарственных средств «Белый сорбент экстра», «Смекта» и «Энтеросгель» происходит в течение первых 30–40 мин, для препарата «Полифам» – за 60–80 мин, а выход на плато, соответствующий максимальному насыщению, для АУ занимает 60–90 мин.

Для изотерм адсорбции АУ (рис. 3) свойственно наличие выпуклого относительно оси концентраций начального участка, который описывает постепенное заполнение поверхности адсорбента молекулами адсорбата с ростом его концентрации. Согласно классификации Гильса [20] изотермы для данных АУ относятся к классу L, характерному для изотерм Ленгмюра. Необходимо отметить, что ОУ-А и АС до модификации Na-САЦ присущ тип L2, отражающий насыщение адсорбционного монослоя, а после введения в образцы АУ Na-САЦ изотерма принимает вид H2, для которого характерен практически вертикальный начальный участок, что говорит об очень высоком сродстве адсорбата к адсорбенту в области низких концентраций. Вид H2 имеет и изотерма образца АУ – УБФ, представляющего собой уголь активированный с добавкой крахмала.

Изотерма адсорбции для препарата «Полифам» имеет классический вид модели Ленгмюра (L2), характеризующей мономолекулярную адсорбцию. Изотермы диосмектита относят к классу H1, что, в свою очередь, свидетельствует о высоком сродстве адсорбата к адсорбенту. В случае лекарственного средства «Белый сорбент экстра» изотерма принимает вид L4, что может являться следствием полимолекулярной адсорбции или переориентации молекул на поверхности сорбента. Препарату «Энтеросгель» свойствен тип изотермы L5, при этом возникновение на изотерме максимума вызвано изменением степени набухания полиметилсилоксана полигидрата в водных растворах (рис. 4).

В табл. 2–5 представлены результаты обработки полученных изотерм адсорбции с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Редлиха – Петерсона, позволяющих оценить максимальную адсорбционную способность адсорбента, особенности его структуры и силу взаимодействия адсорбата с активными центрами на поверхности исследуемых образцов.

Модель Ленгмюра хорошо согласуется с экспериментальными данными ( $R^2 = 0,95–0,99$ ) для препарата «Полифам», а также имеет приемлемый коэффициент ( $R^2 = 0,70–0,99$ ) для АУ. Стоит отметить, что модификация АУ Na-САЦ приводит к увеличению вероятности протекания монослойной адсорбции. Это же подтверждается тем, что  $\beta$  по модели Редлиха – Петерсона приближается к единице, а в этом случае данная модель соответствует модели Ленгмюра. Обработка АУ Na-САЦ может вызывать рост адсорбции за счет химического взаимодействия МГ с сульфатными группами полиэлектролита. Результаты, полученные с применением двухпараметрических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, представлены в табл. 2 и 3. Из данных таблиц видно, что коэффициенты корреляции для изотермы Фрейндлиха с увеличением времени контакта МГ и АУ выше, чем для изотермы Ленгмюра. Из уравнения Фрейндлиха значения  $1/n$  меньше единицы указывают на то, что АУ является эффективным адсорбентом для МГ.

Рассчитанные по трехпараметрической модели Редлиха – Петерсона параметры изотермы и соответствующие им значения  $R^2$  приведены в табл. 5. Более высокие значения  $R^2$  для трехпараметрической изотермы указывают на большую аппроксимирующую способность данной модели для равновесной сорбции МГ на АУ.

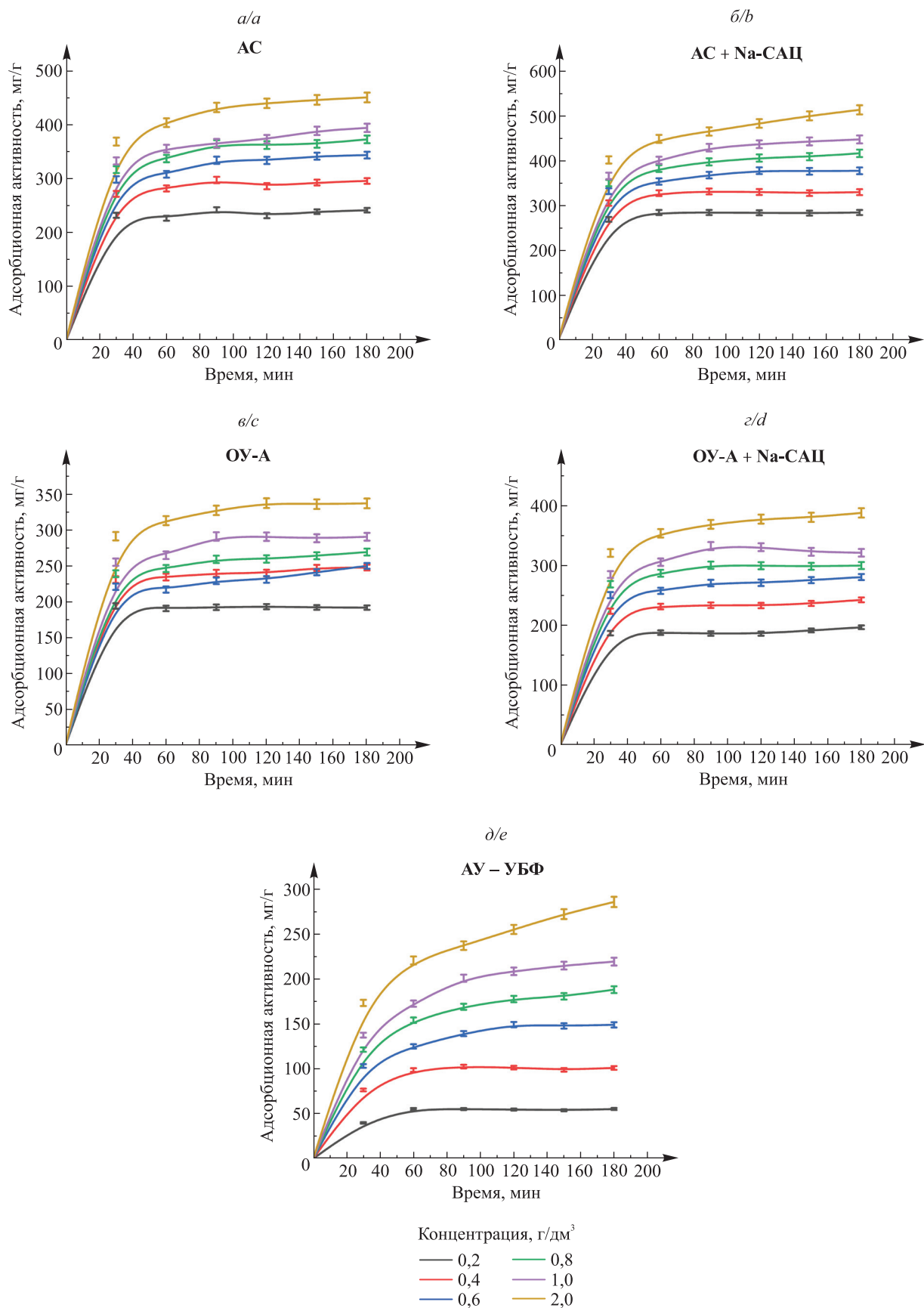


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции МГ угольными энтеросорбентами (а – д)  
 Fig. 1. Kinetic curves of methylene blue adsorption by coal enterosorbents (a – e)

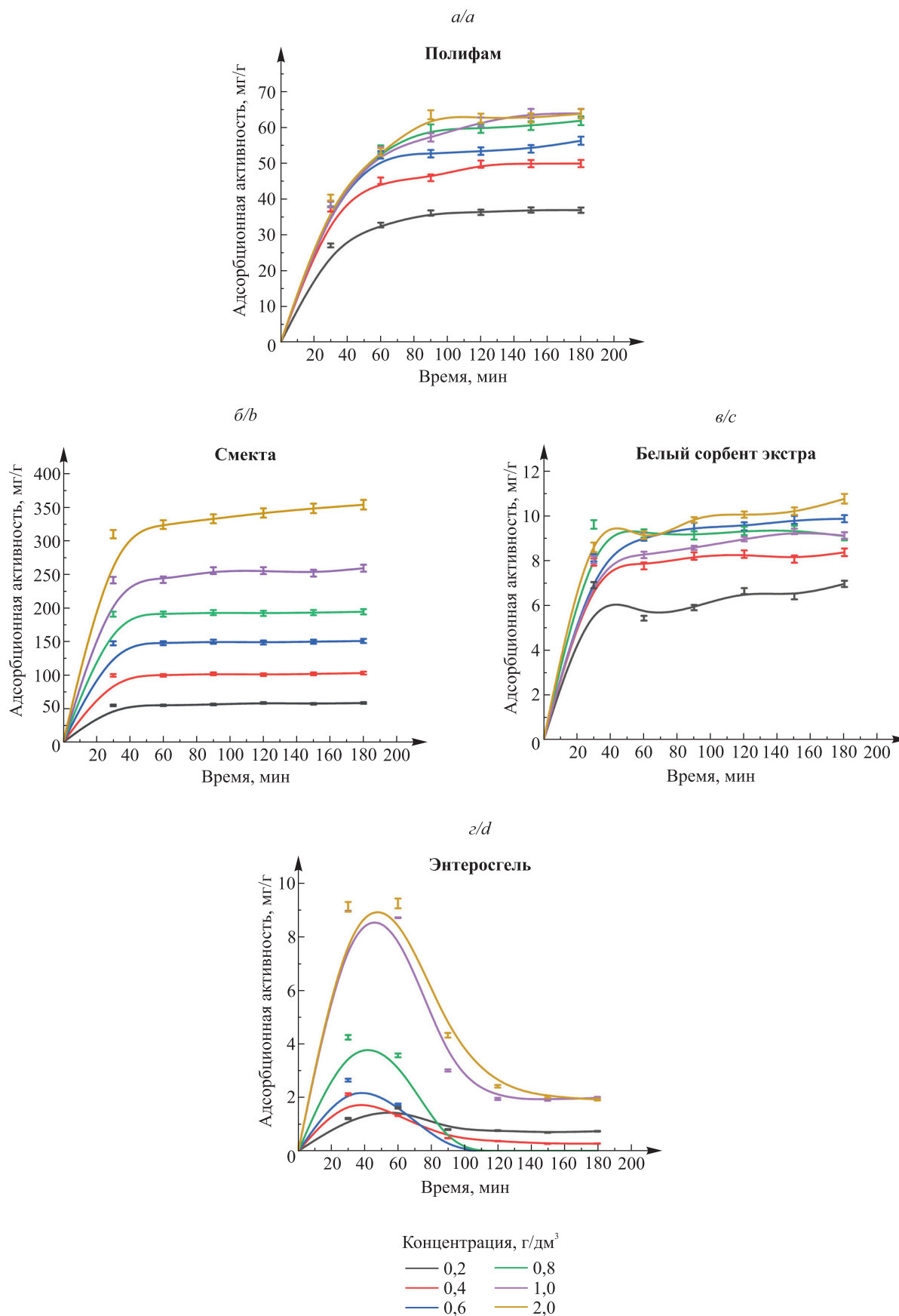


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции МГ энтеросорбентами (а – г)  
Fig. 2. Kinetic curves of methylene blue adsorption by enterosorbents (a – d)

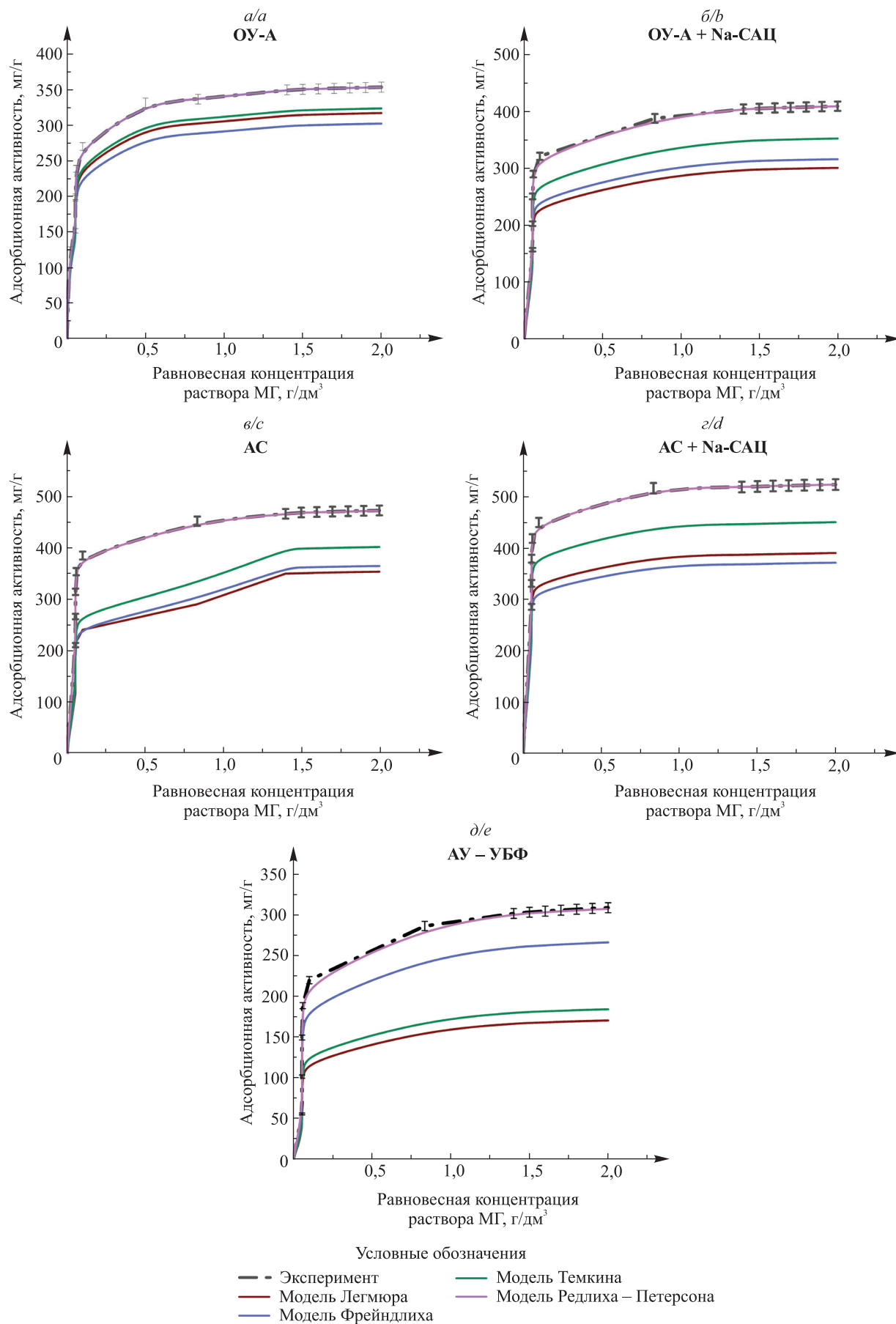


Рис. 3. Изотермы адсорбции МГ углем активированным (а – д)

Fig. 3. Isotherms of methylene blue adsorption by activated carbons (a – e)



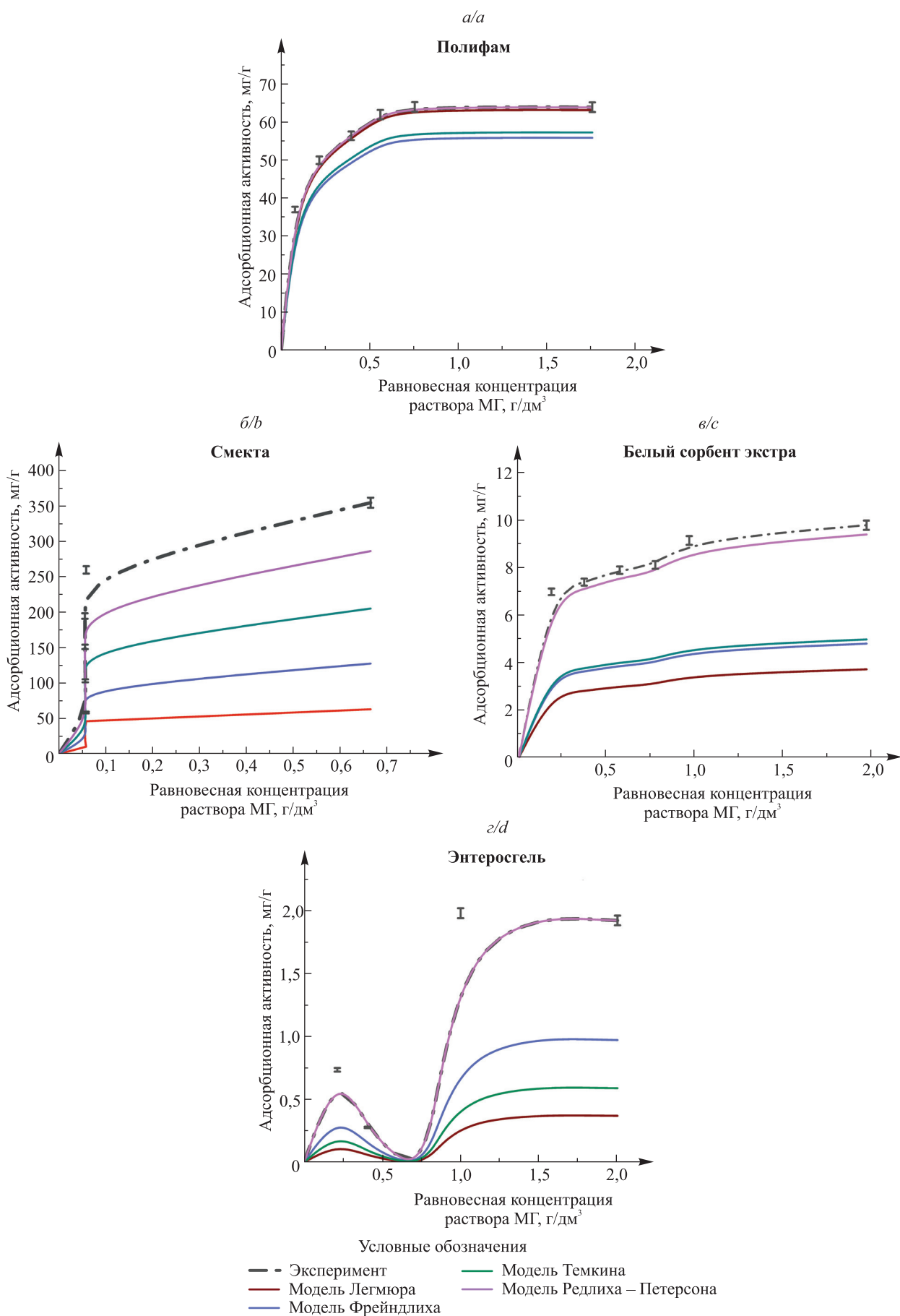


Рис. 4. Изотермы адсорбции МГ энтеросорбентами (а – г)  
Fig. 4. Isotherms of methylene blue adsorption by enterosorbents (a – d)

Параметры модели Ленгмюра, характеризующие процесс сорбции МГ энтеросорбентами

Table 2

Parameters of the Langmuir model characterising the sorption of methylene blue by enterosorbents

ОУ-А				ОУ-А + 8 % Na-САЦ			
Время, мин	$R^2$	$K_L$	$\Gamma_{\max}$	Время, мин	$R^2$	$K_L$	$\Gamma_{\max}$
30	0,803	41,1 ± 0,8	270,3 ± 5,4	30	0,980	32,0 ± 0,6	312,5 ± 6,3
60	0,850	42,5 ± 0,9	294,1 ± 5,9	60	0,954	28,0 ± 0,6	357,1 ± 7,1
90	0,910	33,3 ± 0,7	333,3 ± 6,7	90	0,875	24,0 ± 0,5	416,7 ± 8,3
120	0,897	28,0 ± 0,6	357,1 ± 7,1	120	0,868	23,0 ± 0,5	434,8 ± 8,7
150	0,869	26,0 ± 0,5	384,6 ± 7,7	150	0,767	22,0 ± 0,4	454,5 ± 9,1
180	0,897	26,0 ± 0,5	384,6 ± 7,7	180	0,735	21,0 ± 0,4	476,2 ± 9,5
АС				АС + 8 % Na-САЦ			
Время, мин	$R^2$	$K_L$	$\Gamma_{\max}$	Время, мин	$R^2$	$K_L$	$\Gamma_{\max}$
30	0,969	26,0 ± 0,5	384,6 ± 7,7	30	0,963	26,7 ± 0,5	416,7 ± 8,3
60	0,939	26,7 ± 0,5	416,7 ± 8,3	60	0,962	36,7 ± 0,7	454,5 ± 9,1
90	0,860	44,0 ± 0,9	454,5 ± 9,1	90	0,903	35,0 ± 0,7	476,2 ± 9,5
120	0,816	36,7 ± 0,7	454,5 ± 9,1	120	0,857	33,3 ± 0,7	500,0 ± 10,0
150	0,766	36,7 ± 0,7	454,5 ± 9,1	150	0,838	31,7 ± 0,6	526,3 ± 10,5
180	0,748	26,3 ± 0,7	476,2 ± 9,5	180	0,789	31,7 ± 0,6	526,3 ± 10,5
АУ – УБФ				Полифам			
Время, мин	$R^2$	$K_L$	$\Gamma_{\max}$	Время, мин	$R^2$	$K_L$	$\Gamma_{\max}$
30	0,968	3,4 ± 0,1	243,9 ± 4,9	30	0,945	16,8 ± 0,3	42,6 ± 0,9
60	0,857	2,8 ± 0,1	294,1 ± 5,9	60	0,978	14,3 ± 0,3	58,5 ± 1,2
90	0,676	2,0 ± 0,1	416,7 ± 8,3	90	0,952	16,0 ± 0,3	62,5 ± 1,3
120	0,630	1,7 ± 0,1	500,0 ± 10,0	120	0,981	15,5 ± 0,3	64,5 ± 1,3
150	0,583	1,4 ± 0,1	588,2 ± 11,8	150	0,977	12,3 ± 0,2	67,6 ± 1,4
180	0,552	1,5 ± 0,1	555,6 ± 11,1	180	0,988	14,9 ± 0,3	67,1 ± 1,3
Смекта				Белый сорбент экстра			
Время, мин	$R^2$	$K_L$	$\Gamma_{\max}$	Время, мин	$R^2$	$K_L$	$\Gamma_{\max}$
30	0,178	9,0 ± 0,2	370,4 ± 7,2	30	0,717	12,4 ± 0,2	9,9 ± 0,2
60	0,179	8,3 ± 0,2	400,0 ± 8,0	60	0,681	7,7 ± 0,2	9,6 ± 0,2
90	0,186	5,8 ± 0,1	434,8 ± 8,7	90	0,108	-10,8 ± 0,2	5,7 ± 0,1
120	0,170	9,0 ± 0,2	370,4 ± 7,4	120	0,192	-75,0 ± 1,5	6,1 ± 0,1
150	0,178	8,3 ± 0,2	400,0 ± 8,0	150	0,213	20,7 ± 0,4	8,5 ± 0,2
180	0,178	8,3 ± 0,2	400,0 ± 8,0	180	0,379	16,2 ± 0,3	9,2 ± 0,2
Энтеросгель							
Время, мин	$R^2$	$K_L$	$\Gamma_{\max}$				
30	0,168	3,4 ± 0,1	3,1 ± 0,1				
60	0,007	23,2 ± 0,5	1,7 ± 0,1				
90	0,367	0,1 ± 0,1	26,2 ± 0,5				
120	0,268	0,4 ± 0,1	7,0 ± 0,1				
150	0,205	0,5 ± 0,1	4,7 ± 0,1				
180	0,192	0,6 ± 0,1	4,2 ± 0,1				

Таблица 3

Параметры модели Фрейндлиха, характеризующие процесс сорбции МГ энтеросорбентами

Table 3

Parameters of the Freundlich model characterising the sorption of methylene blue by enterosorbents

ОУ-А				ОУ-А + 8 % Na-САЦ			
Время, мин	$R^2$	$K_F$	$1/n$	Время, мин	$R^2$	$K_F$	$1/n$
30	0,941	307,4 ± 6,1	0,137 ± 0,003	30	0,957	319,1 ± 6,4	0,171 ± 0,003
60	0,959	278,6 ± 5,6	0,119 ± 0,002	60	0,925	365,1 ± 7,3	0,181 ± 0,004
90	0,885	340,3 ± 6,8	0,146 ± 0,003	90	0,822	398,0 ± 8,0	0,181 ± 0,004
120	0,867	355,6 ± 7,1	0,163 ± 0,003	120	0,800	409,8 ± 8,2	0,191 ± 0,004
150	0,852	359,7 ± 7,2	0,192 ± 0,004	150	0,772	415,4 ± 8,3	0,209 ± 0,004
180	0,855	364,9 ± 7,3	0,208 ± 0,004	180	0,773	425,5 ± 8,5	0,217 ± 0,004
АС				АС + 8 % Na-САЦ			
Время, мин	$R^2$	$K_F$	$1/n$	Время, мин	$R^2$	$K_F$	$1/n$
30	0,967	355,6 ± 7,1	0,129 ± 0,003	30	0,971	387,9 ± 7,8	0,116 ± 0,002
60	0,897	387,8 ± 7,8	0,128 ± 0,003	60	0,914	429,8 ± 8,6	0,103 ± 0,002
90	0,785	413,8 ± 8,3	0,107 ± 0,003	90	0,828	453,2 ± 9,1	0,099 ± 0,002
120	0,780	426,9 ± 8,5	0,121 ± 0,003	120	0,855	491,1 ± 9,8	0,120 ± 0,002
150	0,750	424,8 ± 8,5	0,126 ± 0,003	150	0,815	493,9 ± 9,9	0,116 ± 0,002
180	0,772	440,0 ± 8,8	0,142 ± 0,003	180	0,777	496,2 ± 9,9	0,111 ± 0,002
АУ – УБФ				Полифам			
Время, мин	$R^2$	$K_F$	$1/n$	Время, мин	$R^2$	$K_F$	$1/n$
30	0,903	183,5 ± 3,7	0,450 ± 0,009	30	0,720	39,9 ± 0,8	0,128 ± 0,003
60	0,855	245,9 ± 4,9	0,376 ± 0,008	60	0,762	54,6 ± 1,1	0,168 ± 0,003
90	0,743	282,8 ± 5,7	0,357 ± 0,007	90	0,934	60,7 ± 1,2	0,192 ± 0,004
120	0,716	303,9 ± 6,1	0,355 ± 0,007	120	0,894	61,8 ± 1,2	0,183 ± 0,004
150	0,701	322,2 ± 6,4	0,360 ± 0,007	150	0,837	62,9 ± 1,3	0,193 ± 0,004
180	0,696	337,3 ± 6,7	0,358 ± 0,007	180	0,874	64,2 ± 1,3	0,185 ± 0,004
Смекта				Белый сорбент экстра			
Время, мин	$R^2$	$K_F$	$1/n$	Время, мин	$R^2$	$K_F$	$1/n$
30	0,320	348,9 ± 7,0	0,341 ± 0,007	30	0,777	9,2 ± 0,2	0,166 ± 0,200
60	0,337	391,2 ± 7,8	0,379 ± 0,008	60	0,363	8,2 ± 0,2	0,145 ± 0,200
90	0,339	400,7 ± 8,0	0,383 ± 0,008	90	0,145	6,5 ± 0,1	-0,174 ± 0,003
120	0,349	401,6 ± 8,0	0,382 ± 0,008	120	0,104	6,4 ± 0,1	-0,068 ± 0,001
150	0,360	408,9 ± 8,2	0,389 ± 0,008	150	0,104	8,0 ± 0,2	0,065 ± 0,001
180	0,360	413,1 ± 8,3	0,389 ± 0,008	180	0,490	8,8 ± 0,2	0,140 ± 0,003
Энтеросгель							
Время, мин	$R^2$	$K_F$	$1/n$				
30	0,394	3,3 ± 0,1	0,674 ± 0,013				
60	0,276	2,7 ± 0,1	0,612 ± 0,012				
90	0,715	1,7 ± 0,1	0,844 ± 0,017				
120	0,623	1,4 ± 0,1	0,690 ± 0,014				
150	0,543	1,3 ± 0,1	0,712 ± 0,014				
180	0,505	1,3 ± 0,1	0,667 ± 0,013				

Параметры модели Темкина, характеризующие процесс сорбции МГ энтеросорбентами

Table 4

Parameters of the Temkina model characterising the sorption of methylene blue by enterosorbents

ОУ-А				ОУ-А + 8 % Na-САЦ			
Время, мин	$R^2$	$B$	$K$	Время, мин	$R^2$	$B$	$K$
30	0,960	305,3 ± 6,1	34,563 ± 0,691	30	0,981	314,9 ± 6,3	42,823 ± 0,856
60	0,965	277,8 ± 5,6	28,725 ± 0,575	60	0,964	357,0 ± 7,1	48,854 ± 0,977
90	0,922	335,2 ± 6,7	38,741 ± 0,775	90	0,885	386,8 ± 7,7	51,348 ± 1,027
120	0,914	348,9 ± 7,0	43,458 ± 0,869	120	0,866	397,2 ± 7,9	54,461 ± 1,089
150	0,907	350,9 ± 7,0	49,231 ± 0,985	150	0,856	401,8 ± 8,0	58,620 ± 1,172
180	0,916	354,8 ± 7,1	52,566 ± 1,051	180	0,862	411,2 ± 8,2	61,469 ± 1,229
АС				АС + 8 % Na-САЦ			
Время, мин	$R^2$	$B$	$K$	Время, мин	$R^2$	$B$	$K$
30	0,986	357,7 ± 7,2	40,359 ± 0,807	30	0,986	389,7 ± 7,8	38,841 ± 0,777
60	0,941	390,5 ± 8,8	42,472 ± 0,849	60	0,943	431,7 ± 8,6	38,968 ± 0,779
90	0,841	416,2 ± 8,3	38,033 ± 0,761	90	0,873	455,4 ± 9,1	39,273 ± 0,785
120	0,847	430,2 ± 8,6	43,311 ± 0,866	120	0,859	475,5 ± 9,5	42,853 ± 0,857
150	0,821	428,8 ± 8,6	44,332 ± 0,887	150	0,870	497,7 ± 10,0	48,739 ± 0,975
180	0,850	445,3 ± 8,9	51,162 ± 1,023	180	0,904	494,9 ± 9,9	50,433 ± 1,009
АУ – УБФ				Полифам			
Время, мин	$R^2$	$B$	$K$	Время, мин	$R^2$	$B$	$K$
30	0,987	167,9 ± 3,4	42,823 ± 0,856	30	0,746	39,9 ± 0,8	4,273 ± 0,085
60	0,960	224,6 ± 4,5	48,855 ± 0,977	60	0,775	54,2 ± 1,1	7,208 ± 0,144
90	0,888	255,8 ± 5,1	51,348 ± 1,027	90	0,946	60,4 ± 1,2	9,351 ± 0,187
120	0,875	275,8 ± 5,5	54,461 ± 1,089	120	0,919	61,4 ± 1,2	8,973 ± 0,179
150	0,865	294,4 ± 5,9	58,620 ± 1,172	150	0,861	62,5 ± 1,3	9,545 ± 0,191
180	0,862	310,0 ± 6,2	61,469 ± 1,229	180	0,896	63,6 ± 1,3	9,298 ± 0,186
Смекта				Белый сорбент экстра			
Время, мин	$R^2$	$B$	$K$	Время, мин	$R^2$	$B$	$K$
30	0,511	332,0 ± 6,6	63,922 ± 1,278	30	0,760	9,3 ± 0,2	1,429 ± 0,029
60	0,546	360,6 ± 7,2	73,593 ± 1,472	60	0,318	8,3 ± 0,2	0,973 ± 0,019
90	0,540	369,5 ± 7,4	75,942 ± 1,519	90	0,134	6,8 ± 0,1	-1,149 ± 0,023
120	0,559	375,9 ± 7,5	78,226 ± 1,565	120	0,121	6,4 ± 0,1	-0,054 ± 0,001
150	0,583	382,1 ± 7,6	80,436 ± 1,609	150	0,101	8,1 ± 0,2	0,489 ± 0,010
180	0,579	387,21 ± 7,7	81,807 ± 1,636	180	0,508	8,9 ± 0,2	1,238 ± 0,025
Энтеросгель							
Время, мин	$R^2$	$B$	$K$				
30	0,538	4,6 ± 0,1	2,879 ± 0,058				
60	0,479	4,2 ± 0,1	2,867 ± 0,057				
90	0,475	1,9 ± 0,1	1,487 ± 0,030				
120	0,370	1,2 ± 0,1	0,810 ± 0,016				
150	0,343	1,1 ± 0,1	0,704 ± 0,014				
180	0,306	1,1 ± 0,1	0,657 ± 0,013				

Таблица 5

Параметры модели Редлиха – Петерсона, характеризующие процесс сорбции МГ энтеросорбентами

Table 5

Parameters of the Redlich – Peterson model characterising the sorption of methylene blue by enterosorbents

ОУ-А					ОУ-А + 8 % Na-САЦ				
Время, мин	$R^2$	$K_R$	$A_R$	$\beta$	Время, мин	$R^2$	$K_R$	$A_R$	$\beta$
30	0,999	$31,0 \pm 0,6$	$322,6 \pm 6,5$	0,99	30	0,999	$15,0 \pm 0,3$	$333,3 \pm 6,7$	0,990
60	0,999	$16,5 \pm 0,3$	$303,0 \pm 6,1$	0,99	60	0,999	$27,0 \pm 0,5$	$370,4 \pm 7,4$	0,990
90	0,999	$33,3 \pm 0,7$	$333,3 \pm 6,7$	0,99	90	0,999	$28,9 \pm 0,6$	$384,6 \pm 7,7$	0,990
120	0,999	$32,2 \pm 0,6$	$344,8 \pm 6,9$	0,99	120	0,999	$4,7 \pm 0,1$	$714,3 \pm 14,3$	0,990
150	0,999	$29,0 \pm 0,6$	$344,8 \pm 6,9$	0,99	150	0,999	$25,0 \pm 0,5$	$400,0 \pm 8,0$	0,990
180	0,999	$28,0 \pm 0,6$	$357,1 \pm 7,1$	0,99	180	0,999	$24,0 \pm 0,5$	$416,7 \pm 8,3$	0,990
АС					АС + 8 % Na-САЦ				
Время, мин	$R^2$	$K_R$	$A_R$	$\beta$	Время, мин	$R^2$	$K_R$	$A_R$	$\beta$
30	0,999	$26,0 \pm 0,5$	$384,6 \pm 7,7$	0,99	30	0,999	$24,0 \pm 0,5$	$416,7 \pm 8,3$	0,990
60	0,999	$26,7 \pm 0,5$	$416,7 \pm 8,3$	0,99	60	0,999	$36,7 \pm 0,5$	$454,5 \pm 9,1$	0,990
90	0,999	$46,0 \pm 0,9$	$434,8 \pm 8,7$	0,99	90	0,999	$42,0 \pm 0,8$	$476,2 \pm 9,5$	0,990
120	0,999	$36,7 \pm 0,7$	$454,5 \pm 9,1$	0,99	120	0,999	$40,0 \pm 0,8$	$500,0 \pm 10,0$	0,990
150	0,999	$36,7 \pm 0,7$	$454,53 \pm 9,1$	0,99	150	0,999	$38,0 \pm 0,8$	$526,3 \pm 10,5$	0,990
180	0,999	$26,3 \pm 0,5$	$476,2 \pm 9,5$	0,99	180	0,999	$38,0 \pm 0,8$	$526,3 \pm 10,5$	0,990
АУ – УБФ					Полифам				
Время, мин	$R^2$	$K_R$	$A_R$	$\beta$	Время, мин	$R^2$	$K_R$	$A_R$	$\beta$
30	0,999	$5,7 \pm 0,1$	$175,4 \pm 3,5$	0,99	30	0,746	$27,1 \pm 0,5$	$40,984 \pm 0,8$	0,990
60	0,999	$8,2 \pm 0,2$	$243,9 \pm 4,9$	0,99	60	0,775	$37,0 \pm 1,7$	$54,054 \pm 1,1$	0,990
90	0,998	$9,5 \pm 0,2$	$263,2 \pm 5,3$	0,99	90	0,946	$11,6 \pm 0,2$	$66,225 \pm 1,3$	0,990
120	0,997	$11,7 \pm 0,2$	$285,7 \pm 5,7$	0,99	120	0,919	$15,4 \pm 0,3$	$64,935 \pm 1,3$	0,990
150	0,996	$11,0 \pm 0,2$	$303,0 \pm 6,1$	0,99	150	0,861	$17,1 \pm 0,3$	$64,935 \pm 1,3$	0,990
180	0,996	$10,3 \pm 0,2$	$322,6 \pm 6,5$	0,99	180	0,896	$19,0 \pm 0,4$	$65,789 \pm 1,3$	0,990
Смекта					Белый сорбент экстра				
Время, мин	$R^2$	$K_R$	$A_R$	$\beta$	Время, мин	$R^2$	$K_R$	$A_R$	$\beta$
30	0,877	$9,3 \pm 0,2$	$357,1 \pm 7,1$	0,99	30	1,000	$-13,0 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,2$	0,73
60	0,806	$8,3 \pm 0,2$	$400,0 \pm 8,0$	0,99	60	0,998	$55,6 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,2$	0,99
90	0,806	$8,0 \pm 0,2$	$416,7 \pm 8,3$	0,99	90	0,998	$-5,4 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$	0,92
120	0,806	$8,0 \pm 0,2$	$416,7 \pm 8,4$	0,99	120	0,999	$-10,0 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$	0,68
150	0,808	$5,8 \pm 0,1$	$434,8 \pm 8,7$	0,99	150	0,998	$-2,9 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,1$	0,99
180	0,808	$5,8 \pm 0,2$	$434,8 \pm 8,8$	0,99	180	0,999	$-21,7 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,1$	0,52
Энтеросгель									
Время, мин	$R^2$	$K_R$		$A_R$	$\beta$				
30	0,093	$-1,030 \pm 0,1$		$0,1 \pm 0,1$	0,010				
60	0,085	$-1,029 \pm 0,1$		$0,1 \pm 0,1$	0,010				
90	0,004	$7,685 \pm 0,2$		$3,2 \pm 0,1$	0,800				
120	0,236	$-1,058 \pm 0,1$		$0,1 \pm 0,1$	0,010				
150	0,008	$-1,090 \pm 0,1$		$0,1 \pm 0,1$	0,010				
180	0,018	$-1,061 \pm 0,1$		$0,1 \pm 0,1$	0,010				

Для остальных исследованных энтеросорбентов применение моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина оказалось неприемлемым, так как  $R^2$  находится в диапазоне от 0,1 до 0,7. Использование модели Редлиха – Петерсона ( $R^2$  в диапазоне 0,8–0,9) для лекарственных средств «Смекта» и «Белый сорбент экстра» допускается, однако утверждать, что данная модель позволяет достоверно описать протекающие процессы при адсорбции МГ на смектите и «Белом сорбенте экстра», не представляется возможным. Для препарата «Энтеросгель» наиболее приемлемой является модель Темкина, в основе которой лежит предположение, что теплота адсорбции всех молекул по мере заполнения слоя будет уменьшаться линейно, а не логарифмически. Теория допускает, что в процессе адсорбции происходит постепенное и равномерное заполнение центров адсорбции с образованием прочных межмолекулярных контактов.

Особое внимание следует уделить константе связывания в системе адсорбат – адсорбент. Наибольшее значение она принимает для лекарственного средства «Смекта», что может привести к десорбции токсинов при его длительном нахождении в ЖКТ. В этом случае применение АС или АС, модифицированного Na-САЦ, позволяет предотвратить это явление. Если же учесть, что МГ представляет собой гетероароматический катионный краситель, то адсорбция для препарата «Смекта» может протекать за счет ионного обмена, часто сопровождаемого агломерацией частиц, состоящих из трех или более катионов, при этом допускается, что на поверхности смектита происходит ориентация агломератов посредством  $\pi - \pi$ -взаимодействия по обе стороны от поверхности [21].

Лекарственные средства «Белый сорбент экстра» и «Энтеросгель» адсорбируют вещество-маркер в весьма незначительном количестве, что может свидетельствовать о низкой эффективности их использования при отравлении катионными токсикантами.

Адсорбция на препарате «Энтеросгель» описывается с приемлемым коэффициентом аппроксимации только в рамках модели Фрейндлиха, при этом для лекарственного средства «Энтеросгель» характерны низкое значение константы связывания и высокий показатель отклонения процесса от мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности.

МГ моделирует токсины с молекулярной массой до 500 Да [6]. Согласно [9] размер молекулы МГ составляет  $0,47 \times 0,84 \times 1,60$  нм. По имеющимся в литературе данным, для молекулы МГ приемлемы поры размером более 0,84 нм [6]. В работе [22] это значение уточнено до 1,3 нм. При оценке удельной поверхности, доступной для МГ, площадь молекулы считают равной  $2,08 \text{ нм}^2$  [22]. Предполагается, что в вертикальной ориентации одна молекула МГ занимает площадь  $0,64 \text{ нм}^2$ , а в плоской ориентации –  $1,20 \text{ нм}^2$  [6].

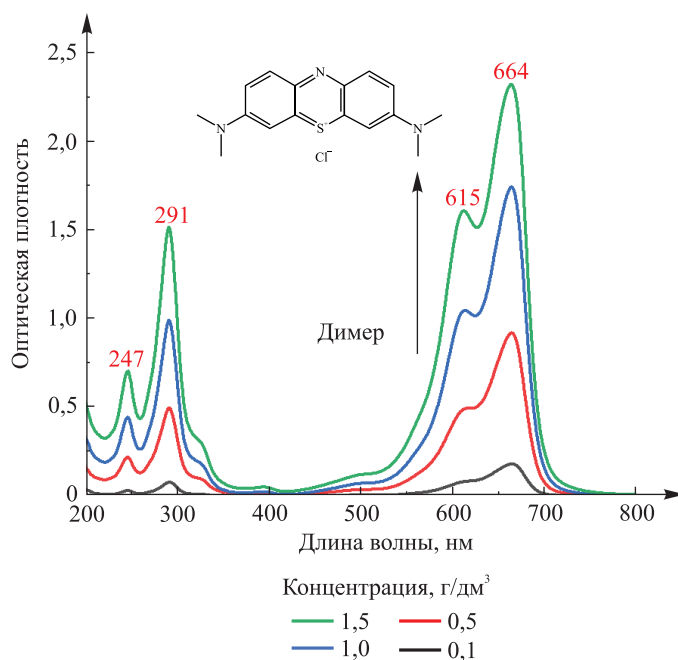


Рис. 5. Спектр поглощения МГ (концентрация 1,0 г/дм³)

Fig. 5. Absorption spectrum of methylene blue (concentration 1.0 g/dm³)

## Отношение оптических плотностей растворов МГ

## The ratio of optical densities of methylene blue solutions

Образец	290 нм (мономер)			660 нм (мономер)			610 нм (димер)			590 нм (агрегаты)		
	До	После	Отношение до/после	До	После	Отношение до/после	До	После	Отношение до/после	До	После	Отношение до/после
<i>Отношение оптических плотностей при <math>C_0 = 0,6 \text{ г/дм}^3</math></i>												
ОУ-А	0,56	0,21	2,69	1,07	0,48	2,24	0,59	0,22	2,67	0,38	0,13	2,93
ОУ-А + Na-САЦ	0,56	0,16	3,62	1,07	0,36	2,93	0,59	0,17	3,41	0,38	0,09	4,33
АС	0,56	0,24	2,33	1,07	0,42	2,55	0,59	0,19	3,11	0,38	0,12	3,06
АС + Na-САЦ	0,56	0,15	3,77	1,07	0,32	3,33	0,59	0,17	3,43	0,38	0,09	4,32
АУ – УБФ	0,56	0,28	2,00	1,07	0,45	2,38	0,59	0,35	1,70	0,38	0,22	1,70
Полифам	0,56	0,22	2,61	1,07	0,53	2,01	0,59	0,55	1,06	0,38	0,25	1,52
Смекта	0,56	0,16	3,58	1,07	0,54	1,98	0,59	0,17	3,40	0,38	0,09	4,22
Энтеросгель	0,56	0,55	1,02	1,07	1,26	0,85	0,59	0,55	1,07	0,38	0,30	1,25
Белый сорбент экстра	0,56	0,38	1,47	1,07	0,96	1,11	0,59	0,55	1,06	0,38	0,34	1,12
<i>Отношение оптических плотностей при <math>C_0 = 2,0 \text{ г/дм}^3</math></i>												
ОУ-А	1,97	0,64	3,05	3,74	1,22	3,06	2,06	0,73	2,80	1,32	0,44	2,98
ОУ-А + Na-САЦ	1,97	0,48	4,11	3,74	0,93	4,01	2,06	0,57	3,58	1,32	0,30	4,40
АС	1,97	0,74	2,65	3,74	1,08	3,48	2,06	0,63	3,27	1,32	0,42	3,11
АС + Na-САЦ	1,97	0,46	4,29	3,74	0,82	4,56	2,06	0,57	3,61	1,32	0,30	4,39
АУ – УБФ	1,97	0,86	2,28	3,74	1,15	3,26	2,06	1,15	1,79	1,32	0,76	1,73
Полифам	1,97	0,66	2,97	3,74	1,36	2,75	2,06	1,84	1,12	1,32	0,85	1,54
Смекта	1,97	0,48	4,07	3,74	1,38	2,71	2,06	0,58	3,57	1,32	0,31	4,29
Энтеросгель	1,97	1,70	1,16	3,74	3,21	1,16	2,06	1,83	1,12	1,32	1,04	1,27
Белый сорбент экстра	1,97	1,18	1,67	3,74	2,46	1,52	2,06	1,85	1,11	1,32	1,16	1,14

В работе [6] установлено, что сорбционная емкость по МГ может определяться содержанием в структуре сорбентов микропор шириной 1,06–1,95 нм, причем для достижения высокой величины адсорбции данного маркера в структуре сорбента также должны присутствовать мезопоры шириной 2,00–2,24 нм.

Данные по адсорбции МГ в литературе [9] носят противоречивый характер: одни авторы утверждают, что адсорбция МГ может быть использована для оценки микропористости материала, другие считают доступными для МГ только мезопоры [9; 23].

Помимо структурных параметров, на величину адсорбции оказывает влияние и химический состав поверхности адсорбентов, который зависит от их происхождения. Так МГ, являясь катионным красителем, будет взаимодействовать с отрицательно заряженными центрами на поверхности адсорбента, что приведет к увеличению адсорбции [6; 24]. В то же время адсорбент, эффективно адсорбирующий МГ в мономерной форме, не сможет вместить его димеры и агрегаты.

Вероятной причиной различий в представленных в литературе данных по адсорбционной емкости сорбентов [25] является существование МГ в водном растворе в разных формах. Ранее считалось, что МГ сорбируется преимущественно в мономерной форме [9]. Авторы в работе [25] пришли к выводу, что МГ может находиться в растворе в основном в двух формах – мономерной и димерной. Для димерной формы МГ характерна полоса поглощения длиной 605–610 нм, а для мономерной – 660–670 нм [25]. Спектральный анализ самоагрегации МГ в воде представлен в работе [26], в которой также приводятся термодинамические параметры равновесия между мономерными и димерными формами (в большинстве случаев по константе равновесия при комнатной температуре и значительно реже по величине энтальпии и энтропии димеризации) [26]. На рис. 5 показаны спектры поглощения водных растворов МГ при различных концентрациях. При определении качества МГ была использована длина волны 610 нм.

Если проанализировать соотношение оптических плотностей исследуемых образцов при длинах волн, соответствующих различным формам нахождения МГ в растворе (табл. 6), то видно, что АС, модифицированный Na-САЦ, лучше всего сорбирует МГ. Для препарата «Полифам» характерны адсорбция мономерной формы и очень низкий показатель адсорбции димера. Если говорить о лекарственном средстве «Смекта», то здесь наблюдается лучшая адсорбция агрегатов.

### Заключение

Установлено, что для описания адсорбционных процессов на АУ трехпараметрическое уравнение Редлиха – Петерсона подходит лучше, чем двухпараметрические уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Из анализа констант и параметров моделей адсорбции следует, что наибольшей адсорбционной способностью по отношению к МГ обладает мезопористый экспериментальный уголь АС, модифицированный 8 % Na-САЦ. АУ – УБФ проявляет наименьшую адсорбционную активность среди АУ, что может быть обусловлено значительно меньшей площадью микро- и мезопор. Лигниновый энтеросорбент «Полифам» показывает очень слабую адсорбционную активность, что делает его применение малоэффективным.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что имеющиеся на фармацевтическом рынке энтеросорбенты АУ – УБФ, «Смекта», «Полифам», «Белый сорбент экстра» и «Энтеросгель» в отношении МГ обладают низкой адсорбционной активностью, поэтому их применение в терапии интоксикаций соединениями, схожими по строению с МГ, является нецелесообразным. Наиболее перспективно дальнейшее изучение фармакологического действия модифицированного АС в целях создания на его основе высокоэффективного энтеросорбента.

### Библиографические ссылки

1. Кормишина АЕ, Мизина ПГ, Соловьева ИЛ. Фармацевтический рынок лекарственных средств адсорбционного действия: состояние и перспективы. *Медицинский вестник Башкортостана*. 2018;13(6):55–62.
2. Рачковская ЛН, Летягин АЮ, Бурмистров ВА, Королев МА, Гельфонд НЕ, Бородин ЮИ и др. Модифицированные сорбенты для практического здравоохранения. *Сибирский научный медицинский журнал*. 2015;35(2):47–54.
3. The International Pharmacopoeia. Seventh Edition, 2017 [Internet; cited by 2020 May 23]. Available from: <http://apps.who.int/phint/2017/index.html#d/b.1>.
4. United States Pharmacopeial Convention, The United States Pharmacopeia (USP38 – NF 33). Rockville: United States Pharmacopeial Convention; [2015]. 5612 p.
5. The Ministry of Health, Labour and Welfare. Japanese Pharmacopoeia 17<sup>th</sup> edition. [S. l.]: The Ministry of Health, Labour and Welfare; 2016. 2643 p.
6. Веприкова ЕВ, Иванов ИП, Чесноков НВ, Кузнецов БН. Влияние пористой структуры углеродных сорбентов из лигнина древесины пихты на сорбцию органических веществ различной природы. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2018;11(4):488–499. DOI: 10.17516/1998-2836-0093.



7. Нева ТН, Савицкая ТА, Осипова АВ, Макаревич СЕ, Цыганкова НГ, Гриншпан ДД. Влияние коллоидно-химических свойств активированных углей на их терапевтическую эффективность. *Химико-фармацевтический журнал*. 2007;41(6):44–48.
8. Николаев ВГ, Герашенко ИИ, Картель НТ, Гурина НМ, Бакалинская ОН, Сарнацкая ВВ и др. Доклиническое изучение энтеросорбентов: химико-фармацевтический аспект. *Поверхность*. 2011;3(18):310–319.
9. Балькин ВП, Ефремова ОА, Булатов АВ. Адсорбция метиленового синего и метанилового желтого на углеродной поверхности. *Вестник Челябинского государственного университета*. 2004;4(1):46–57.
10. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*. 1916;38(11):2221–2295. DOI: 10.1021/ja02268a002.
11. Freundlich HMF. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*. 1906;57:385–471.
12. Темкин МИ. Смеси расплавленных солей как ионные растворы. *Журнал физической химии*. 1946;20(1):105–110.
13. Redlich O, Peterson DL. A useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*. 1959;63(6):1024. DOI: 10.1021/j150576a611.
14. Giner-Casares JJ, Brezesinski G, Möhwald H. Langmuir monolayers as unique physical models. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2014;19(3):176–182. DOI: 10.1016/j.cocis.2013.07.006.
15. Giles CH. The history and use of the freundlich adsorption isotherm. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 1973;89(8):287–291. DOI: 10.1111/j.1478-4408.1973.tb03158.x.
16. Kumar KV, Gadipelli S, Wood B, Ramisetty KA, Stewart AA, Howard CA, et al. Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019;7:10104–10137. DOI: 10.1039/C9TA00287A.
17. Hamdaoui O, Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147(1–2):381–394. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.021.
18. Feng-Chin Wu, Bing-Lan Liu, Keng-Tung Wu, Ru-Ling Tseng. A new linear form analysis of Redlich – Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*. 2010;162(1):21–27. DOI: 10.1016/j.cej.2010.03.006.
19. Нева ТН. Коллоидно-химические свойства суспензий активированных углей, модифицированных водорастворимыми полимерами [диссертация]. Минск: БГУ; 2007. 139 с.
20. Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1974;47(3):755–765. DOI: 10.1016/0021-9797(74)90252-5.
21. Бондарев АВ, Жилиякова ЕТ, Демина НБ, Новиков ВЮ. Исследование морфологии сорбционных веществ. *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2019;8(2):33–37. DOI: 10.33380/2305-2066-2019-8-2-33-37.
22. Alaya MN, Hourieh MA, Youssef AM, El-Sejarah F. Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation. *Adsorption Science & Technology*. 2000;18(1):27–42. DOI: 10.1260/0263617001493251.
23. Собгайда НА, Ольшанская ЛН, Макарова ЮА. Влияние модифицирования шелухи пшеницы на ее сорбционные свойства к ионам  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ . *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2010;53(11):36–40.
24. Рычкова СА. Физико-химические закономерности сорбции полярных органических соединений различных классов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе [диссертация]. Москва: Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова; 2016. 256 с.
25. Наянова ЕВ, Елипашева ЕВ, Сергеев ГМ, Сергеева ВП. Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей. *Аналитика и контроль*. 2015;19(2):154–160. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.005.
26. Samiey B, Ashoori F. Adsorptive removal of methylene blue by agar: effects of NaCl and ethanol. *Chemistry Central Journal*. 2012;6:14. DOI: 10.1186/1752-153X-6-14.

## References

1. Kormishina AE, Mizina PG, Solov'eva IL. Pharmaceutical market of medicines of adsorptive action: state and prospects. *Me-ditsinskii vestnik Bashkortostana*. 2018;13(6):55–62. Russian.
2. Rachkovskaya LN, Letyagin AY, Burmistrov VA, Korolev MA, Gelfond NE, Borodin YI, et al. Modified sorbents for practical public health. *Sibirskii nauchnyi meditsinskii zhurnal*. 2015;35(2):47–54. Russian.
3. The International Pharmacopoeia. Seventh Edition, 2017 [Internet; cited by 2020 May 23]. Available from: <http://apps.who.int/phint/2017/index.html#d/b.1>.
4. United States Pharmacopoeial Convention, The United States Pharmacopoeia (USP38 – NF33). Rockville: United States Pharmacopoeial Convention; [2015]. 5612 p.
5. The Ministry of Health, Labour and Welfare. Japanese Pharmacopoeia 17<sup>th</sup> edition. [S. l.]: The Ministry of Health, Labour and Welfare; 2016. 2643 p.
6. Veprikova EV, Ivanov IP, Chesnokov NV, Kuznetsov BN. Effect of a porous structure of the carbon sorbents from abies wood lignin on sorption of the organic substances of different nature. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2018;11(4):488–499. Russian. DOI: 10.17516/1998-2836-0093.
7. Neva TN, Savitskaya TA, Osipova AV, Makarevich SE, Tsygankova NG, Grinshpan DD. Colloidal-chemical properties and therapeutic activity of activated charcoal. *Химико-фармацевтический журнал*. 2007;41(6):44–48. Russian.
8. Nikolaev VG, Gerashchenko II, Kartel' NT, Gurina NM, Bakalinskaya ON, Sarnatskaya VV, et al. Pre-clinical examination of enterosorbents: chemopharmaceutical aspect. *Poverkhnost'*. 2011;3(18):310–319. Russian.
9. Balykin VP, Efremova OA, Bulatov AV. [Adsorption of methylene blue and methanyl yellow on a carbon surface]. *Vestnik Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2004;4(1):46–57. Russian.
10. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*. 1916;38(11):2221–2295. DOI: 10.1021/ja02268a002.
11. Freundlich HMF. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*. 1906;57:385–471.
12. Temkin MI. [Mixtures of molten salts as ionic solutions]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1946;20(1):105–110. Russian.

13. Redlich O, Peterson DL. Useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*. 1959;63(6):1024. DOI: 10.1021/j150576a611.
14. Giner-Casares JJ, Brezesinski G, Möhwald H. Langmuir monolayers as unique physical models. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2014;19(3):176–182. DOI: 10.1016/j.cocis.2013.07.006.
15. Giles CH. History and use of the freundlich adsorption isotherm. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 1973;89(8):287–291. DOI: 10.1111/j.1478-4408.1973.tb03158.x.
16. Kumar KV, Gadipelli S, Wood B, Ramisetty KA, Stewart AA, Howard CA, et al. Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019;7:10104–10137. DOI: 10.1039/C9TA00287A.
17. Hamdaoui O, Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147(1–2):381–394. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.021.
18. Feng-Chin Wu, Bing-Lan Liu, Keng-Tung Wu, Ru-Ling Tseng. A new linear form analysis of Redlich – Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*. 2010;162(1):21–27. DOI: 10.1016/j.cej.2010.03.006.
19. Nevar TN. *Kolloidno-khimicheskie svoystva suspenzii aktivirovannykh uglei, modifitsirovannykh vodorastvorimymi polimerami* [Colloidal-chemical properties of suspensions of activated carbons modified with water-soluble polymers] [dissertation]. Minsk: Belarusian State University; 2007. 139 p. Russian.
20. Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1974;47(3):755–765. DOI: 10.1016/0021-9797(74)90252-5.
21. Bondarev AV, Zhilyakova ET, Demina NB, Novikov VY. Study of morphology of sorption substances. *Drug development & registration*. 2019;8(2):33–37. Russian. DOI: 10.33380/2305-2066-2019-8-2-33-37.
22. Alaya MN, Hourieh MA, Youssef AM, El-Sejarah F. Adsorption properties of activated carbons prepared from olive stones by chemical and physical activation. *Adsorption Science & Technology*. 2000;18(1):27–42. DOI: 10.1260/0263617001493251.
23. Sobgaida NA, Ol'shanskaya LN, Makarova YA. [Influence of modification of wheat husks on its sorption properties to  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2010;53(11):36–40. Russian.
24. Rychkova SA. *Fiziko-khimicheskie zakonomernosti sorptsii polynarnykh organicheskikh soedinenii razlichnykh klassov na poristom mikrodispersnom detonatsionnom nanoalmazhe* [Physical-chemical regularities of sorption of polar organic compounds of various classes on porous microdispersed detonation nanodiamond] [dissertation]. Moscow: Lomonosov Moscow State University; 2016. 256 p. Russian.
25. Nayanova EV, Elipasheva EV, Sergeev GM, Sergeeva VP. Redox properties of methylene blue as a promising photometric reagent for determination of halogen oxidants. *Analytics and Control*. 2015;19(2):154–160. Russian. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.005.
26. Samiey B, Ashoori F. Adsorptive removal of methylene blue by agar: effects of NaCl and ethanol. *Chemistry Central Journal*. 2012;6:14. DOI: 10.1186/1752-153X-6-14.

Статья поступила в редколлегию 17.12.2020.  
Received by editorial board 17.12.2020.

**ДИНАМИКА РАЗВИТИЯ КАВИТАЦИОННОЙ ОБЛАСТИ  
ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ СУСПЕНЗИЙ ЧАСТИЦ МАГНИЯ****Н. Ю. БРЕЖНЕВА<sup>1)</sup>, В. С. МИНЧУК<sup>2)</sup>, С. А. УЛАСЕВИЧ<sup>3)</sup>, Н. В. ДЕЖКУНОВ<sup>2)</sup>, Е. В. СКОРБ<sup>3)</sup>**<sup>1)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск, Беларусь<sup>3)</sup>Университет ИТМО, ул. Ломоносова, 9, 191002, г. Санкт-Петербург, Россия

Исследована кавитационная активность в процессе ультразвуковой обработки частиц магния. Активность кавитации, регистрируемая в непрерывном режиме ультразвукового воздействия, изменяется в широком диапазоне при постоянных выходных параметрах генератора. Скорость и характер изменения активности кавитации зависят от массовой доли частиц в суспензии. В процессе ультразвуковой обработки можно выделить следующие этапы: рост кавитационной активности, достижение максимума с последующим снижением и выход на плато либо повторяющиеся циклы увеличения и уменьшения кавитационной активности. Сложный характер динамики кавитационной активности связан с участием водорода, выделяющегося в результате химического взаимодействия частиц магния с водой, в образовании кавитационной области. Модифицированные частицы были охарактеризованы с использованием сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и термического анализа. Установлено, что в результате ультразвуковой обработки частиц магния происходит формирование фаз гидроксида магния, а также гидроксида магния.

**Ключевые слова:** ультразвук; кавитационная активность; микрочастицы магния;  $Mg(OH)_2$ ;  $MgH_2$ .

**Образец цитирования:**

Брежнева НЮ, Минчук ВС, Уласевич СА, Дежкунов НВ, Скорб ЕВ. Динамика развития кавитационной области при ультразвуковой обработке суспензий частиц магния. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;1:75–84.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-75-84>

**For citation:**

Brezhneva NYu, Minchuk VS, Ulasevich SA, Dezhkunov NV, Skorb EV. Dynamics of cavitation zone development during sonication of suspensions of magnesium particles. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;1:75–84. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-75-84>

**Авторы:**

**Надежда Юрьевна Брежнева** – младший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

**Вячеслав Сергеевич Минчук** – инженер-электроник научно-исследовательской лаборатории ультразвуковых технологий и оборудования.

**Светлана Александровна Уласевич** – кандидат химических наук; научный сотрудник химико-биологического кластера, доцент-исследователь Научно-образовательного центра инфохимии.

**Николай Васильевич Дежкунов** – кандидат технических наук, доцент; заведующий научно-исследовательской лабораторией ультразвуковых технологий и оборудования.

**Екатерина Владимировна Скорб** – кандидат химических наук; профессор химико-биологического кластера, директор Научно-образовательного центра инфохимии.

**Authors:**

**Nadzeya Yu. Brezhneva**, junior researcher at the laboratory of chemistry of thin films.

[brezhny@bsu.by](mailto:brezhny@bsu.by)

**Vyacheslav S. Minchuk**, engineer-electronics specialist at the research laboratory of ultrasound technologies and devices.

[slava.minchuk@bk.ru](mailto:slava.minchuk@bk.ru)

**Sviatlana A. Ulasevich**, PhD (chemistry); researcher of the chemical-biological cluster, associate professor at the Infochemistry Scientific Center.

[saulasevich@itmo.ru](mailto:saulasevich@itmo.ru)

**Nikolai V. Dezhkunov**, PhD (engineering), docent; head of the research laboratory of ultrasound technologies and devices.

[dny@bsuir.by](mailto:dny@bsuir.by)

**Ekaterina V. Skorb**, PhD (chemistry); professor at the chemical-biological cluster, director of the Infochemistry Scientific Center.

[skorb@itmo.ru](mailto:skorb@itmo.ru)

## DYNAMICS OF CAVITATION ZONE DEVELOPMENT DURING SONICATION OF SUSPENSIONS OF MAGNESIUM PARTICLES

N. Yu. BREZHNEVA<sup>a</sup>, V. S. MINCHUK<sup>b</sup>, S. A. ULASEVICH<sup>c</sup>, N. V. DEZHKUNOV<sup>b</sup>, E. V. SKORB<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Leninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

<sup>b</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Broŭki Street, Minsk 220013, Belarus

<sup>c</sup>ITMO University, 9 Lomonosov Street, Saint Petersburg 191002, Russia

Corresponding author: N. Yu. Brezhneva (brezhny@bsu.by)

The cavitation activity during ultrasonic treatment of magnesium particles has been investigated. The cavitation activity recorded in a continuous mode of ultrasonic treatment altered in a wide range at constant output parameters of the generator. The rate and nature of cavitation activity variation depended on the mass fraction of particles in the suspension. It has been demonstrated that during the ultrasonic treatment of magnesium aqueous suspensions it is possible to determine the following stages: growth of cavitation activity, reaching a maximum followed by a decrease and reaching a plateau (or repeated cycles of increasing or decreasing cavitation activity). The complex nature of the cavitation activity dynamics is associated with the participation of hydrogen released as a result of the chemical interaction of magnesium particles with water in the formation of the cavitation zone. The magnesium particles modified with ultrasound were characterised with the use of scanning electron microscopy, X-ray phase analysis and thermal analysis. It has been found that ultrasonic treatment of magnesium particles resulted in the formation of magnesium hydroxide and magnesium hydride phases.

**Keywords:** ultrasound; cavitation activity; magnesium microparticles;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;  $\text{MgH}_2$ .

### Введение

В настоящее время использование ультразвука позволяет синтезировать новые наноматериалы, структурировать поверхности твердых тел для создания материалов с заданными свойствами [1–4]. Ультразвуковую кавитацию можно рассматривать как эффективный механизм локального концентрирования относительно низкой энергии акустического поля в малых объемах кавитационных пузырьков [5; 6]. Сонохимические эффекты обычно обусловлены наличием короткоживущих пузырьков, которые, разрушаясь, создают неравновесные условия в области с высокими температурами и давлениями [6; 7]. Такие пузырьки генерируют ударные волны, микроструи и химически активные вещества, такие как гидроксильные радикалы, являющиеся продуктом сонохимического разложения (сонолиза) воды. Нестационарная (инерционная) кавитация выступает действующим фактором в процессах очистки с использованием ультразвукового [8; 9] диспергирования твердых тел, наноструктурирования поверхностей материалов [10–15]. Схлопывающиеся пузыри можно рассматривать как микроконтейнеры, которые могут применяться для модифицирования поверхности твердых тел [10]. Нестационарная кавитация связана с динамикой схлопывания пузырей, а в случае сонохимической обработки металлов и сплавов может сопровождаться различными процессами, включая образование поверхностных оксидных и гидроксидных слоев в окислительной среде и восстановление компонентов сплава при ультразвуковой обработке в восстановительной среде (например, в этиленгликоле), а также перекристаллизацию либо аморфизацию и т. д. [16]. Ультразвуковое воздействие служит удобным инструментом для улучшения свойств различных материалов: повышения эффективности электрокаталитического разложения воды [13], улучшения биосовместимости материалов [15], а также создания пористых матриц для инкапсуляции биоактивных молекул, ингибиторов коррозии [11; 14].

В работе [17] также была продемонстрирована возможность формирования гибридных капсул состава полипиррол – магний, образующихся при полимеризации мономера (пиррола), присутствующего в растворе. Одним из перспективных направлений является использование магния в качестве материала для хранения водорода [18; 19]. Сонохимическая обработка суспензий частиц магния в воде обеспечивает образование гидридов магния в металлгидроксидной матрице ( $\text{Mg} - \text{Mg}(\text{OH})_2$ ) [10]. Водород, выделяющийся в результате химической реакции магния с водой, способен воздействовать на кавитацию и ее роль в модификации металлических частиц. До настоящего времени анализ влияния газообразных продуктов, образующихся при сонохимической модификации металлов, на характеристики кавитационной области не проводился. Целью данного исследования является изучение эволюции кавитационной активности при ультразвуковой обработке частиц магния в водных суспензиях с последующим рассмотрением частиц, модифицированных ультразвуковым воздействием.

## Методика эксперимента

Водные суспензии микрочастиц магния (*Alfa Aesar* (США), 99,8 %, ~40 мкм) с различными концентрациями (0,003; 0,007 и 0,010 г/мл) были приготовлены путем добавления соответствующего количества порошка к 100 мл дистиллированной воды. После перемешивания суспензии в течение 10 с включали источник ультразвука – пьезопреобразователь с волноводом-концентратором (номинальная рабочая частота излучателя – 22 кГц). Диаметр излучающей поверхности этого устройства составлял 12 мм. Источником переменного напряжения ультразвуковой частоты служил генератор УЗГ 55-22 (БГУИР, Беларусь). Для измерения активности кавитации  $A_k$  использовался кавитометр ICA 5D (БГУИР, Беларусь).

В основе работы прибора лежит спектральный анализ кавитационного шума, т. е. акустического сигнала, создаваемого зоной кавитации<sup>1</sup> [7]. Датчик устройства представляет собой цилиндрический волновод диаметром 3 мм, на конце которого расположен пьезоэлемент. По волноводу акустический сигнал из зоны кавитации передается на пьезопластину, где он преобразуется в электрический. Выход устройства формируется как интеграл широкополосной составляющей кавитации в диапазоне частот от 10 кГц до 10 МГц. Кавитометр позволяет измерять (в условных единицах) общую активность кавитации и вклад схлопывающихся пузырьков, т. е. активность нестационарной кавитации. Гидрофон размещался под излучателем (соноотродом) на расстоянии 1 см.

После ультразвуковой обработки частицы магния промывали водой и высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы.

**Методы исследования.** Морфологию поверхности частиц анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 (Чехия) в режиме детектирования вторичных электронов при рабочем напряжении 5 кВ. Предварительно на образцы напыляли углерод для обеспечения лучшей проводимости.

Рентгенофазовый анализ проводили с применением порошкового дифрактометра Empyrean (*PANalytical*, Нидерланды) с длиной волны излучения медного анода 1,5418 Å при скорости сканирования 0,03 град/мин в диапазоне  $2\theta$  от 10 до 85 град. Для оценки инструментального уширения в качестве стандарта использовали монокристалл гексаборида лантана, размеры области когерентного рассеяния (ОКР) определяли посредством уравнения Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta} \cos\theta,$$

где  $D$  – размер ОКР, нм;  $K$  – константа Шеррера;  $\lambda$  – длина волны излучения, нм;  $\beta$  – полная ширина на половине высоты рефлекса с учетом инструментального уширения;  $\theta$  – угол дифракции.

Термический анализ проводили с использованием термогравиметрии, а также дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на анализаторе STA 449 F3 (*Netsch*, Германия) путем нагревания образцов на воздухе от 30 до 500 °С при скорости нагрева 10 град/мин.

## Результаты и их обсуждение

В ходе ультразвуковой обработки частиц магния в воде протекают реакции сонолиза воды, а также формирования гидроксида магния (фаза брукита) на поверхности частиц магния [20]. Для водных суспензий с различным содержанием частиц были обнаружены разные зависимости активности кавитации. Общей особенностью является низкий уровень активности кавитации в начальный момент включения ультразвука (рис. 1). Затем  $A_k$  растет, достигает максимального значения, а потом несколько уменьшается с последующим выходом на плато (см. рис. 1, кривые 1, 2) или постепенно увеличивается (см. рис. 1, кривая 3).

Стоит также отметить, что активность кавитации в суспензиях (см. рис. 1, а) намного ниже, чем в дистиллированной воде (см. рис. 1, б). Однако размах пульсаций величины  $A_k$  в дистиллированной воде выше.

После введения частиц магния в воду происходит интенсивное выделение водорода. Вследствие этого кавитационная область в начальный момент пересыщена пузырьками, в том числе больших размеров, пульсирующими без схлопывания и не вносящими вклад в активность кавитации. Такие пузырьки при их высокой концентрации становятся демпфирующим фактором. Кроме того, нужно отметить, что из-за высокого коэффициента диффузии водорода содержание газа внутри пузырьков в суспензии

<sup>1</sup>Лаборатория ультразвуковых технологий и оборудования [Электронный ресурс]. URL: <https://cavitation.bsuir.by/en/> (дата обращения: 28.12.2020).

существенно выше, чем в дистиллированной воде, поэтому они схлопываются с меньшей эффективностью. Данные обстоятельства и являются основной причиной низкой активности кавитации в начальной стадии эксперимента, результаты которого представлены на рис. 1, а.

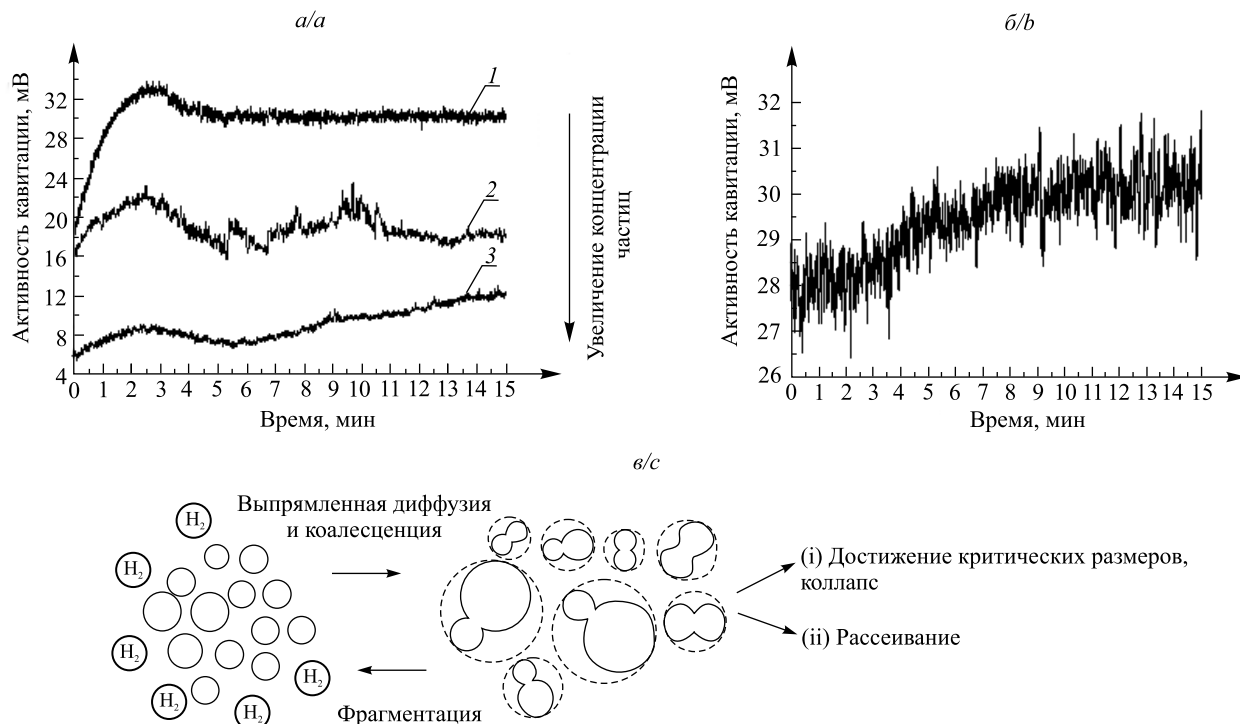


Рис. 1. Кривые изменения кавитационной активности в ходе сонохимической обработки водных суспензий частиц магния (а) с различным содержанием частиц (1 – суспензия с содержанием частиц 0,003 г/мл; 2 – 0,007 г/мл; 3 – 0,010 г/мл) и дистиллированной воды (б). Схема эволюции кавитационных пузырей (в)

Fig. 1. Curves of the cavitation activity alteration during sonochemical treatment of the aqueous suspensions of magnesium particles (a) with different particles content (1 – suspension with the particles content 0.003 g/ml; 2 – 0.007 g/ml; 3 – 0.010 g/ml) and distilled water (b). The scheme of the cavitation bubbles evolution (c)

При облучении ультразвуком начинается процесс дегазации [21], поскольку за счет сил Бьеркнеса происходит интенсивная коалесценция пульсирующих стабильных пузырьков [22], т. е. они объединяются в большие пузыри и быстро всплывают. Таким образом, доля больших стабильных пузырьков в кавитационной области снижается, а относительная концентрация захлопывающихся (нестационарных), наоборот, увеличивается. Это и является причиной роста активности кавитации на первой стадии исследованного процесса, т. е. в течение первых трех минут (см. рис. 1, а, кривые 1, 2).

Выход на плато на последующей стадии ультразвуковой обработки, очевидно, связан с достижением равновесного состояния кавитационной области, при котором удаление пузырьков из жидкости за счет дегазации компенсируется выделением газа с поверхности частиц.

В суспензии с большим количеством частиц (0,010 г/мл) (см. рис. 1, а, кривая 3) за стадией уменьшения интенсивности кавитации происходит повторное увеличение интенсивности кавитации.

Для подтверждения наличия связи между активностью кавитации и концентрацией газовых пузырьков было исследовано влияние ультразвуковой обработки на водные растворы, насыщенные углекислым газом (при условии, что углекислый газ растворен в воде под давлением 0,2 МПа [23], растворимость  $\text{CO}_2$  составляет 1,75 л на 1 л воды). При атмосферном давлении растворимость углекислого газа также превышает значения растворимости азота, кислорода, водорода [24].

Результаты приведены на рис. 2, откуда следует, что на начальной стадии эксперимента активность кавитации незначительная (см. рис. 2, а). Ультразвуковое облучение запускает процесс дегазации жидкости с выделением большого количества пузырьков с размерами до нескольких миллиметров. Для условий данного эксперимента в течение первых 15 с происходит быстрое увеличение кавитационной активности, после чего рост замедляется (см. рис. 2, а). Приблизительно после 2,5 мин ультразвуковой обработки наблюдается скачкообразное увеличение активности, обусловленное взаимодействием пузырьков в пределах кавитационной области. Далее отмечается небольшое снижение активности с последующим медленным ростом.

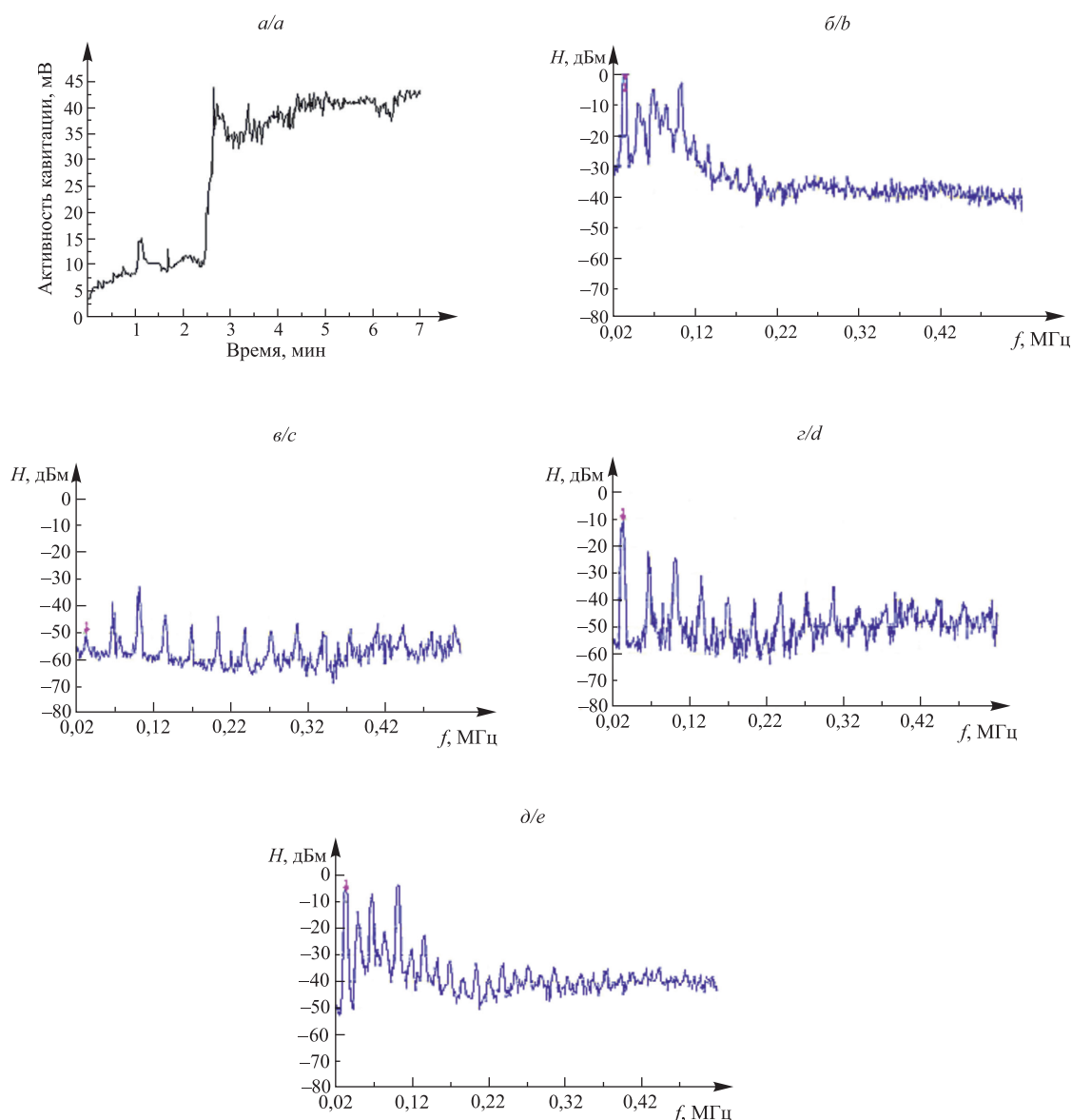


Рис. 2. Изменение кавитационной активности в ходе сонохимической обработки воды, пересыщенной углекислым газом (а), спектры кавитационного шума дистиллированной воды (б) (после 1 мин ультразвуковой обработки), а также воды, пересыщенной углекислым газом (в – д), после 1 мин (в), 2 мин (г), 4,5 мин (д) ультразвуковой обработки. Стрелкой указан сигнал основной частоты

Fig. 2. Cavitation activity alteration during sonication of water oversaturated with carbon dioxide (a), spectra of the cavitation noise recorded in distilled water (b) and oversaturated with carbon dioxide (c – e) after 1 min (c), 2 min (d), 4.5 min (e) of ultrasonic treatment. The arrow indicates the signal of the main frequency  $f_0$

Низкий уровень активности кавитации в начале эксперимента связан с появлением значительного количества газовых полостей, в том числе пузырей большого размера в кавитационной области. В указанных условиях в жидкости не могут быть достигнуты растягивающие напряжения, достаточные для активации мелких пузырьков с размерами, близкими к резонансному (резонансный размер пузырьков составляет около 20 мкм [25]). Данное обстоятельство, в свою очередь, не позволяет жидкости достичь напряжений, вызывающих растяжение (сжатие) и коллапс пузырьков с размерами, близкими к резонансному. По мере ультразвуковой обработки прочность жидкости повышается за счет дегазации. В результате увеличивается отрицательное давление в фазе разрежения звуковой волны, активность кавитации возрастает с активацией пузырьков меньших размеров.

Действительно, из спектра кавитационного шума (см. рис. 2, *в*), зарегистрированного на первой минуте ультразвукового воздействия, видно, что интенсивность сигнала основной частоты ( $f_0$ ) оказывается ниже высокочастотных компонентов  $nf_0$  (где  $n$  – целое число). Данное явление можно объяснить поглощением звукового сигнала в кавитационной области ввиду значительного количества пузырей больших размеров. При дальнейшем облучении ультразвуком отмечается рост интенсивности на основной частоте  $f_0$ . При сравнении спектров кавитационного шума, записанных после 1 мин (см. рис. 2, *в*) и 2 мин (см. рис. 2, *з*) дегазации соответственно, можно наблюдать увеличение интенсивности на основной частоте приблизительно на 40 дБм, т. е. более чем в 100 раз. Отдельно следует рассмотреть проявляющуюся непрерывную компоненту кавитационного шума в диапазоне от 20 до 500 кГц, связанную с коллапсом кавитационных пузырей. Из рис. 2, *в* – *д*, следует, что в начальной стадии (см. рис. 2, *в*) интенсивность непрерывной компоненты незначительна и возрастает на поздних стадиях ультразвукового воздействия, сопровождающегося дегазацией среды. Это позволяет сделать вывод о том, что при высоких концентрациях газа в жидкости эффективность преобразования энергии ультразвука в энергию ударных волн при схлопывании пузырьков низкая.

После длительного ультразвукового воздействия (рис. 3, *д*) наблюдается рост интенсивности высокочастотных компонент, в то время как данный параметр для низкочастотных компонент остается практически неизменным. Пузыри с размерами меньше резонансного генерируют в спектре компоненты с более высокими частотами [26]. По мере ультразвуковой обработки концентрация пузырей больших размеров в растворе уменьшается, при этом количество пузырьков с малыми размерами увеличивается.

Таким образом, исходя из представленных выше данных, можно сделать вывод о том, что по мере дегазации раствора под действием ультразвука в кавитационной области происходит удаление из жидкой среды пузырьков с размерами больше резонансного и увеличение концентрации пузырьков меньших размеров, которые интенсивно схлопываются и генерируют при этом специфические кавитационные эффекты – микроструи, ударные волны, локальные области высокой температуры и давления.

После регистрации кавитационной активности в водных суспензиях частиц магния была проведена характеристика модифицированных частиц. Анализ поверхности частиц до и после ультразвукового воздействия выявил различие в морфологии поверхности исходных (см. рис. 3, *а*) и модифицированных (см. рис. 3, *б*, *в*) частиц магния. Показано, что в результате сонохимической обработки поверхность частиц магния либо частично (см. рис. 3, *б*), либо полностью (см. рис. 3, *в*) покрывается слоем гидроксида магния в виде агрегатов пластинчатых кристаллов. Поверхность частиц, свободная от указанных агрегатов гидроксида магния, дополнительно покрывается плотным аморфным слоем гидроксида ввиду легкости окисления реакционно-способного магния на воздухе. Отметим, что поверхность немодифицированных частиц (см. рис. 3, *а*) покрыта тонким слоем нативного гидроксида магния, формирующегося в результате естественного окисления частиц на воздухе.

Причина различной кроющей способности покрытия из гидроксида магния, образующегося при ультразвуковой обработке частиц магния, может заключаться в большей кавитационной активности, присущей низкоконцентрированным суспензиям (0,003 г/мл) (см. рис. 3, *б*) по сравнению с более концентрированными суспензиями (0,010 г/мл) (см. рис. 3, *в*). Ударные волны и микроструи, являющиеся следствием коллапса пузырей, обеспечивают лучшее удаление агрегатов гидроксида магния, формирующихся при ультразвуковой обработке суспензий. Наличие фазы гидроксида магния модификации брусита было подтверждено рентгенофазовым анализом (см. рис. 3, *з*, рентгенограмма 1), средний размер области когерентного рассеяния составил 10 нм.

Ввиду высокой реакционной способности микрочастиц магния был проведен дополнительный эксперимент, в котором суспензию частиц обрабатывали при повышенной температуре (80 °С) в отсутствие ультразвука. По результатам рентгенофазового анализа (см. рис. 3, *з*, рентгенограмма 2) гидроксид магния в подобных условиях формируется лишь в следовых количествах, равномерно покрывая поверхность частицы (см. рис. 3, *а*, врезка). Обнаружено, что после ультразвукового воздействия на частицы появляется фаза гидроксида магния (см. рис. 3, *з*, рентгенограмма 2, врезки), что свидетельствует о химическом связывании водорода в ходе ультразвуковой обработки частиц магния с водой. Были экспериментально подобраны условия ультразвуковой обработки (длительность обработки, амплитуда колебаний), которые вызывают образование фазы гидроксида магния в модифицированных частицах. Так, менее длительное воздействие ультразвука (<15 мин), а также меньшая амплитуда (<75 %) не приводят к формированию гидроксида магния, в то время как более длительная ультразвуковая обработка суспензий (>15 мин) не позволяет получить воспроизводимые данные для их последующей интерпретации.



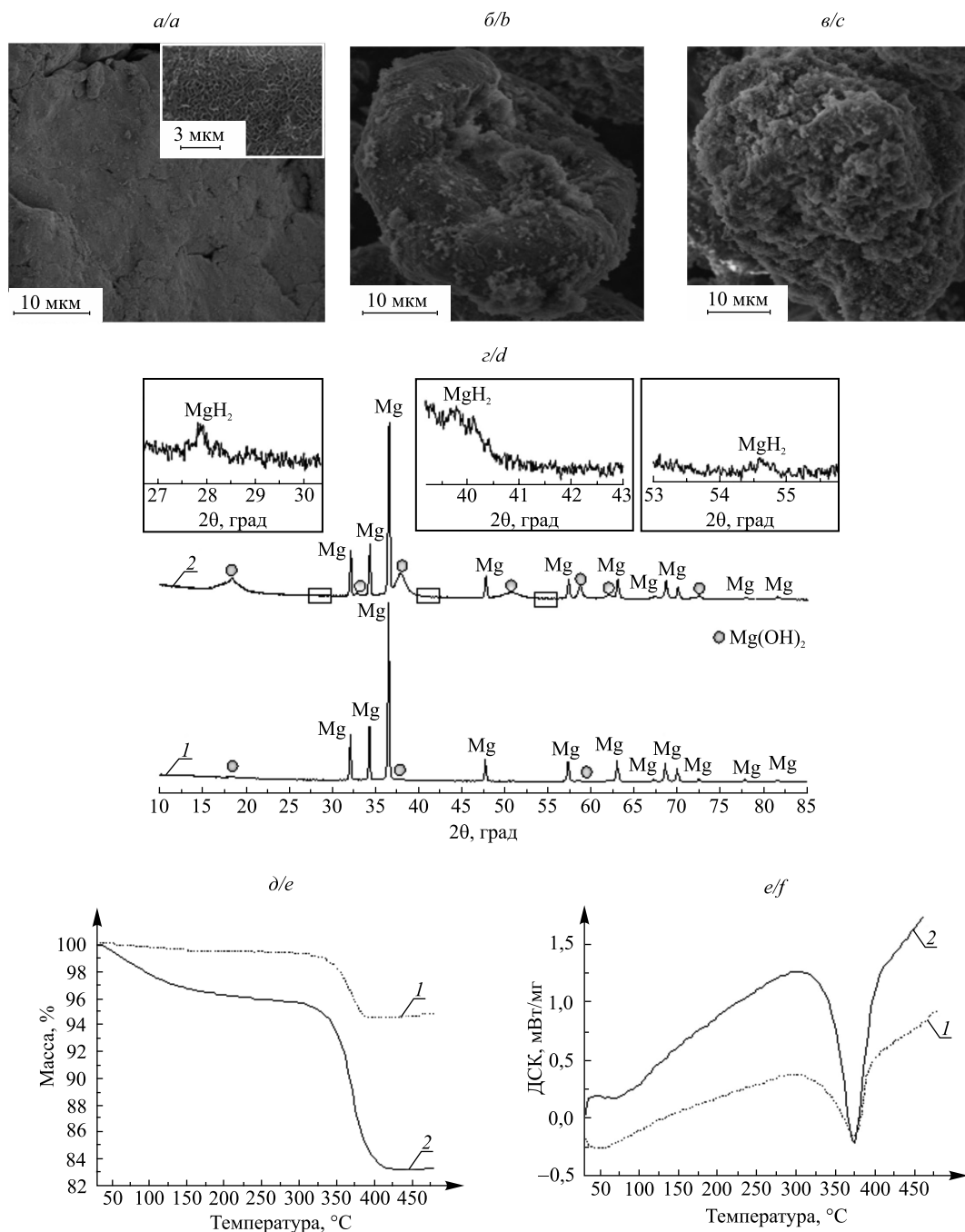


Рис. 3. СЭМ-изображения частиц магния: в исходном состоянии (а); после модификации в воде в отсутствие ультразвуковой обработки (а, врезка); после ультразвуковой модификации в суспензии с содержанием частиц 0,003 г/мл (б), 0,010 г/мл (в).

Рентгенограммы образцов (д) в отсутствие ультразвуковой обработки (1) и после ультразвуковой модификации (2) (в прямоугольниках размещены увеличенные участки рентгенограммы для демонстрации наличия фазы гидрида магния).

Термический анализ образцов (термогравиметрические кривые (е) и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (е)), обработанных в воде в отсутствие ультразвуковой модификации (1) и после нее (2)

Fig. 3. SEM images of Mg particles: in initial state (a); after modification in water in the absence of the ultrasonic impact (a, inset); after ultrasonic treatment of the suspension with the particles content 0.003 g/ml (b), 0.010 g/ml (c). XRD patterns of the samples (d) without ultrasonic treatment (1) and after ultrasonic treatment (2) (the rectangles demonstrate the enlarged regions of the diffractograms for indicating the presence of the  $MgH_2$  phase).

Thermal analysis of the sample (thermogravimetric curves (e) and differential scanning calorimetry curves (f)) treated in water in the absence of ultrasonic treatment (1) and after ultrasonic treatment in water (2)

Термогравиметрический анализ показал, что потеря массы образца, полученного в результате сонохимической обработки водных суспензий, составила 12 %, при этом в случае образцов, произведенных при тепловой обработке, не превышала 5 % (см. рис. 3, *д*). Наличие эндотермического эффекта на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии свидетельствует о присутствии большого количества гидроксида магния, разложение которого начинается в области 340 °С (см. рис. 3, *е*). Таким образом, в результате обработки ультразвуком происходит глубокое окисление металла и формирование на поверхности частиц слоя гидроксида.

### Заключение

Установлен характер изменения кавитационной активности при ультразвуковой обработке частиц магния в водных суспензиях. Обнаружено, что первоначально зона кавитации является перенасыщенной пузырьками газа, в том числе с размерами, значительно превышающими резонансные. Большие объемные концентрации таких полостей демпфируют процесс схлопывания нестационарных пузырьков с размерами, близкими к резонансному либо меньшими. В результате уровень активности кавитации в первоначальный момент оказывается низким.

Под действием ультразвука происходит дегазация раствора, сопровождающаяся удалением пузырьков больших размеров из суспензии и повышением относительной концентрации схлопывающихся (нестационарных) кавитационных пузырьков, что и приводит к росту активности кавитации  $A_k$ . Последующее снижение  $A_k$  связано с ускорением образования водорода и созданием условий для активных межпузырьковых взаимодействий, несферического коллапса пузырьков.

При продолжительном ультразвуковом воздействии процесс приобретает стационарный характер, при котором удаление пузырьков из жидкости компенсируется выделением водорода на поверхности частиц.

Сонохимическая обработка сопровождается формированием нанокристаллического гидроксида магния на поверхности частиц магния, а также гидроксида магния.

### Библиографические ссылки

1. Chatel G, Colmenares JC. Sonochemistry: from basic principles to innovative applications. *Topics in Current Chemistry*. 2017;375(1):8. DOI: 10.1007/s41061-016-0096-1.
2. Баранчиков АЕ, Иванов ВК, Третьяков ЮД. Сонохимический синтез неорганических материалов. *Успехи химии*. 2007;76(2):147–168.
3. Suslick KS, Price GJ. Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annual Review of Materials Science*. 1999;29:295–326. DOI: 10.1146/annurev.matsci.29.1.295.
4. Hidding B. Sonochemistry of silicon hydrides. *Science*. 2018;360(6388):489–490. DOI: 10.1126/science.aap8005.
5. Lohse D. Sonoluminescence: cavitation hots up. *Nature*. 2005;434:33–34. DOI: 10.1038/434033a.
6. Маргулис МА. *Основы акустохимии. Химические реакции в акустических полях*. Москва: Высшая школа; 1984. 272 с.
7. Tzanakis I, Hodnett M, Lebon GSB, Dezhkunov N, Eskin DG. Calibration and performance assessment of an innovative high-temperature cavitometer. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2016;240:57–69. DOI: 10.1016/j.sna.2016.01.024.
8. Bong-Kyun Kang, Min-Su Kim, Jin-Goo Park. Effect of dissolved gases in water on acoustic cavitation and bubble growth rate in 0.83 MHz megasonic of interest to wafer cleaning. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014;21:1496–1503. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.01.012.
9. Hauptmann M, Struyf H, Mertens P, Heyns M, De Gendt S, Glorieux C, et al. Towards an understanding and control of cavitation activity in 1 MHz ultrasound fields. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013;20(1):77–88. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.05.004.
10. Baidukova O, Möhwald H, Mazheika AS, Sviridov DV, Palamarciuc T, Weber B, et al. Sonogenerated metal-hydrogen sponges for reactive hard templating. *Chemical Communications*. 2015;51(36):7606–7609. DOI: 10.1039/c4cc10026c.
11. Skorb E, Shchukin D, Möhwald H, Andreeva D. Sonochemical design of cerium-rich anticorrosion nanonetwork on metal surface. *Langmuir*. 2010;26:16973–16979. DOI: 10.1021/la100677d.
12. Kuvyrkov E, Brezhneva N, Ulasevich SA, Skorb EV. Sonochemical nanostructuring of titanium for regulation of human mesenchymal stem cells behavior for implant development. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019;52:437–445. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.12.024.
13. Dulle J, Nemeth S, Skorb EV, Irrgang T, Senker J, Kempe R, et al. Sonochemical activation of Al/Ni hydrogenation catalyst. *Advanced Functional Materials*. 2012;22(15):3128–3135. DOI: 10.1002/adfm.201200437.
14. Skorb EV, Fix D, Shchukin DG, Möhwald H, Sviridov DV, Mousa R, et al. Sonochemical formation of metal sponges. *Nanoscale*. 2011;3:985–993. DOI: 10.1039/c0nr00635a.
15. Zhukova Y, Ulasevich SA, Dunlop JWC, Fratzl P, Möhwald H, Skorb EV. Ultrasound-driven titanium modification with formation of titania based nanofoam surfaces. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017;36:146–154. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.11.014.
16. Skorb EV, Möhwald H, Andreeva DV. Effect of cavitation bubble collapse on the modification of solids: crystallization aspects. *Langmuir*. 2016;32(43):11072–11085. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02842.
17. Skorb EV, Baidukova O, Goyal A, Brotchie A, Andreeva DV, Möhwald H. Sononanoengineered magnesium-polypyrrole hybrid capsules with synergetic trigger release. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(27):13841–13848. DOI: 10.1039/c2jm30768e.

18. Ares JR, Leardini F, Díaz-Chao P, Bodega J, Koon DW, Ferrer IJ, et al. Hydrogen desorption in nanocrystalline MgH<sub>2</sub> thin films at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;495(2):650–654. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.10.110.
19. Ares JR, Leardini F, Díaz-Chao P, Bodega J, Fernández JF, Ferrer IJ, et al. Ultrasonic irradiation as a tool to modify the H-desorption from hydrides: MgH<sub>2</sub> suspended in decane. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009;16(6):810–816. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2009.03.004.
20. Baidukova O, Skorb EV. Ultrasound-assisted synthesis of magnesium hydroxide nanoparticles from magnesium. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016;31:423–428. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.01.034.
21. Сиротюк МГ. Акустическая кавитация. Москва: Наука; 2008. 271 с.
22. Xu Zheng. Numerical simulation of the coalescence of two bubbles in an ultrasound field. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018;49:277–282. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.08.014.
23. Efica EC, Hobbalah R, Li Xuesong, May EF, Nania M, Sanchez-Vicente Y, et al. Saturated phase densities of (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) at temperatures from (293 to 450) K and pressures up to 64 MPa. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2016;93:347–359. DOI: 10.1016/j.jct.2015.06.034.
24. Kolev NI. Solubility of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in water. In: *Multiphase Flow Dynamics 4*. 2<sup>nd</sup> edition. Berlin: Springer; 2011. p. 209–239. DOI: 10.1007/978-3-642-20749-5\_11.
25. Lauterborn W, Ohl CD. The peculiar dynamics of cavitation bubbles. *Flow, Turbulence and Combustion*. 1997;58:63–76. DOI: 10.1023/A:1000759029871.
26. Segebarth N, Eulaerts O, Reisse J, Crum LA, Matula TJ. Correlation between sonoluminescence, sonochemistry and cavitation noise spectra. *ChemPhysChem*. 2002;2(8–9):536–538. DOI: 10.1002/1439-7641(20010917)2:8/9<536::AID-CPHC536>3.0.CO;2-Y.

## References

1. Chatel G, Colmenares JC. Sonochemistry: from basic principles to innovative applications. *Topics in Current Chemistry*. 2017;375(1):8. DOI: 10.1007/s41061-016-0096-1.
2. Baranchikov AE, Ivanov VK, Tretyakov YuD. [Sonochemical synthesis of inorganic materials]. *Uspekhi khimii*. 2007;76(2): 147–168. Russian.
3. Suslick KS, Price GJ. Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annual Review of Materials Science*. 1999;29: 295–326. DOI: 10.1146/annurev.matsci.29.1.295.
4. Hidding B. Sonochemistry of silicon hydrides. *Science*. 2018;360(6388):489–490. DOI: 10.1126/science.aap8005.
5. Lohse D. Sonoluminescence: cavitation hots up. *Nature*. 2005;434:33–34. DOI: 10.1038/434033a.
6. Margulis MA. *Osnovy zvukokhimii. Khimicheskie reaktsii v akusticheskikh polyakh* [Basics of sonochemistry. Chemical reactions in acoustic fields]. Moscow: Vysshaya shkola; 1984. 272 p. Russian.
7. Tzanakis I, Hodnett M, Lebon GSB, Dezhkunov N, Eskin DG. Calibration and performance assessment of an innovative high-temperature cavitometer. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2016;240:57–69. DOI: 10.1016/j.sna.2016.01.024.
8. Bong-Kyun Kang, Min-Su Kim, Jin-Goo Park. Effect of dissolved gases in water on acoustic cavitation and bubble growth rate in 0.83 MHz megasonic of interest to wafer cleaning. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014;21:1496–1503. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.01.012.
9. Hauptmann M, Struyf H, Mertens P, Heyns M, De Gendt S, Glorieux C, et al. Towards an understanding and control of cavitation activity in 1 MHz ultrasound fields. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013;20(1):77–88. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.05.004.
10. Baidukova O, Möhwald H, Mazheika AS, Sviridov DV, Palamarciuc T, Weber B, et al. Sonogenerated metal-hydrogen sponges for reactive hard templating. *Chemical Communications*. 2015;51(36):7606–7609. DOI: 10.1039/c4cc10026c.
11. Skorb E, Shchukin D, Möhwald H, Andreeva D. Sonochemical design of cerium-rich anticorrosion nanonetwork on metal surface. *Langmuir*. 2010;26:16973–16979. DOI: 10.1021/la100677d.
12. Kuvyrkov E, Brezhneva N, Ulasevich SA, Skorb EV. Sonochemical nanostructuring of titanium for regulation of human mesenchymal stem cells behavior for implant development. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019;52:437–445. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.12.024.
13. Dulle J, Nemeth S, Skorb EV, Irrgang T, Senker J, Kempe R, et al. Sonochemical activation of Al/Ni hydrogenation catalyst. *Advanced Functional Materials*. 2012;22(15):3128–3135. DOI: 10.1002/adfm.201200437.
14. Skorb EV, Fix D, Shchukin DG, Möhwald H, Sviridov DV, Mousa R, et al. Sonochemical formation of metal sponges. *Nano-scale*. 2011;3:985–993. DOI: 10.1039/c0nr00635a.
15. Zhukova Y, Ulasevich SA, Dunlop JWC, Fratzl P, Möhwald H, Skorb EV. Ultrasound-driven titanium modification with formation of titania based nanofoam surfaces. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017;36:146–154. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.11.014.
16. Skorb EV, Möhwald H, Andreeva DV. Effect of cavitation bubble collapse on the modification of solids: crystallization aspects. *Langmuir*. 2016;32(43):11072–11085. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02842.
17. Skorb EV, Baidukova O, Goyal A, Brothie A, Andreeva DV, Möhwald H. Sononanoengineered magnesium-polypyrrole hybrid capsules with synergetic trigger release. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(27):13841–13848. DOI: 10.1039/c2jm30768e.
18. Ares JR, Leardini F, Díaz-Chao P, Bodega J, Koon DW, Ferrer IJ, et al. Hydrogen desorption in nanocrystalline MgH<sub>2</sub> thin films at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;495(2):650–654. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.10.110.
19. Ares JR, Leardini F, Díaz-Chao P, Bodega J, Fernández JF, Ferrer IJ, et al. Ultrasonic irradiation as a tool to modify the H-desorption from hydrides: MgH<sub>2</sub> suspended in decane. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009;16(6):810–816. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2009.03.004.
20. Baidukova O, Skorb EV. Ultrasound-assisted synthesis of magnesium hydroxide nanoparticles from magnesium. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016;31:423–428. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.01.034.
21. Сиротюк МГ. *Akusticheskaya kavitatsiya* [Acoustic cavitation]. Moscow: Nauka; 2008. 271 p. Russian.
22. Xu Zheng. Numerical simulation of the coalescence of two bubbles in an ultrasound field. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018;49:277–282. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.08.014.

23. Efica EC, Hobbalah R, Li Xuesong, May EF, Nania M, Sanchez-Vicente Y, et al. Saturated phase densities of (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) at temperatures from (293 to 450) K and pressures up to 64 MPa. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2016;93:347–359. DOI: 10.1016/j.jct.2015.06.034.

24. Kolev NI. Solubility of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in water. In: *Multiphase Flow Dynamics 4*. 2<sup>nd</sup> edition. Berlin: Springer; 2011. p. 209–239. DOI: 10.1007/978-3-642-20749-5\_11.

25. Lauterborn W, Ohl CD. The peculiar dynamics of cavitation bubbles. *Flow, Turbulence and Combustion*. 1997;58:63–76. DOI: 10.1023/A:1000759029871.

26. Segebarth N, Eulaerts O, Reisse J, Crum LA, Matula TJ. Correlation between sonoluminescence, sonochemistry and cavitation noise spectra. *ChemPhysChem*. 2002;2(8–9):536–538. DOI: 10.1002/1439-7641(20010917)2:8/9<536::AID-CPHC536>3.0.CO;2-Y.

*Статья поступила в редколлегию 29.12.2020.*

*Received by editorial board 29.12.2020.*

УДК 541.64:541.49:544.6.018.47-036.5:543.429.23

**ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С  $\omega$ -АМИНОКИСЛОТАМИ И СОПОЛИМЕРОМ АКРИЛАМИДА И АКРИЛАТА НАТРИЯ****Д. Л. КУДРЯВСКИЙ<sup>1)</sup>, Е. К. ФОМИНА<sup>1)</sup>, Л. Ю. ТЫЧИНСКАЯ<sup>2)</sup>,  
Е. Д. СКАКОВСКИЙ<sup>2)</sup>, С. Е. БОГУШЕВИЧ<sup>3)</sup>**<sup>1)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь<sup>2)</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси,  
ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Беларусь<sup>3)</sup>Институт биоорганической химии НАН Беларуси,  
ул. Академика Купревича, 5, корп. 2, 220141, г. Минск, Беларусь

Макромолекулярные комплексы сополимера акриламида и акрилата натрия с микроэлементами, в том числе Cu(II), образуются при приготовлении защитно-стимулирующих составов для растениеводства, в которых сополимер выполняет функции адгезива, водоудерживающего и пленкообразующего компонента. Препараты растениеводческого назначения содержат и аминокислоты, которые защищают растения при действии стрессовых факторов (холод, засуха и т. п.). Карбоксильные группы сополимера, карбоксильные и аминогруппы аминокислот участвуют в образовании смешанных комплексов с ионами Cu(II). При этом количество метиленовых групп, разделяющих amino- и карбоксильную группу аминокислоты, влияет на возможность формирования устойчивого хелатного цикла и, соответственно, на лигандный состав смешанных комплексов ионов Cu(II) с аминокислотой и сополимером акриламида и акрилата натрия. Целью данной работы является установление лигандного состава смешанных макромолекулярных комплексов ионов Cu(II) с сополимером акриламида и акрилата натрия и  $\omega$ -аминокислотами ( $\beta$ -аланин,  $\gamma$ -аминомасляная кислота,  $\epsilon$ -аминокапроновая кислота). Для определения состава комплексов использовали спектроскопию ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ . Обнаружено, что в водном растворе ионов Cu(II) и  $\omega$ -аминокислот ( $\beta$ -аланин,  $\gamma$ -аминомасляная кислота,  $\epsilon$ -аминокапроновая кислота) при мольных отношениях Cu(II) – аминокислота, равных 1 : 6, формируется комплекс, лигандами в котором являются карбоксильные группы аминокислоты. Установлено, что в растворе, содержащем ионы Cu(II),  $\beta$ -аланин и сополимер акриламида и акрилата натрия в мольных отношениях Cu(II) –  $\beta$ -аланин –  $\text{COO}^-$  сополимера, равных 1 : 6 : 30, образуется хелатное соединение с участием карбоксильных и аминогрупп  $\beta$ -аланина. Кроме того, в состав комплекса входят карбоксильные группы сополимера. Выявлено, что в водном растворе, содержащем ионы Cu(II),  $\gamma$ -аминомасляную

**Образец цитирования:**

Кудрявский ДЛ, Фомина ЕК, Тычинская ЛЮ, Скаковский ЕД, Богушевич СЕ. ЯМР-спектроскопия комплексов Cu(II) с  $\omega$ -аминокислотами и сополимером акриламида и акрилата натрия. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2021;1:85–98.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-85-98>

**For citation:**

Kudryavsky DL, Fomina EK, Tychinskaya LYu, Skakovsky ED, Bogushevich SE. NMR spectroscopy of Cu(II) complexes with acrylamide and sodium acrylate copolymer and  $\omega$ -amino acids. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2021;1:85–98. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-85-98>

**Авторы:**

**Дмитрий Леонович Кудрявский** – младший научный сотрудник лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров.

**Елена Константиновна Фомина** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров.

**Людмила Юльевна Тычинская** – кандидат химических наук; заведующий лабораторией физико-химических методов исследования.

**Евгений Доминикович Скаковский** – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования.

**Светлана Евгеньевна Богушевич** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования.

**Authors:**

**Dmitry L. Kudryavsky**, junior researcher at the laboratory of structural and chemical modification of polymers.

[kudryavsky@ro.ru](mailto:kudryavsky@ro.ru)

**Elena K. Fomina**, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of structural and chemical modification of polymers.

[famina@bsu.by](mailto:famina@bsu.by)

**Lyudmila Yu. Tychinskaya**, PhD (chemistry); head of the laboratory of physical and chemical research methods.

[sed@ifoch.bas-net.by](mailto:sed@ifoch.bas-net.by)

**Evgeny D. Skakovsky**, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of physical and chemical research methods.

[sed@ifoch.bas-net.by](mailto:sed@ifoch.bas-net.by)

**Svetlana E. Bogushevich**, PhD (chemistry); leading researcher of the laboratory of physicochemical research methods.

[bse@iboch.by](mailto:bse@iboch.by)

либо  $\epsilon$ -аминокапроновую кислоту, а также сополимер акриламида и акрилата натрия, в образовании комплекса принимают участие карбоксильные группы аминокислоты и сополимера.

**Ключевые слова:** сополимер акриламида и акрилата натрия; аминокислоты; макромолекулярные металлокомплексы; смешанные комплексы; ионы Cu(II); водные растворы.

## NMR SPECTROSCOPY OF Cu(II) COMPLEXES WITH ACRYLAMIDE AND SODIUM ACRYLATE COPOLYMER AND $\omega$ -AMINO ACIDS

D. L. KUDRYAVSKY<sup>a</sup>, E. K. FOMINA<sup>a</sup>, L. Yu. TYCHINSKAYA<sup>b</sup>,  
E. D. SKAKOVSKY<sup>b</sup>, S. E. BOGUSHEVICH<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Leninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

<sup>b</sup>Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,  
13 Surhanava Street, Minsk 220072, Belarus

<sup>c</sup>Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,  
5 Akademika Kuprevicha Street, 2 building, Minsk 220141, Belarus

Corresponding author: D. L. Kudryavsky (kudryavsky@ro.ru)

Macromolecular complexes of acrylamide and sodium acrylate copolymer with microelements, including Cu(II), may form at preparation of crop protection and stimulation compositions, where the copolymer serves as an adhesive, water-retaining and film-forming agent. Preparations for crop production may also contain amino acids that protect plants under stressful conditions (cold, dry, etc.). Carboxylic groups of copolymer, carboxylic and amino groups of amino acids may be involved in mixed Cu(II) ions complexes formation. Number of methylene groups separating carboxylic and amino group of amino acids affects its ability to form a stable chelate cycle and, therefore, ligand composition of mixed Cu(II) ions complexes with acrylamide and sodium acrylate copolymer and amino acid. This work is aimed at determining the ligand composition of mixed macromolecular Cu(II) ion complexes with acrylamide and sodium acrylate copolymer and  $\omega$ -amino acids ( $\beta$ -alanine,  $\gamma$ -aminobutyric acid,  $\epsilon$ -aminocaproic acid). <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy was used to clarify complexes composition. A complex where carboxylic groups of amino acids are ligands has been found to form in aqueous solutions of Cu(II) ions and  $\omega$ -amino acid ( $\beta$ -alanine,  $\gamma$ -aminobutyric acid,  $\epsilon$ -aminocaproic acid) at molar ratio of Cu(II) ions – amino acid equal to 1 : 6. A chelate complex where both carboxylic and amino groups of  $\beta$ -alanine are involved in coordination has been discovered to form in the solution containing Cu(II) ions,  $\beta$ -alanine, as well as acrylamide and sodium acrylate copolymer at molar ratio of Cu(II) –  $\beta$ -alanine – copolymer COO<sup>-</sup> equal to 1 : 6 : 30. Carboxylic groups of copolymer participate in complex formation as well. Carboxylic groups of both amino acids and the copolymer have been shown to participate in complex formation in aqueous solutions containing Cu(II) ions, either  $\gamma$ -aminobutyric or  $\epsilon$ -aminocaproic acid and also acrylamide and sodium acrylate copolymer.

**Keywords:** acrylamide and sodium acrylate copolymer; amino acids; macromolecular metal complexes; mixed complexes; Cu(II) ions; aqueous solutions.

### Введение

Макромолекулярные комплексы (ММК) – координационные соединения, в которых атом или ион металла (центральный атом) связан с электронодонорными атомами функциональных групп или основной цепи макромолекул (лигандами) [1]. Наибольший практический интерес представляют ММК, формирующиеся в водных растворах. К водорастворимым полимерам относятся, в частности, продукты щелочного гидролиза полиакриламида или полиакрилонитрила – сополимеры (СП) акриламида (АА) и акрилата натрия (АNa), содержание звеньев сомономеров в макромолекулах которых определяется условиями проведения щелочного гидролиза. В состав их макромолекул входят амидная и карбоксильная функциональные группы.

Образование ММК СП АА и АNa позволяет использовать его для очистки сточных вод от тяжелых металлов, повышения отдачи пластов при нефтедобыче, определения количества ионов металлов в природных водах [2–5]. Кроме того, ММК могут формироваться при приготовлении защитно-стимулирующих составов для растениеводства, включающих СП АА и АNa. Такие составы представляют собой полимерные водные пленкообразующие растворы, содержащие необходимые для растений хи-

мические или биологические средства защиты от болезней, регуляторы роста, а также макроэлементы (азот, фосфор, калий) и микроэлементы (медь, цинк, марганец, кобальт, железо и др.) [6–9]. СП АА и АNa в защитно-стимулирующих составах выполняет функции адгезива, пленкообразователя, водоудерживающего и пролонгирующего средства, а также выступает в роли высокомолекулярного лиганда, образуя химические связи с ионами микроэлементов [8].

Микроэлементы в защитно-стимулирующих составах для растениеводства, как правило, содержатся в форме комплексных соединений, которые усваиваются растениями лучше, чем простые ионные соли [10].

В последнее время в состав препаратов растениеводческого назначения часто включают и аминокислоты, полученные путем гидролиза белков. Растения способны синтезировать все необходимые аминокислоты в процессе нормального обмена веществ. Однако в стрессовых состояниях (низкие температуры, засуха и т. п.) обмен веществ замедляется и выход аминокислот снижается. Поступление аминокислот извне, например со специальными удобрениями, позволяет растению ускорить метаболизм, не тратя энергию на собственный синтез аминокислот [11; 12].

Известно, что аминокислоты способны к образованию хелатных комплексов с ионами микроэлементов [13]. Когда в состав агрохимического препарата входят соли микроэлементов, аминокислоты и СП АА и АNa, не исключено формирование смешанных ММК этих металлов, при этом роль лигандов могут выполнять функциональные группы как аминокислот, так и сополимера. Ранее нами доказано, что в водных растворах образуются смешанные комплексы ионов Cu(II) с глицином и СП АА и АNa, в которых лигандами являются в основном аминогруппы глицина и карбоксильные группы сополимера [14].

Обнаружено, что смешанные комплексы преобладают в растворах ионов Cu(II) в присутствии глицина и СП АА и АNa в диапазоне значений pH 4,5–5,5, а при pH выше 5,5 образуются преимущественно комплексы ионов Cu(II) с глицином. В формировании ММК в слабокислой среде (pH 5) предположительно принимают участие карбоксильные группы двух соседних акрилатных звеньев макромолекулы, что приводит к образованию восьмичленного хелатного цикла и повышает устойчивость комплекса. Значение pH изоэлектрической точки глицина равно 6,0, и в нейтральной среде (pH 7) кислотно-основное равновесие аминокислоты смещено в сторону образования анионных форм [15], что позволяет обеим функциональным группам глицина принимать участие в комплексообразовании с формированием более устойчивого пятичленного хелатного цикла [16].

Таким образом, количество метиленовых групп, разделяющих карбоксильную аминогруппу аминокислоты, влияет на возможность формирования устойчивого хелатного цикла и, следовательно, на лигандный состав смешанных комплексов ионов Cu(II) с аминокислотой и СП АА и АNa.

Спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  оказалась весьма информативна при изучении состава ММК ионов Cr(III) и Cu(II) с карбоксилированными полиакриламидами [17; 18], а также при установлении лигандного состава смешанных комплексов ионов Cu(II) с глицином и СП АА и АNa [14].

Цель настоящей работы – установить методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  лигандный состав смешанных ММК ионов Cu(II) с СП АА и АNa и  $\omega$ -аминокислотами ( $\beta$ -аланин,  $\gamma$ -аминомасляная кислота,  $\varepsilon$ -аминокапроновая кислота).

### Материалы и методы исследования

СП АА и АNa получали гидролизом промышленного карбоксилированного полиакриламида Alcoflood 254 S (SNF Floerger, Франция) с содержанием акрилатных звеньев 3 мол. %. В трехгорлую колбу, оснащенную термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещали 500 мл 2 % раствора карбоксилированного полиакриламида. Через капельную воронку приливали по каплям рассчитанное количество 10 % раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь кипятили на глицериновой бане при 378 К в течение 10 ч. СП АА и АNa высаждали из реакционной смеси добавлением ацетона, промывали дистиллированной водой и сушили при 343 К до постоянной массы.

Средневязкостная молекулярная масса полученного сополимера составляла  $(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^5$  Да. Содержание акрилатных звеньев в сополимере по данным методов потенциометрического титрования и спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  – 68 мол. %.

В качестве источника ионов Cu(II) применяли  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  квалификации «х. ч.». Использовали  $\beta$ -аланин ( $\beta$ -Ala),  $\gamma$ -аминомасляную кислоту ( $\gamma$ -Abu),  $\varepsilon$ -аминокапроновую кислоту ( $\varepsilon$ -Ahx) квалификации «ч. д. а.».

**Спектроскопия ЯМР.** Регистрацию спектров ЯМР проводили на спектрометре Avance 500 (Bruker, Германия) с рабочей частотой 500 МГц для ядер  $^1\text{H}$  и 126 МГц для ядер  $^{13}\text{C}$  при температуре 293 К. Использовались следующие параметры записи спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ : время выборки спада свободной индук-

ции (AQT = 0,5 с); время релаксационной задержки (RD = 2 с); количество накоплений (NS = 22 000); число точек, описывающих реальный спектр (SI = 32 К). При регистрации спектров образцов, содержащих сополимер, применялась импульсная последовательность *inverse gated* (генератор развязки от протонов включен при считывании сигнала и выключен на период релаксационной задержки), что позволило минимизировать влияние ядерного эффекта Оверхаузера. Число накоплений при записи спектров ЯМР  $^1\text{H}$  составляло 128.

Растворы образцов для записи спектров готовили в  $\text{D}_2\text{O}$ . В качестве внутреннего стандарта в растворы добавляли *трет*-бутанол, для которого химический сдвиг ( $\delta$ ) атомов углерода метильных групп равен 30,29 м. д., а атомов водорода – 1,24 м. д.

При исследовании комплексов ионов  $\text{Cu(II)}$  с аминокислотами смешивали раствор аминокислоты в  $\text{D}_2\text{O}$  и раствор  $\text{CuCl}_2$  в  $\text{D}_2\text{O}$ . Полученные растворы комплексов переносили в ампулу. Концентрации подбирали так, чтобы молярные отношения  $\beta\text{-Ala} - \text{Cu(II)}$ ,  $\gamma\text{-Abu} - \text{Cu(II)}$  и  $\epsilon\text{-Ahx} - \text{Cu(II)}$  составляли 6 : 1. Порошок СП АА и АNa засыпали в ампулу и добавляли  $\text{D}_2\text{O}$ . Концентрация раствора сополимера составляла 10 мас. %. Содержимое ампулы перемешивали до полного растворения сополимера. При исследовании растворов СП АА и АNa с аминокислотами и  $\text{CuCl}_2$  сополимер в виде порошка засыпали в ампулу и добавляли раствор аминокислоты в  $\text{D}_2\text{O}$  либо раствор комплексов ионов  $\text{Cu(II)}$  с аминокислотой в  $\text{D}_2\text{O}$ . Массовая доля СП АА и АNa в растворах была равна 10 %, а молярное отношение  $\text{COO}^-$  сополимера – аминокислота –  $\text{Cu(II)}$  составляло 30 : 6 : 1.

Регистрацию спектров проводили через 2 сут после приготовления растворов.

Обработку спектров и определение количественных параметров сигналов осуществляли при помощи программы *MestReNova* (*MestReLab Research*, Испания). Для спектров всех образцов применялись одинаковые параметры обработки.

### Результаты и их обсуждение

Катион  $\text{Cu(II)}$  обладает парамагнитными свойствами вследствие наличия неспаренного электрона ( $3d^9$ ). В работе [8] отмечается, что в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов ионов  $\text{Cu(II)}$  с СП АА и АNa наблюдаются парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода, входящих в состав функциональных групп, которые участвуют в координации.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора СП АА и АNa в  $\text{D}_2\text{O}$  отмечается ряд сигналов атомов углерода, обозначенных как  $\text{C}_1 - \text{C}_6$  (рис. 1, *a*), с химическими сдвигами от 35 до 186 м. д. (рис. 2, *a*). Отнесение сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора СП АА и АNa проводили как в работе [19].

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  раствора СП АА и АNa наблюдаются два сигнала в диапазоне 1,3–2,4 м. д. (см. рис. 2, *b*), соответствующих атомам водорода метиленовых и метиновых групп сополимера. Сигналов обменивающихся протонов карбоксильной и амидной групп в спектре не наблюдается в связи с быстрым протонным обменом между этими группами и молекулами растворителя [20].

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора  $\beta\text{-Ala}$  в  $\text{D}_2\text{O}$  содержит три сигнала, соответствующих атомам углерода карбоксильной и метиленовых групп в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях (см. рис. 1, *b*), с химическими сдвигами от 34 до 180 м. д. (рис. 3, *a*).

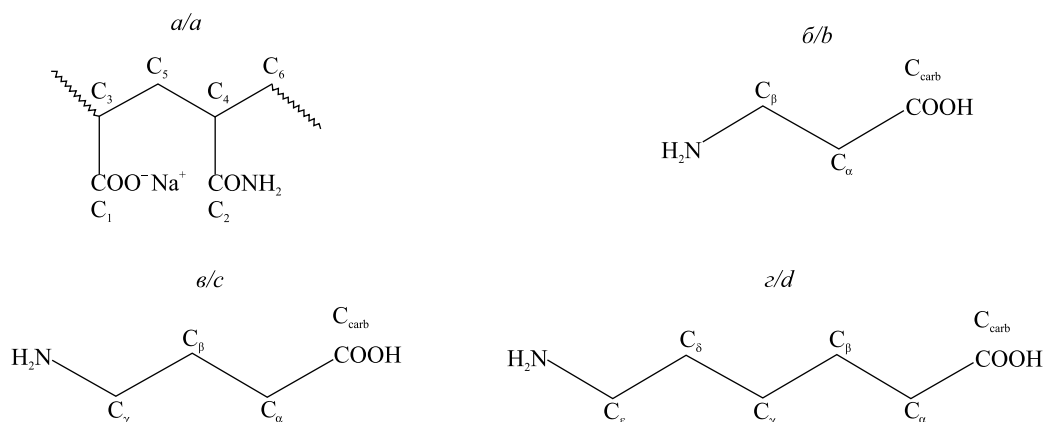


Рис. 1. Обозначения атомов углерода на участке цепи сополимера АА и АNa (*a*), в молекулах  $\beta\text{-Ala}$  (*b*),  $\gamma\text{-Abu}$  (*в*) и  $\epsilon\text{-Ahx}$  (*z*)

Fig. 1. Carbon atoms designation in AA and ANa copolymer chain fragment (*a*),  $\beta\text{-Ala}$  (*b*),  $\gamma\text{-Abu}$  (*c*) and  $\epsilon\text{-Ahx}$  (*d*) molecules



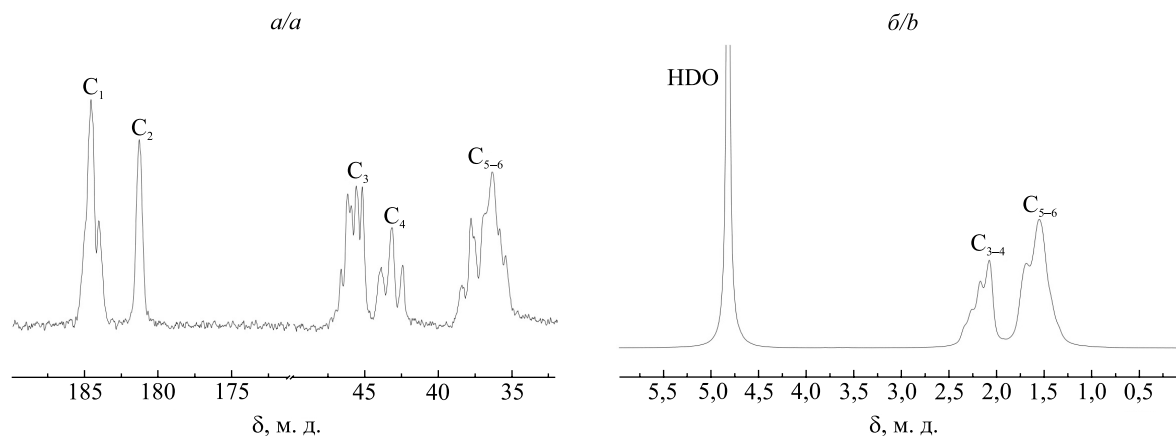


Рис. 2. Фрагменты спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  (а) и  $^1\text{H}$  (б) сополимера АА и АНА (раствор в  $\text{D}_2\text{O}$ )  
Fig. 2. Fragments of  $^{13}\text{C}$  (a) and  $^1\text{H}$  (b) NMR spectra of AA and ANa copolymer ( $\text{D}_2\text{O}$  solution)

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  раствора  $\beta$ -Ala с химическими сдвигами в диапазоне 2,5–3,2 м. д. проявляются два сигнала атомов водорода метиленовых групп (рис. 4, а).

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (см. рис. 3, б) раствора, полученного добавлением хлорида  $\text{Cu(II)}$  к раствору  $\beta$ -Ala, наблюдаются парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода карбоксильной группы ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ) и метиленовых групп ( $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_\beta$ ) аминокислоты. Уширение сигналов в спектре обусловлено как прямым воздействием парамагнитного иона  $\text{Cu(II)}$  через пространство, так и образованием координационных связей ионов  $\text{Cu(II)}$  с функциональными группами  $\beta$ -Ala. Изменение химического сдвига и уширение сигналов атомов углерода  $\text{C}_{\text{carb}}$  и  $\text{C}_\alpha$  столь существенны, что количественные параметры этих сигналов (химический сдвиг, интегральная интенсивность, ширина спектральных линий) не определяются в условиях записи спектров. Сигнал атома углерода  $\text{C}_\beta$  уширяется в 9 раз и претерпевает сдвиг в область слабых полей на 5,7 м. д. (табл. 1). Менее существенные сдвиг и уширение сигнала атома углерода  $\text{C}_\beta$  позволяют предположить участие в координации с ионами  $\text{Cu(II)}$  преимущественно карбоксильных групп аминокислоты.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (см. рис. 4, б) раствора  $\beta$ -Ala с добавкой  $\text{CuCl}_2$  в мольных отношениях ионы  $\text{Cu(II)}$  –  $\beta$ -Ala, равных 1 : 6, наблюдается сдвиг сигналов атомов водорода метиленовых групп при  $\text{C}_\alpha$  и  $\text{C}_\beta$  на 0,2 м. д. в область слабых полей, а также уширение этих сигналов (см. рис. 4, б). При этом сигнал атомов водорода при  $\text{C}_\alpha$  уширяется в 6 раз, при  $\text{C}_\beta$  – в 4 раза (табл. 2), что подтверждает предположение об участии в координации преимущественно карбоксильных групп аминокислоты.

Таблица 1

Влияние ионов  $\text{Cu(II)}$  на параметры сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора  $\beta$ -Ala (растворы в  $\text{D}_2\text{O}$ )

Table 1

Effect of  $\text{Cu(II)}$  ions on signals parameters of carbon atoms in  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of  $\beta$ -Ala ( $\text{D}_2\text{O}$  solutions)

Образец	Химический сдвиг, м. д. / ширина на половине высоты пиков, Гц		
	$\text{C}_{\text{carb}}$	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$
$\beta$ -Ala	179,1/8	34,2/9	37,2/10
$\text{CuCl}_2 + \beta$ -Ala	Н. о.*	Н. о.*	42,9/86
$\beta$ -Ala + СП АА и АНА	179,4/59	34,7/23	37,1/н. о.*
$\text{CuCl}_2 + \beta$ -Ala + СП АА и АНА	Н. о.*	Н. о.*	Н. о.*

\*Н. о. – не определяется.

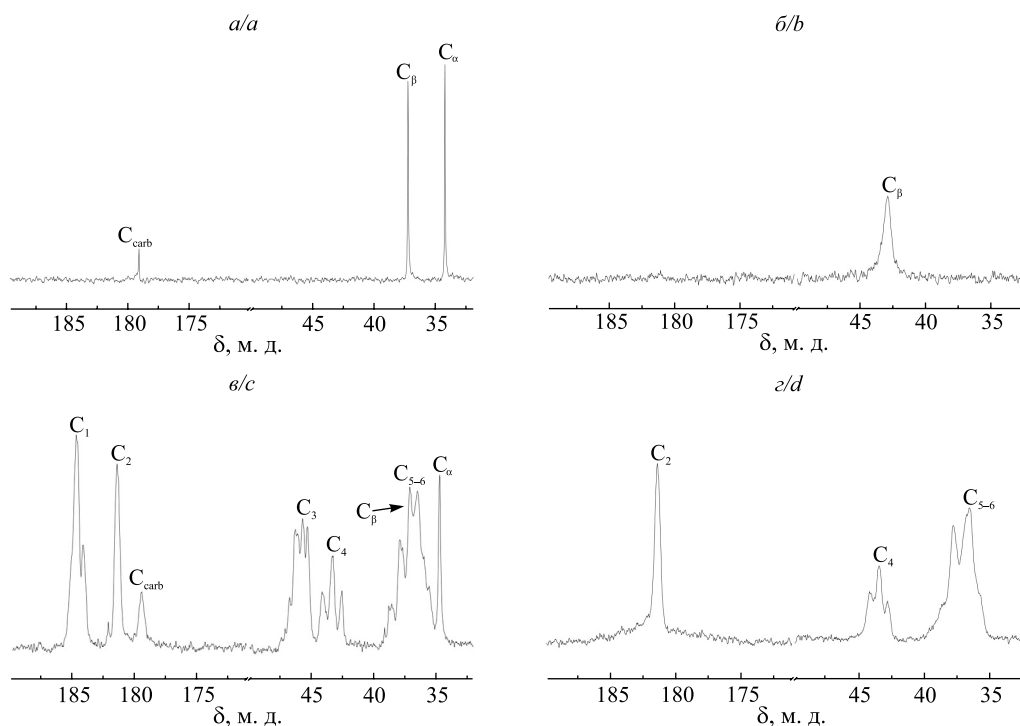


Рис. 3. Фрагменты спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов  $\beta$ -Ala (a),  $\text{CuCl}_2$  с  $\beta$ -Ala (б),  $\beta$ -Ala с сополимером AA и ANa (в),  $\text{CuCl}_2$  с  $\beta$ -Ala и сополимером AA и ANa (г) (растворы в  $\text{D}_2\text{O}$ )

Fig. 3. Fragments of  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of  $\beta$ -Ala (a),  $\text{CuCl}_2$  with  $\beta$ -Ala (b),  $\beta$ -Ala with AA and ANa copolymer (c),  $\text{CuCl}_2$  with AA and ANa copolymer and  $\beta$ -Ala (d) ( $\text{D}_2\text{O}$  solutions)

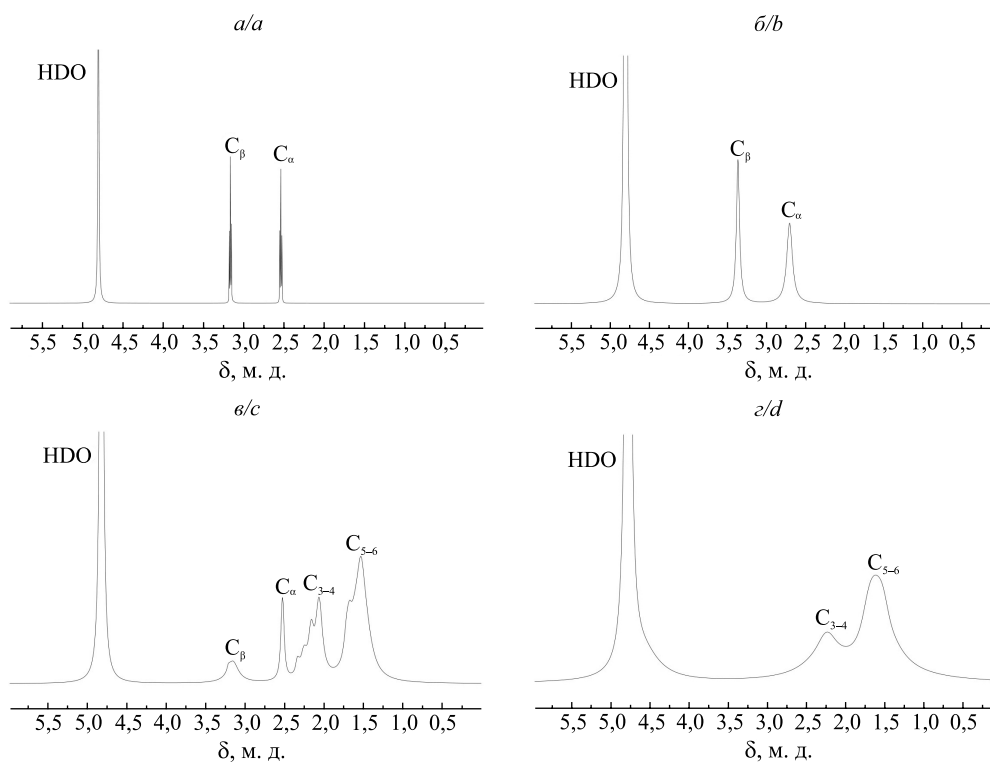


Рис. 4. Фрагменты спектров ЯМР растворов  $^1\text{H}$   $\beta$ -Ala (a),  $\text{CuCl}_2$  с  $\beta$ -Ala (б),  $\beta$ -Ala с сополимером AA и ANa (в),  $\text{CuCl}_2$  с  $\beta$ -Ala и сополимером AA и ANa (г) (растворы в  $\text{D}_2\text{O}$ )

Fig. 4. Fragments of  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\beta$ -Ala (a),  $\text{CuCl}_2$  with  $\beta$ -Ala (b),  $\beta$ -Ala with AA and ANa copolymer (c),  $\text{CuCl}_2$  with AA and ANa copolymer and  $\beta$ -Ala (d) ( $\text{D}_2\text{O}$  solutions)

Таблица 2

Влияние ионов Cu(II) на параметры сигналов атомов водорода в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  раствора  $\beta\text{-Ala}$  (растворы в  $\text{D}_2\text{O}$ )

Table 2

Effect of Cu(II) ions on signals parameters of hydrogen atoms in NMR  $^1\text{H}$  spectra of  $\beta\text{-Ala}$  ( $\text{D}_2\text{O}$  solutions)

Образец	Химический сдвиг, м. д. / ширина на половине высоты пиков, Гц	
	$C_\alpha$	$C_\beta$
$\beta\text{-Ala}$	2,54/7	3,17/6
$\text{CuCl}_2 + \beta\text{-Ala}$	2,71/42	3,37/23
$\beta\text{-Ala} + \text{СП AA и ANa}$	2,52/24	3,15/84
$\text{CuCl}_2 + \beta\text{-Ala} + \text{СП AA и ANa}$	Н. о.*	Н. о.*

\*Н. о. – не определяется.

Положение полос, соответствующих атомам углерода аминокислоты, в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (см. рис. 3, в) раствора, содержащего СП AA и ANa и  $\beta\text{-Ala}$ , изменяется не более чем на 0,5 м. д. в сравнении со спектром раствора индивидуального  $\beta\text{-Ala}$ , но наблюдается уширение сигналов (см. табл. 1). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  того же раствора уширены сигналы атомов водорода при  $C_\alpha$  и  $C_\beta$ , но колебания химического сдвига не превышают 0,02 м. д. (см. табл. 2). Такие изменения в спектрах можно объяснить повышением рН раствора при добавлении СП AA и ANa, в результате чего катионы аминокислоты переходят в биполярные цвиттер-ионы и анионы.

При добавлении ионов Cu(II) в раствор, содержащий  $\beta\text{-Ala}$  и СП AA и ANa, образуется соединение, в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  которого (см. рис. 3, з) наблюдаются сдвиг и уширение сигналов атомов углерода карбоксильной группы и метиновой группы акрилатного звена по сравнению с аналогичными сигналами атомов углерода в спектре раствора СП AA и ANa с добавкой  $\beta\text{-Ala}$ . Кроме того, уширены сигналы атомов углерода карбоксильной и метиленовых групп аминокислоты. Парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода  $C_1$  и  $C_3$  сополимера и атомов углерода  $C_{\text{carb}}$ ,  $C_\alpha$  и  $C_\beta$   $\beta\text{-аланина}$  настолько значительны, что их количественные параметры не определяются. При этом не происходит заметного уширения и сдвига сигналов, соответствующих атомам углерода  $C_2$  и  $C_4$  акриламидного звена сополимера. Это может быть обусловлено образованием в растворе комплексного соединения, в котором лигандами являются карбоксильные группы СП AA и ANa, карбоксильные и аминогруппы  $\beta\text{-Ala}$ . Амидные группы сополимера не принимают участия в координации с ионами Cu(II).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  раствора, содержащего ионы Cu(II),  $\beta\text{-Ala}$  и СП AA и ANa, уширены сигналы атомов водорода метиленовых групп ( $C_\alpha$ ,  $C_\beta$ ) аминокислоты (см. рис. 4, з). При этом оба сигнала смещены и уширены так существенно, что их количественные параметры не определяются. Это подтверждает участие в координации как карбоксильных, так и аминогрупп аминокислоты с образованием шестичленного хелатного цикла.

Таким образом, в водном растворе, содержащем ионы Cu(II) и  $\beta\text{-Ala}$ , формируется комплекс, лигандами в котором являются карбоксильные группы аминокислоты. Добавление к этому раствору СП AA и ANa приводит к повышению рН, в результате чего заряженные группы  $\text{NH}_3^+$  переходят в нейтральные  $\text{NH}_2$  и формируется хелатный комплекс с участием карбоксильных и аминогрупп  $\beta\text{-Ala}$ . В образовании смешанного комплекса также принимают участие карбоксильные группы СП AA и ANa.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора  $\gamma\text{-Abu}$  содержит четыре сигнала, соответствующих атомам углерода карбоксильной и метиленовых групп в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -положениях (см. рис. 1, в), с химическими сдвигами от 24 до 183 м. д. (рис. 5, а).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  раствора  $\gamma\text{-Abu}$  в диапазоне 1,9–3,1 м. д. проявляются три сигнала атомов водорода метиленовых групп (рис. 6, а).

При добавлении хлорида Cu(II) к раствору  $\gamma\text{-Abu}$  в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (см. рис. 5, б) происходят парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода карбоксильной и метиленовых групп ( $C_\alpha$ ,  $C_\beta$ ,  $C_\gamma$ ) аминокислоты. Изменение химического сдвига и уширение сигналов атомов углерода  $C_{\text{carb}}$  и  $C_\alpha$  настолько велики, что эти сигналы в спектре не наблюдаются. Сигнал атома углерода  $C_\beta$  уширяется

в 9 раз и претерпевает сдвиг в область слабых полей на 7,0 м. д. (табл. 3). Сигнал атома углерода  $C_\gamma$  уширяется в 2,5 раза и смещается в область слабых полей на 1,9 м. д. (см. табл. 3). Менее существенные сдвиг и уширение сигналов атомов углерода  $C_\beta$  и  $C_\alpha$  свидетельствуют, что с ионами  $Cu(II)$  координируются карбоксильные группы  $\gamma$ -Abu, как и для комплексов ионов  $Cu(II)$  с  $\beta$ -Ala. В спектре ЯМР  $^1H$  (см. рис. 6, б) раствора  $\gamma$ -Abu с ионами  $Cu(II)$  также наблюдаются менее значительные сдвиг в область слабых полей и уширение сигналов атомов водорода метиленовых групп, удаленных от карбоксильной группы (табл. 4), что согласуется с результатами спектроскопии ЯМР  $^{13}C$ .

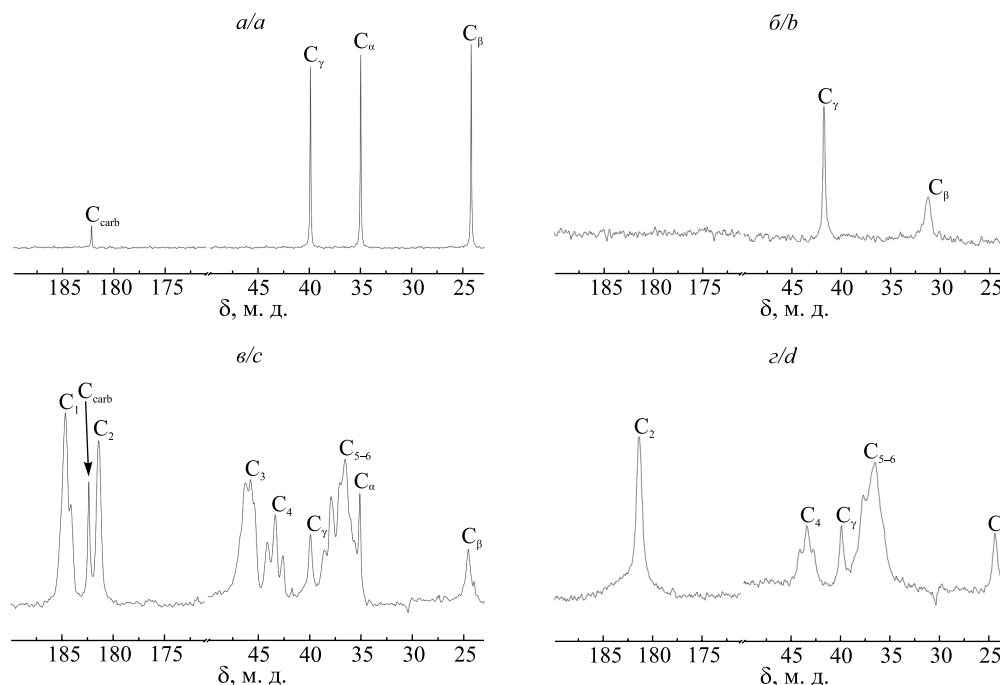


Рис. 5. Фрагменты спектров ЯМР  $^{13}C$  растворов  $\gamma$ -Abu (а),  $CuCl_2$  с  $\gamma$ -Abu (б),  $\gamma$ -Abu с сополимером АА и АNa (в),  $CuCl_2$  с  $\gamma$ -Abu и сополимером АА и АNa (з) (растворы в  $D_2O$ )

Fig. 5. Fragments of  $^{13}C$  NMR spectra of  $\gamma$ -Abu (a),  $CuCl_2$  with  $\gamma$ -Abu (b),  $\gamma$ -Abu with AA and ANa copolymer (c),  $CuCl_2$  with AA and ANa copolymer and  $\gamma$ -Abu (d) ( $D_2O$  solutions)

Таблица 3

**Влияние ионов  $Cu(II)$  на параметры сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}C$  раствора  $\gamma$ -Abu (растворы в  $D_2O$ )**

Table 3

**Effect of  $Cu(II)$  ions on signals parameters of carbon atoms in  $^{13}C$  NMR spectra of  $\gamma$ -Abu ( $D_2O$  solutions)**

Образец	Химический сдвиг, м. д. / ширина на половине высоты пиков, Гц			
	$C_{carb}$	$C_\alpha$	$C_\beta$	$C_\gamma$
$\gamma$ -Abu	182,2/13	35,0/12	24,3/11	39,9/13
$CuCl_2 + \gamma$ -Abu	Н. о.*	Н. о.*	31,3/99	41,8/34
$\gamma$ -Abu + СП АА и АNa	182,3/26	35,1/29	24,6/63	39,9/52
$CuCl_2 + \gamma$ -Abu + СП АА и АNa	Н. о.*	Н. о.*	24,4/70	40,0/61

\*Н. о. – не определяется.

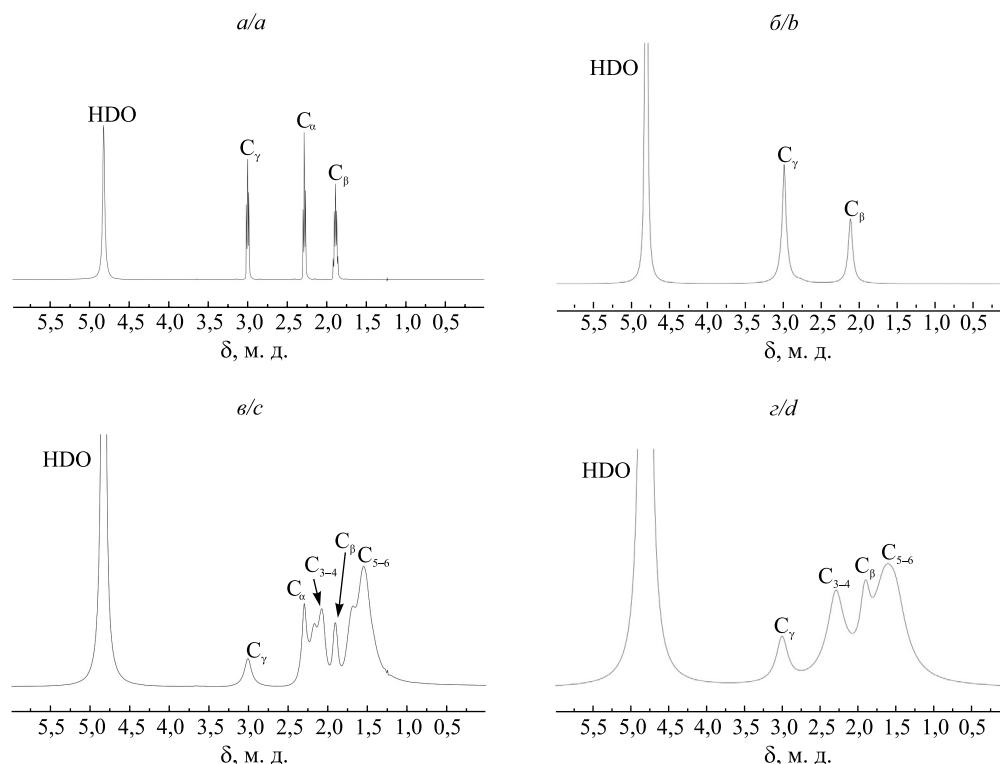


Рис. 6. Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  растворов  $\gamma$ -Abu (а),  $\text{CuCl}_2$  с  $\gamma$ -Abu (б),  $\gamma$ -Abu с сополимером АА и АNa (в),  $\text{CuCl}_2$  с  $\gamma$ -Abu и сополимером АА и АNa (г) (растворы в  $\text{D}_2\text{O}$ )

Fig. 6. Fragments of  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\gamma$ -Abu (a),  $\text{CuCl}_2$  with  $\gamma$ -Abu (b),  $\gamma$ -Abu with AA and ANa copolymer (c),  $\text{CuCl}_2$  with AA and ANa copolymer and  $\gamma$ -Abu (d) ( $\text{D}_2\text{O}$  solutions)

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (см. рис. 5, в) и  $^1\text{H}$  (см. рис. 6, в) раствора, содержащего СП АА и АNa и  $\gamma$ -Abu, наблюдаются изменения по сравнению со спектрами индивидуальной аминокислоты (см. табл. 3, 4). Эти изменения обусловлены повышением pH раствора при добавлении СП АА и АNa, в результате чего часть групп  $\text{NH}_3^+$  аминокислоты переходят в  $\text{NH}_2$ .

При добавлении ионов  $\text{Cu(II)}$  в раствор, содержащий  $\gamma$ -Abu и СП АА и АNa, образуется соединение, в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  которого (см. рис. 5, г) наблюдаются сдвиг и уширение сигналов атомов углерода карбоксильной группы, а также метиновой группы акрилатного звена по сравнению с сигналами этих атомов углерода в спектре раствора СП АА и АNa с добавкой  $\gamma$ -Abu. Кроме того, изменяются химический сдвиг и ширина сигналов атомов углерода  $\text{C}_{\text{carb}}$  и  $\text{C}_\alpha$  аминокислоты. Сдвиг и уширение сигналов атомов углерода  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_3$  сополимера и атомов углерода  $\text{C}_{\text{carb}}$  и  $\text{C}_\alpha$  раствора  $\gamma$ -Abu так значительны, что их количественные параметры в условиях записи спектров не определяются. Сигналы атомов углерода  $\text{C}_\beta$  и  $\text{C}_\gamma$  аминокислоты, а также сигналы атомов углерода амидной группы и метиновой группы акриламидного звена сополимера уширяются незначительно и не претерпевают парамагнитного сдвига (см. табл. 3). Это свидетельствует об образовании в растворе комплекса ионов  $\text{Cu(II)}$ , лигандами в котором являются карбоксильные группы СП АА и АNa и  $\gamma$ -Abu. Амидные группы сополимера и аминогруппы аминокислоты координируются. Участие исключительно карбоксильных групп аминокислоты в формировании смешанного комплекса подтверждается и данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  (см. рис. 6, г, табл. 4).

Таким образом, в водном растворе, содержащем ионы  $\text{Cu(II)}$  и  $\gamma$ -Abu, образуется комплекс, лигандами в котором являются карбоксильные группы аминокислоты. Добавление к этому раствору СП АА и АNa приводит к формированию смешанного комплекса с участием карбоксильных групп  $\gamma$ -Abu и СП АА и АNa. Семичленный хелатный цикл, в котором с ионами  $\text{Cu(II)}$  координируются карбоксильные и аминогруппы  $\gamma$ -Abu, не образуется.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора  $\epsilon$ -Анх содержит шесть сигналов, соответствующих атомам углерода карбоксильной и метиленовых групп в  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ -положениях (см. рис. 1, г), с химическими сдвигами от 26 до 185 м. д. (рис. 7, а).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  раствора  $\epsilon$ -Анх в диапазоне 1,3–3,0 м. д. проявляются пять сигналов атомов водорода метиленовых групп (рис. 8, а).

Таблица 4

**Влияние ионов Cu(II) на параметры сигналов атомов водорода в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H раствора γ-Abu (растворы в D<sub>2</sub>O)**

Table 4

**Effect of Cu(II) ions on signals parameters of hydrogen atoms in <sup>1</sup>H NMR spectra of γ-Abu (D<sub>2</sub>O solutions)**

Образец	Химический сдвиг, м. д. / ширина на половине высоты пиков, Гц		
	C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C <sub>γ</sub>
γ-Abu	2,29/16	1,89/19	3,00/17
CuCl <sub>2</sub> + γ-Abu	Н. о.*	2,12/34	2,99/30
γ-Abu + СП АА и АNa	2,28/38	1,89/29	2,99/57
CuCl <sub>2</sub> + γ-Abu + СП АА и АNa	Н. о.*	1,90/67	3,00/90

\*Н. о. – не определяется.

В спектре ЯМР <sup>13</sup>C (см. рис. 7, б) раствора, полученного добавлением хлорида Cu(II) к раствору ε-Ahx, происходят парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода карбоксильной и метиленовых групп (C<sub>α</sub>, C<sub>β</sub>, C<sub>γ</sub>, C<sub>δ</sub>, C<sub>ε</sub>) аминокислоты. Сдвиг и уширение сигналов атомов углерода C<sub>carb</sub> и C<sub>α</sub> настолько существенны, что эти сигналы не наблюдаются в спектре. Сигнал атома углерода C<sub>β</sub> уширяется в 7 раз и сдвигается в область слабых полей на 4,5 м. д. (табл. 5). Сигналы атомов углерода C<sub>γ</sub> и C<sub>δ</sub> уширяются в 3 раза, при этом сигнал C<sub>γ</sub> смещается в область слабых полей на 1,8 м. д., а сигнал C<sub>δ</sub> – на 0,5 м. д. (см. табл. 5). Сигнал атома углерода C<sub>ε</sub> не претерпевает парамагнитного сдвига и уширяется в 2,5 раза (см. табл. 5). Меньшее уширение и сдвиг сигналов атомов углерода, отдаленных от карбоксильной группы аминокислоты, указывают на координацию с ионами Cu(II) исключительно карбоксильных групп ε-Ahx, как и для комплексов ионов Cu(II) с другими изученными аминокислотами. Образование комплекса такого состава подтверждается и существенными уширением и сдвигом сигналов атомов водорода при C<sub>α</sub> и C<sub>β</sub> в спектре ЯМР <sup>1</sup>H (см. рис. 8, б) раствора ε-Ahx с добавкой CuCl<sub>2</sub>, в то время как сигналы атомов водорода при C<sub>γ</sub>, C<sub>δ</sub> и C<sub>ε</sub> уширены незначительно и не претерпевают парамагнитного сдвига (табл. 6).

В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C (см. рис. 7, в) и <sup>1</sup>H (см. рис. 8, в) раствора, содержащего СП АА и АNa и ε-Ahx, положение и ширина спектральных линий, соответствующих атомам углерода и водорода аминокислоты, изменяются в сравнении со спектрами индивидуальной ε-Ahx (см. табл. 5, б) в связи с повышением рН раствора.

Таблица 5

**Влияние ионов Cu(II) на параметры сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C ε-Ahx (растворы в D<sub>2</sub>O)**

Table 5

**Effect of Cu(II) ions on signals parameters of carbon atoms in <sup>13</sup>C NMR spectra of ε-Ahx (D<sub>2</sub>O solutions)**

Образец	Химический сдвиг, м. д. / ширина на половине высоты пиков, Гц					
	C <sub>carb</sub>	C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C <sub>γ</sub>	C <sub>δ</sub>	C <sub>ε</sub>
ε-Ahx	184,1/9	37,9/9	26,0/9	25,8/9	27,1/9	39,9/9
CuCl <sub>2</sub> + ε-Ahx	Н. о.*	Н. о.*	30,5/65	27,6/26	27,6/26	40,1/23
ε-Ahx + СП АА и АNa	184,3/15	37,9/22	26,1/15	25,9/13	27,3/43	40,0/37
CuCl <sub>2</sub> + ε-Ahx + СП АА и АNa	183,3/269	38,3/н. о.*	26,1/43	25,9/29	27,1/32	40,0/33

\*Н. о. – не определяется.

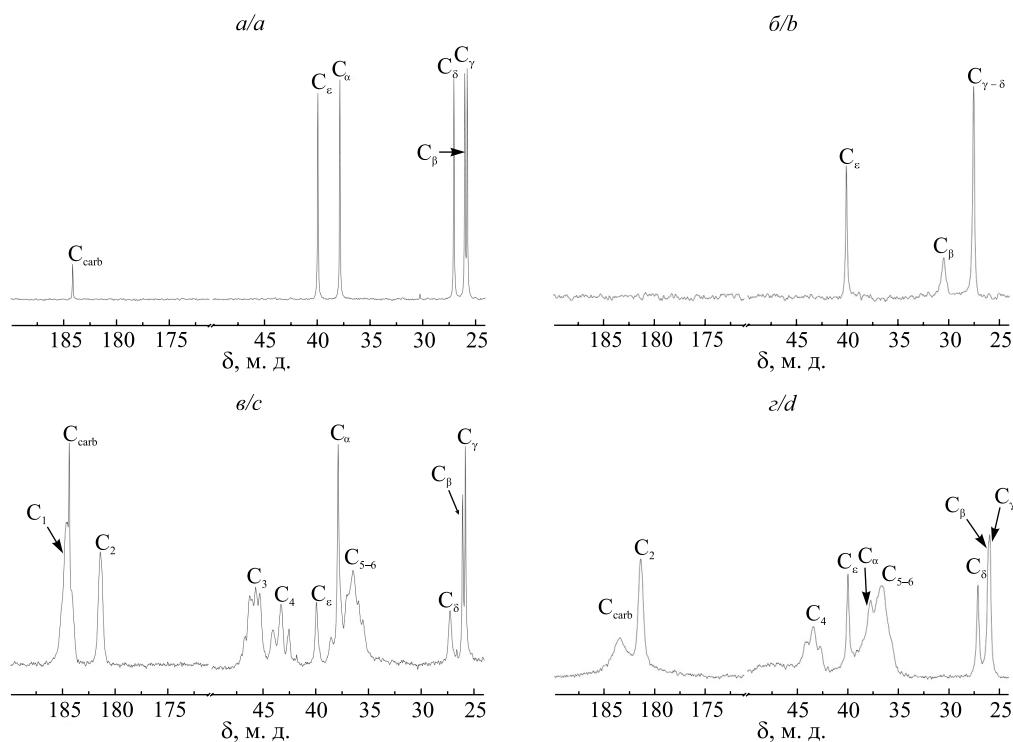


Рис. 7. Фрагменты спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора  $\epsilon$ -Ahx (а),  $\text{CuCl}_2$  с  $\epsilon$ -Ahx (б),  $\epsilon$ -Ahx с сополимером АА и АNa (в),  $\text{CuCl}_2$  с  $\epsilon$ -Ahx и сополимером АА и АNa (г) (растворы в  $\text{D}_2\text{O}$ )

Fig. 7. Fragments of  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of  $\epsilon$ -Ahx (a),  $\text{CuCl}_2$  with  $\epsilon$ -Ahx (b),  $\epsilon$ -Ahx with AA and ANa copolymer (c),  $\text{CuCl}_2$  with AA and ANa copolymer and  $\epsilon$ -Ahx (d) ( $\text{D}_2\text{O}$  solutions)

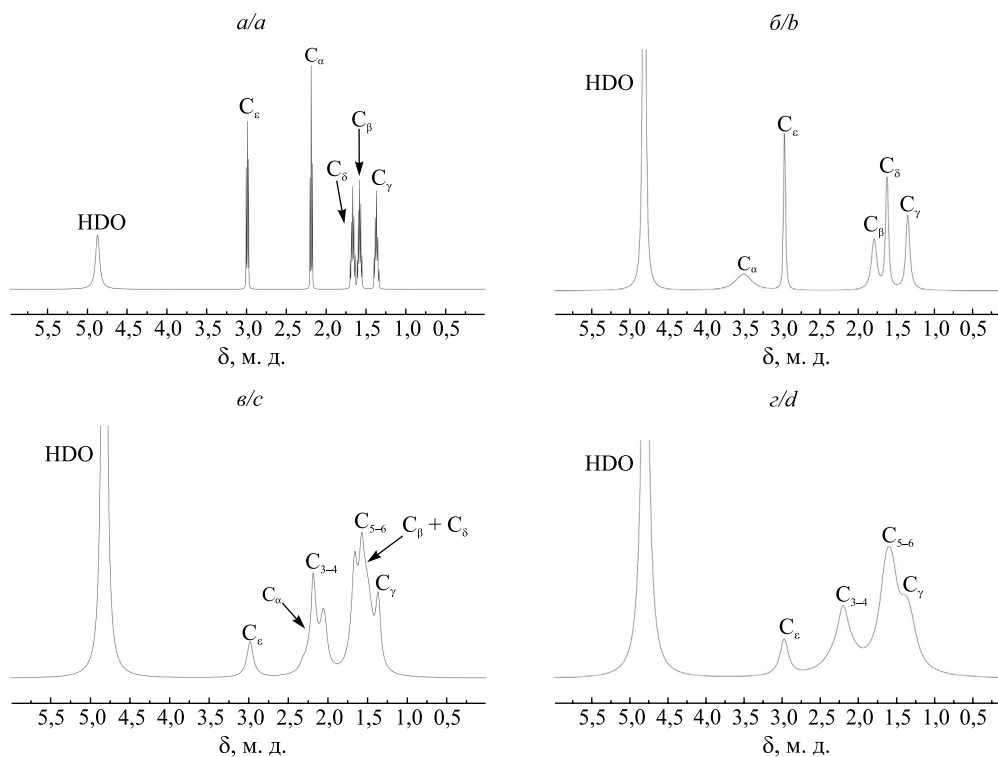


Рис. 8. Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  раствора  $\epsilon$ -Ahx (а),  $\text{CuCl}_2$  с  $\epsilon$ -Ahx (б),  $\epsilon$ -Ahx с сополимером АА и АNa (в),  $\text{CuCl}_2$  с  $\epsilon$ -Ahx и сополимером АА и АNa (г) (растворы в  $\text{D}_2\text{O}$ )

Fig. 8. Fragments of  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\epsilon$ -Ahx (a),  $\text{CuCl}_2$  with  $\epsilon$ -Ahx (b),  $\epsilon$ -Ahx with AA and ANa copolymer (c),  $\text{CuCl}_2$  with AA and ANa copolymer and  $\epsilon$ -Ahx (d) ( $\text{D}_2\text{O}$  solutions)

Влияние ионов Cu(II) на параметры сигналов атомов водорода в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  раствора  $\epsilon\text{-Ahx}$  (растворы в  $\text{D}_2\text{O}$ )

Table 6

Effect of Cu(II) ions on signals parameters of hydrogen atoms in  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\epsilon\text{-Ahx}$  ( $\text{D}_2\text{O}$  solutions)

Образец	Химический сдвиг, м. д. / ширина на половине высоты пиков, Гц				
	$C_\alpha$	$C_\beta$	$C_\gamma$	$C_\delta$	$C_\epsilon$
$\epsilon\text{-Ahx}$	2,19/5	1,58/12	1,37/22	1,67/14	2,99/6
$\text{CuCl}_2 + \epsilon\text{-Ahx}$	3,50/129	1,79/41	1,35/36	1,63/23	2,97/10
$\epsilon\text{-Ahx} + \text{СП AA и ANa}$	2,19/47	1,58/н. о.*	1,37/33	1,66/н. о.*	2,98/48
$\text{CuCl}_2 + \epsilon\text{-Ahx} + \text{СП AA и ANa}$	Н. о.*	Н. о.*	1,36/127	1,65/н. о.*	2,97/66

\*Н. о. – не определяется.

При добавлении ионов Cu(II) в раствор, содержащий  $\epsilon\text{-Ahx}$  и СП AA и ANa, образуется комплекс, в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (см. рис. 7, з) которого наблюдаются сдвиг и уширение сигналов атомов углерода  $C_1$  и  $C_3$  акрилатного звена сополимера по сравнению с сигналами этих атомов углерода в спектре раствора СП AA и ANa с добавкой  $\epsilon\text{-Ahx}$ . Кроме того, уширены сигналы атомов углерода  $C_{\text{carb}}$ ,  $C_\alpha$ ,  $C_\beta$  и  $C_\gamma$  аминокислоты. Парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода  $C_1$  и  $C_3$  сополимера и атома углерода  $C_\alpha$  раствора  $\epsilon\text{-Ahx}$  приводят к тому, что количественные параметры этих сигналов в условиях записи спектров не определяются (см. табл. 5). Сигнал атома углерода  $C_{\text{carb}}$  уширяется в 18 раз, атома углерода  $C_\beta$  – в 3 раза,  $C_\gamma$  – в 2 раза (см. табл. 5). При этом не происходит уширения и сдвига сигналов, соответствующих атомам углерода  $C_2$  и  $C_4$  сополимера и атомам углерода  $C_\delta$  и  $C_\epsilon$  аминокислоты. Это свидетельствует об образовании в растворе комплексного соединения, в котором лигандами являются карбоксильные группы аминокислоты и СП AA и ANa. Амидные группы сополимера и аминогруппы  $\epsilon\text{-Ahx}$  не принимают участия в координации с ионами Cu(II).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  раствора, содержащего ионы Cu(II),  $\epsilon\text{-Ahx}$  и СП AA и ANa, уширены сигналы атомов водорода метиленовых групп при  $C_\alpha$ ,  $C_\beta$ ,  $C_\gamma$  и  $C_\delta$  аминокислоты (см. рис. 8, з). Степень уширения сигналов атомов водорода при  $C_\beta$  и  $C_\delta$  невозможно установить в связи с перекрыванием их сигналом атомов водорода метиленовых групп СП AA и ANa. Сигнал атомов водорода при  $C_\alpha$  претерпевает такие существенные сдвиг и уширение, что его количественные параметры не определяются, при этом сигнал атомов водорода при  $C_\gamma$  уширен в 4 раза, а сигнал атомов водорода при  $C_\epsilon$  – менее чем в 1,5 раза (см. табл. 6). Это подтверждает участие в координации исключительно карбоксильных групп аминокислоты без образования девятичленного хелатного цикла.

Таким образом, в водном растворе, содержащем ионы Cu(II) и  $\epsilon\text{-Ahx}$ , формируется комплекс, лигандами в котором являются карбоксильные группы аминокислоты. Добавление к этому раствору СП AA и ANa приводит к формированию комплекса с участием карбоксильных групп  $\epsilon\text{-Ahx}$  и СП AA и ANa.

Участие аминогрупп в образовании смешанного комплекса ионов Cu(II) с аминокислотой и СП AA и ANa, ранее показанное нами для глицина [14], установлено и для  $\beta$ -аланина. Это объясняется устойчивостью формирующихся пяти- и шестичленных хелатных циклов. Так как семи- и девятичленные хелатные циклы менее устойчивы [21], аминогруппы  $\gamma$ -аминомасляной и  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты не входят в состав смешанного комплекса.

### Заключение

Обнаружено, что в водном растворе ионов Cu(II) и  $\omega$ -аминокислот ( $\beta$ -аланин,  $\gamma$ -аминомасляная кислота,  $\epsilon$ -аминокапроновая кислота) при мольных отношениях Cu(II) – аминокислота, равных 1 : 6, формируется комплекс, лигандами в котором являются карбоксильные группы аминокислоты.

Установлено, что в растворе, содержащем ионы Cu(II),  $\beta$ -аланин и СП AA и ANa в мольных отношениях Cu(II) –  $\beta$ -аланин –  $\text{COO}^-$  сополимера, равных 1 : 6 : 30, образуется хелатное соединение с участием карбоксильных и аминогрупп  $\beta$ -аланина. Кроме того, в состав комплекса входят карбоксильные группы сополимера.



Выявлено, что в водном растворе, содержащем ионы Cu(II),  $\gamma$ -аминомасляную либо  $\epsilon$ -аминокапроновую кислоту, а также СП AA и ANa, в образовании комплекса принимают участие карбоксильные группы аминокислоты и сополимера.

### Библиографические ссылки

1. Wöhrle D, Pomogailo AD. *Metal complexes and metals in macromolecules: synthesis, structure and properties*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2003. 685 p. DOI: 10.1002/9783527610778.
2. Li W, Zhao H, Teasdale PR, John R, Zhang S. Synthesis and characterisation of a polyacrylamide – polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd. *Reactive and Functional Polymers*. 2002;52(1):31–41. DOI: 10.1016/S1381-5148(02)00055-X.
3. Xie J, Liu X, Liang J. Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007;106(3):1606–1613. DOI: 10.1002/app.26666.
4. Çavus S, Gürdag G, Sözgen K, Gürkaynak M. The preparation and characterization of poly(acrylic acid-co-methacrylamide) gel and its use in the non-competitive heavy metal removal. *Polymers for Advanced Technologies*. 2009;20(3, special issue):165–172. DOI: 10.1002/pat.1248.
5. Thomas A, Gaillard N, Favero C. Some key features to consider when studying acrylamide-based polymers for chemical enhanced oil recovery. *Oil & Gas Science and Technology – Revue IFP Energies nouvelles*. 2012;67(6):887–902. DOI: 10.2516/ogst2012065.
6. Sojka RE, Bjerneberg DL, Entry JA, Lentz RD, Orts WJ. Polyacrylamide in agriculture and environmental land management. *Advances in Agronomy*. 2007;92:75–162. DOI: 10.1016/S0065-2113(04)92002-0.
7. Фомина ЕК, Круль ЛП, Гринюк ЕВ. Фазовое состояние водных растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия в присутствии ионов меди, цинка, марганца. *Журнал прикладной химии*. 2015;88(9):1359–1363.
8. Фомина ЕК, Гринюк ЕВ, Бутовская ГВ, Круль ЛП. Макромолекулярные комплексы микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия. *Свиридовские чтения*. 2017;13:294–314.
9. Tsivion Y, inventor; Tsivion Y, assignee. Plant feed solutions comprising nutritive metals. United Kingdom patent GB 2411896 A. 2005 September 14.
10. López-Rayo S, Nadal P, Lucena JJ. Novel chelating agents for iron, manganese, zinc, and copper mixed fertilisation in high pH soil-less cultures. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2016;96(4):1111–1120. DOI: 10.1002/jsfa.7183.
11. Popko M, Michalak I, Wilk R, Gramza M, Chojnacka K, Górecki H. Effect of the new plant growth biostimulants based on amino acids on yield and grain quality of winter wheat. *Molecules*. 2018;23(2):470. DOI: 10.3390/molecules23020470.
12. Ertani A, Cavani L, Pizzeghello D, Brandellero E, Altissimo A, Ciavatta C, et al. Biostimulant activity of two protein hydrolyzates in the growth and nitrogen metabolism of maize seedlings. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2009;172(2):237–244. DOI: 10.1002/jpln.200800174.
13. Beck W. Metal complexes of biologically important ligands, CLXXII [1]. Metal ions and metal complexes as protective groups of amino acids and peptides – reactions at coordinated amino acids. *Zeitschrift für Naturforschung B: A Journal of Chemical Sciences*. 2014;64(11–12):1221–1245. DOI: 10.1515/znb-2009-11-1202.
14. Кудрявский ДЛ, Фомина ЕК, Бутовская ГВ, Гринюк ЕВ, Тычинская ЛЮ, Скаковский ЕД. Макромолекулярные смешанные комплексы меди(II) с глицином и сополимером акриламида и акрилата натрия. *Полимерные материалы и технологии*. 2019;5(4):21–32. DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-4-21-32.
15. Wu G. *Amino acids: biochemistry and nutrition*. Boca Raton: CRC Press, 2013. 503 p. DOI: 10.1201/b14661.
16. Ihs A, Liedberg B, Uvdal K, Törnkvist C, Bodö P, Lundström I. Infrared and photoelectron spectroscopy of amino acids on copper: Glycine, L-alanine and  $\beta$ -alanine. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1990;140(1):192–206. DOI: 10.1016/0021-9797(90)90335-1.
17. Круль ЛП, Шахно ОВ, Гринюк ЕВ, Скаковский ЕД, Тычинская ЛЮ, Господарев ДА, и др. Исследование механизма взаимодействия карбоксилированного полиакриламида с ацетатом хрома(III) методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . *Журнал общей химии*. 2013;83(11):1829–1834.
18. Фомина ЕК, Круль ЛП, Бутовская ГВ, Гринюк ЕВ, Шахно ОВ, Скаковский ЕД, и др. Определение состава макромолекулярных комплексов микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . *Весті Національної академії наук України. Серія хімічних наук*. 2016;4:80–90.
19. Круль ЛП, Нарейко ЕИ, Кракодеев ДВ, Гринюк ЕВ, Рыбак АС, Скаковский ЕД, и др. Исследование структуры продуктов щелочного гидролиза полиакрилонитрильного волокна нитрон Д методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . *Журнал прикладной химии*. 2003;76(6):1006–1008.
20. Kitayama T, Hatada K. *NMR Spectroscopy of Polymers*. Berlin: Springer; 2004. 228 p.
21. Martell AE, Hancock RD. *Metal complexes in aqueous solutions*. Berlin: Springer; 1996. 254 p.

### References

1. Wöhrle D, Pomogailo AD. *Metal complexes and metals in macromolecules: synthesis, structure and properties*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2003. 685 p. DOI: 10.1002/9783527610778.
2. Li W, Zhao H, Teasdale PR, John R, Zhang S. Synthesis and characterisation of a polyacrylamide – polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd. *Reactive and Functional Polymers*. 2002;52(1):31–41. DOI: 10.1016/S1381-5148(02)00055-X.
3. Xie J, Liu X, Liang J. Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007;106(3):1606–1613. DOI: 10.1002/app.26666.
4. Çavus S, Gürdag G, Sözgen K, Gürkaynak M. The preparation and characterization of poly(acrylic acid-co-methacrylamide) gel and its use in the non-competitive heavy metal removal. *Polymers for Advanced Technologies*. 2009;20(3, special issue):165–172. DOI: 10.1002/pat.1248.

5. Thomas A, Gaillard N, Favero C. Some key features to consider when studying acrylamide-based polymers for chemical enhanced oil recovery. *Oil & Gas Science and Technology – Revue IFP Energies nouvelles*. 2012;67(6):887–902. DOI: 10.2516/ogst2012065.
6. Sojka RE, Bjorneberg DL, Entry JA, Lentz RD, Orts WJ. Polyacrylamide in agriculture and environmental land management. *Advances in Agronomy*. 2007;92:75–162. DOI: 10.1016/S0065-2113(04)92002-0.
7. Fomina EK, Krul' LP, Grinyuk EV. [Phase state of aqueous solutions of acrylamide-sodium acrylate copolymers in the presence of copper, zinc, and manganese ions]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2015;88(9):1359–1363. Russian.
8. Fomina EK, Grinyuk EV, Butovskaya GV, Krul' LP. [Macromolecular complexes of microelements with acrylamide and sodium acrylate copolymer]. *Sviridov readings*. 2017;13:294–314. Russian.
9. Tsivion Y, inventor; Tsivion Y, assignee. Plant feed solutions comprising nutritive metals. United Kingdom patent GB 2411896 A. 2005 September 14.
10. López-Rayó S, Nadal P, Lucena JJ. Novel chelating agents for iron, manganese, zinc, and copper mixed fertilisation in high pH soil-less cultures. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2016;96(4):1111–1120. DOI: 10.1002/jsfa.7183.
11. Popko M, Michalak I, Wilk R, Gramza M, Chojnacka K, Górecki H. Effect of the new plant growth biostimulants based on amino acids on yield and grain quality of winter wheat. *Molecules*. 2018;23(2):470. DOI: 10.3390/molecules23020470.
12. Ertani A, Cavani L, Pizzeghello D, Brandellero E, Altissimo A, Ciavatta C, et al. Biostimulant activity of two protein hydrolyzates in the growth and nitrogen metabolism of maize seedlings. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2009;172(2):237–244. DOI: 10.1002/jpln.200800174.
13. Beck W. Metal complexes of biologically important ligands, CLXXXII [1]. Metal ions and metal complexes as protective groups of amino acids and peptides – reactions at coordinated amino acids. *Zeitschrift für Naturforschung B: A Journal of Chemical Sciences*. 2014;64(11–12):1221–1245. DOI: 10.1515/znb-2009-11-1202.
14. Kudryavsky DL, Fomina EK, Butovskaya GV, Grinyuk EV, Tychinskaya LYu, Skakovsky ED. Macromolecular mixed complexes of copper(II) with glycine and copolymer of acrylamide and sodium acrylate. *Polymer Materials and Technologies*. 2019;5(4): 21–32. DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-4-21-32. Russian.
15. Wu G. *Amino acids: biochemistry and nutrition*. Boca Raton: CRC Press, 2013. 503 p. DOI: 10.1201/b14661.
16. Ihs A, Liedberg B, Uvdal K, Törnkvist C, Bodö P, Lundström I. Infrared and photoelectron spectroscopy of amino acids on copper: Glycine, L-alanine and  $\beta$ -alanine. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1990;140(1):192–206. DOI: 10.1016/0021-9797(90)90335-1.
17. Krul' LP, Shakhno AV, Grinyuk EV, Skakovskii ED, Tychinskaya LY, Gospodarev DA, et al. [Interaction of carboxylated polyacrylamide with chromium(III) acetate:  $^{13}\text{C}$  NMR study of mechanism]. *Zhurnal obshchei khimii*. 2013;83(11):1829–1834. Russian.
18. Fomina EK, Krul' LP, Butovskaya GV, Grinyuk EV, Shakhno AV, Skakovskii ED, et al. Structure determination of the macromolecular complexes of microelements with acrylamide and sodium acrylate copolymers by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*. 2016;4:80–90. Russian.
19. Krul' LP, Nareiko EI, Krakodeev DV, Grinyuk EV, Rybak AS, Skakovskii ED, et al. [ $^{13}\text{C}$  NMR study of the structure of products formed in base hydrolysis of nitron D polyacrylonitrile fiber]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2003;76(6):1006–1008. Russian.
20. Kitayama T, Hatada K. *NMR Spectroscopy of Polymers*. Berlin: Springer; 2004. 228 p.
21. Martell AE, Hancock RD. *Metal complexes in aqueous solutions*. Berlin: Springer; 1996. 254 p.

Статья поступила в редакцию 04.01.2021.  
Received by editorial board 04.01.2021.

## АННОТАЦИИ ДЕПОНИРОВАННЫХ В БГУ РАБОТ

### INDICATIVE ABSTRACTS OF THE PAPERS DEPOSITED IN BSU

*УДК 615.32(075.8)*

**Фармакогнозия** [Электронный ресурс] : электрон. учеб.-метод. комплекс для спец.: 1-31 05 01-03 «Химия (фармацевтическая деятельность)», 1-31 05 02 «Химия лекарственных соединений» / БГУ ; сост.: Г. И. Горбачевич, Г. Н. Царик. Электрон. текстовые дан. Минск : БГУ, 2020. 400 с. : ил. Библиогр.: с. 364–365. Режим доступа: <https://elib.bsu.by/handle/123456789/250277>. Загл. с экрана. Деп. в БГУ 03.11.2020, № 013903112020.

Настоящий электронный учебно-методический комплекс разработан в соответствии с образовательным стандартом первой ступени высшего образования для специальностей 1-31 05 01-03 «Химия (фармацевтическая деятельность)» и 1-31 05 02 «Химия лекарственных соединений» и предназначен для информационно-методического обеспечения преподавания дисциплины «Фармакогнозия» для студентов данной специальности.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Савицкая Т. А., Шахно Е. А., Босько И. П., Матулис Вадим Э., Мелеховец Н. А., Гриншпан Д. Д., Ивашкевич О. А.</i> Комплексообразование канамицина с сульфатом ацетатом целлюлозы: перспективный путь от инъекционной лекарственной формы к пероральной .....	3
<i>Фалетров Я. В., Глинская Л. И., Хорецкий М. С., Панада Я. В., Фролова Н. С., Шкуматов В. М.</i> Синтез триазолсодержащего конъюгата ципрофлоксацина и <i>in silico</i> тестирование его как лиганда цитохромов P450.....	21
<i>Нгуен Т. Х., Нгуен В. М., Нгуен М. Х., Данчук В. Н.</i> Исследование процессов получения нанопорошка железа при неизотермических условиях.....	28
<i>Егоров В. В., Семёнов А. В., Новаковский А. Д., Окаев Е. Б.</i> Теоретическое описание лигандной функции ионоселективных электродов, обратимых к анионным комплексам металлов. 3. Моделирование отклика электрода в растворах лиганда и посторонних ионов в рамках модели многочастичного приближения .....	36
<i>Шевченко Г. П., Бокшиц Ю. В., Ковель Е. А., Шинкевич Н. В., Мазаник А. В., Шербан Д. А., Курмей Н. Н., Брук Л. И., Першукевич П. П.</i> Переизлучающие пленки состава оксид – йодид меди(I) для кремниевых солнечных элементов.....	50
<i>Лишай А. В., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Д., Джун Чен.</i> Адсорбция метиленового голубого энтеросорбентами различной природы .....	58
<i>Брежнева Н. Ю., Минчук В. С., Уласевич С. А., Дежкунов Н. В., Скорб Е. В.</i> Динамика развития кавитационной области при ультразвуковой обработке суспензий частиц магния.....	75
<i>Кудрявский Д. Л., Фомина Е. К., Тычинская Л. Ю., Скаковский Е. Д., Богушевич С. Е.</i> ЯМР-спектроскопия комплексов Cu(II) с $\omega$ -аминокислотами и сополимером акриламида и акрилата натрия .....	85
Аннотации депонированных в БГУ работ.....	99

## CONTENTS

### ORIGINAL PAPERS

<i>Savitskaya T. A., Shakhno E. A., Bosko I. P., Matulis Vadim E., Melekhovets N. A., Grinshpan D. D., Ivashkevich O. A.</i> Kanamycin complexation with cellulose acetate sulphate: a promising way from injectable to oral form of antibiotic .....	3
<i>Faletrov Y. V., Glinskaya L. I., Horetski M. S., Panada J. V., Frolova N. S., Shkumatov V. M.</i> Synthesis of triazole-containing ciprofloxacin conjugate and its <i>in silico</i> test as a cytochrome P450 ligand.....	21
<i>Nguyen T. H., Nguyen V. M., Nguyen M. H., Danchuk V. N.</i> Preparation procedure to obtain iron nanopowder under non-isothermal conditions.....	28
<i>Egorov V. V., Siamionau A. V., Novakovskii A. D., Akayeu Y. B.</i> Theoretical description of the ligand function for ionoselective electrodes reversible to metal anion complexes. 3. Modeling of the electrode response in ligand and foreign ions solutions using the multi-species approach model .....	36
<i>Shevchenko G. P., Bokshyts Yu. V., Kovel C. A., Shynkevich N. V., Mazanik A. V., Serban D. A., Curmei N. N., Bruk L. I., Pershukevich P. P.</i> Re-emitting oxide – copper iodide(I) films for silicone solar cells .....	50
<i>Lishai N. V., Savitskaya T. A., Tsyhankova N. G., Hrynshpan D. D., Jun Chen.</i> Research of the adsorption of a methylene blue enterosorbents of various nature.....	58
<i>Brezhneva N. Yu., Minchuk V. S., Ulasevich S. A., Dezhkunov N. V., Skorb E. V.</i> Dynamics of cavitation zone development during sonication of suspensions of magnesium particles.....	75
<i>Kudryavsky D. L., Fomina E. K., Tychinskaya L. Yu., Skakovsky E. D., Bogushevich S. E.</i> NMR spectroscopy of Cu(II) complexes with acrylamide and sodium acrylate copolymer and $\omega$ -amino acids ...	85
Indicative abstracts of the papers deposited in BSU .....	99

*Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по химическим наукам.*

*Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).*

**Журнал Белорусского  
государственного университета. Химия.  
№ 1. 2021**

Учредитель:  
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,  
220030, г. Минск.

Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,  
220030, г. Минск.

Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: [jchem@bsu.by](mailto:jchem@bsu.by)

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry>

«Журнал Белорусского государственного  
университета. Химия» издается с января 1969 г.  
До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ.  
Серия 2, Химия. Биология. География»  
(ISSN 2308-9164).

Редактор *М. А. Подголина*  
Технический редактор *Д. Ф. Когут*  
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 26.02.2021.

Тираж 100 экз. Заказ 80.

Республиканское унитарное предприятие  
«Информационно-вычислительный центр  
Министерства финансов Республики Беларусь».  
ЛП № 02330/89 от 03.03.2014.  
Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.

© БГУ, 2021

**Journal  
of the Belarusian State University. Chemistry.  
No. 1. 2021**

Founder:  
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave.,  
Minsk 220030.

Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave.,  
Minsk 220030.

Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: [jchem@bsu.by](mailto:jchem@bsu.by)

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry>

«Journal of the Belarusian State University. Chemistry»  
published since January, 1969.  
Until 2017 named «Vestnik BGU.  
Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya»  
(ISSN 2308-9164).

Editor *M. A. Podgolina*  
Technical editor *D. F. Kogut*  
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 26.02.2021.

Edition 100 copies. Order number 80.

Republican Unitary Enterprise  
«Informatsionno-vychislitel'nyi tsentr  
Ministerstva finansov Respubliki Belarus'».  
License for publishing No. 02330/89, 3 March 2014.  
17 Kal'varyjskaja Str., Minsk 220004.

© BSU, 2021