



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

# 2024

---

МИНСК  
БГУ

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

- Главный редактор** **ИВАШКЕВИЧ О. А.** – доктор химических наук, академик НАН Беларуси; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь.  
E-mail: ivashkevicho@bsu.by
- Заместитель  
главного редактора** **СВИРИДОВ Д. В.** – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси; декан химического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.  
E-mail: sviridov@bsu.by
- Ответственный  
секретарь** **ВОРОБЬЕВА С. А.** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред 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.
- Кокорин А.* 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.
- Левчик С.* Научно-исследовательский центр компании «Израэл кэмикл лимитэд – индастриэл продактс», Крев-Кёр, США.
- Пармон В.* Сибирское отделение Российской академии наук, Новосибирск, Россия.
- Рогач А.* Городской университет Гонконга, Гонконг, Китай.

## EDITORIAL BOARD

- Editor-in-chief** **IVASHKEVICH O. A.**, doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems, Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus.  
E-mail: ivashkevicho@bsu.by
- Deputy  
editor-in-chief** **SVIRIDOV D. V.**, doctor of science (chemistry), corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus; dean of the faculty of chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus.  
E-mail: sviridov@bsu.by
- Executive  
secretary** **VOROBYOVA S. A.**, PhD (chemistry); leading researcher at the Research Institute for Physical Chemical Problems, 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.
- Bildyukevich A. V.* Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Kokorin A.* 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.
- Levchik S.* Research Centre of Israel Chemicals Limited – Industrial Products, Creve Coeur, USA.
- Parmon V.* Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.
- Rogach A.* City University of Hong Kong, Hong Kong, China.

УДК 541.64:541.49:544.6.018.47-036.5

## ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА С АКРИЛАМИДОМ И ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

*Е. К. ФОМИНА<sup>1), 2)</sup>, И. А. КЛИМОВЦОВА<sup>1)</sup>, Е. В. ГРИНЮК<sup>1), 2)</sup>, М. В. ЛАСМИНСКАЯ<sup>2)</sup>,  
Д. Л. КУДРЯВСКИЙ<sup>1), 2)</sup>, А. А. ФЕДОРЕНКО<sup>1), 2)</sup>, Д. И. ШИМАН<sup>1)</sup>, О. В. ЯКИМЕНКО<sup>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

Синтезированы гибридные гидрогели посредством прививки акриламида к макромолекулам картофельного крахмала по радикальному механизму в водно-полимерных системах. В качестве инициатора полимеризации использовали персульфат аммония, а в качестве сшивающего агента – N,N'-метилен-бис-акриламид. Структура и свойства привитого сополимера крахмала с акриламидом изучена методами фурье-ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и термогравиметрии. Высказано предположение, что центрами прививки полиакриламида к макромолекулам крахмала являются преимущественно первичные атомы углерода полисахарида. Изучено влияние массовых соотношений реагентов на сорбционные и реологические свойства полученных гидрогелей. Проведено химическое модифицирование гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с акриламидом посредством щелочного гидролиза. Установлено влияние гидролиза на сорбционную способность гидрогелей по отношению к ионам тяжелых металлов (на примере ионов Cu(II)).

**Ключевые слова:** картофельный крахмал; акриламид; привитые сополимеры; сорбция; ионы Cu(II).

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект «Новые методы получения гибридных полимерных суперсорбентов на основе полисахаридов и полиакрилатов», грант № Х22УЗБ-025).

---

### Образец цитирования:

Фомина ЕК, Климовцова ИА, Гринюк ЕВ, Ласминская МВ, Кудрявский ДЛ, Федоренко АА, Шиман ДИ, Якименко ОВ. Получение привитых сополимеров картофельного крахмала с акриламидом и их сорбционные свойства. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;1:3–14. EDN: BKERFJ

### For citation:

Fomina EK, Klimovtsova IA, Grinyuk EV, Lasminskaya MV, Kudryavsky DL, Fedorenko AA, Shiman DI, Yakimenko OV. Synthesis and absorption properties of acrylamide-grafted potato starch. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;1:3–14. Russian. EDN: BKERFJ

---

Сведения об авторах см. на с. 14.

Information about the authors see p. 14.



## SYNTHESIS AND ABSORPTION PROPERTIES OF ACRYLAMIDE-GRAFTED POTATO STARCH

*E. K. FOMINA<sup>a,b</sup>, I. A. KLIMOVTSOVA<sup>a</sup>, E. V. GRINYUK<sup>a,b</sup>, M. V. LASMINSKAYA<sup>b</sup>,  
D. L. KUDRYAVSKY<sup>a,b</sup>, A. A. FEDORENKO<sup>a,b</sup>, D. I. SHIMAN<sup>a</sup>, O. V. YAKIMENKO<sup>b</sup>*

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

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

*Corresponding author: E. K. Fomina (famina@bsu.by)*

Hybrid hydrogels were synthesised by grafting acrylamide onto the macromolecules of potato starch via radical mechanism in water-polymer systems. Ammonium persulfate was used as a polymerisation initiator, and N,N'-methylene-*bis*-acrylamide was used as a crosslinking agent. The structure and properties of acrylamide-grafted starch was studied by FTIR spectroscopy, X-ray diffraction and thermogravimetry. It is suggested that the primary carbon atoms of the polysaccharide are the main grafting centers of acrylamide onto starch macromolecules. The effect of reagents mass ratios on sorption and rheological properties of the obtained hydrogels was studied. Chemical modification of hydrogels based on acrylamide-grafted starch was carried out via alkaline hydrolysis, and its effect on the sorption capacity of the hydrogels towards heavy metal ions (Cu(II) ions as an example) was determined.

**Keywords:** potato starch; acrylamide; graft copolymers; sorption; Cu(II) ions.

**Acknowledgements.** This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project «New methods for producing hybrid polymer superabsorbents based on polysaccharides and polyacrylates», grant No. X22UZB-025).

### Введение

Прививочная сополимеризация – один из наиболее простых и эффективных способов химической модификации макромолекул [1]. Главным достоинством прививочной сополимеризации является возможность получения полимерных материалов, сочетающих свойства двух и более различных полимеров, которые часто бывают несовместимы в одной смеси. В отличие от блочных сополимеров линейной структуры создание разветвленных и сшитых структур посредством прививочной сополимеризации может быть осуществлено в условиях радикального инициирования без применения специальных подходов псевдоживой полимеризации. Прививка инициируется за счет образования свободнорадикальных центров на молекулах полимерной основы и (или) прививаемого мономера. В свою очередь, образование свободных радикалов может происходить при воздействии на макромолекулы и (или) молекулы мономера ультрафиолетового, микроволнового, ионизирующего излучения, а также химических инициаторов (азосоединений, пероксидов, пероксосульфатов) [1].

Особый интерес представляют привитые сополимеры полисахаридов, в частности крахмала и акриловых мономеров, которые совмещают свойства природных (биосовместимость, биоразлагаемость, нетоксичность) и синтетических (механическая прочность, высокая водопоглощающая способность) полимеров [2]. Высокая гидрофильность привитых сополимеров крахмала с акриловыми мономерами обусловлена наличием большого количества гидрофильных функциональных групп различной природы (гидроксильных, амидных, карбоксильных групп, а также сульфогрупп).

Крахмал является природным полимером с отличными диффузионными свойствами и высокой набухающей способностью. Разновидности крахмалов сильно различаются по структуре, составу и функциональности между собой и внутри одного ботанического сорта, выращенного в разных условиях. Основными углеводными компонентами крахмала выступают амилоза и амилопектин, составляющие примерно 99 % его сухого веса. Крахмалы с разным содержанием амилозы и амилопектина имеют отличающиеся реологические свойства, а также характеризуются различными фазовыми превращениями. Высокое содержание амилозы в крахмале приводит к снижению набухаемости гранул и липкости геля, но повышает упругость геля. Происхождение крахмала оказывает значительное влияние на степень прививки. Крахмал с высоким содержанием амилозы снижает степень прививки акрилонитрила, тогда как при высоком содержании амилопектина степень прививки акрилонитрильных боковых цепей увеличивается [3].

Наиболее предпочтительным видом прививочной сополимеризации акриловых мономеров к цепям крахмала является свободнорадикальная полимеризация, которая позволяет получить сополимеры с высокой молекулярной массой. Скорость полимеризации в основном контролируется химическим составом

мономеров и стабильностью свободных радикалов. Относительно неспецифический характер химических взаимодействий свободных радикалов делает этот процесс одной из самых универсальных форм полимеризации, которая позволяет реагировать свободным макро-радикалам цепей крахмала с широким спектром мономеров или комбинаций мономеров. Различные параметры реакции прививки, такие как время реакции, температура, соотношение крахмала и мономеров, концентрация инициатора и сшивающего агента, влияют на свойства полученных гелей [4; 5].

Гидрогели на основе крахмала могут применяться в качестве высокоэффективных сорбционных материалов, предназначенных для удаления токсичных загрязняющих веществ из водных объектов [6–8]. Привитые сополимеры крахмала с акриловыми мономерами, обладающие разветвленной или слабо-сшитой структурой, используются как матрицы-носители для действующих веществ в агрохимии, фармацевтике и других областях.

Целью данного исследования является изучение влияния концентрации крахмала и акриламида, а также массовых соотношений реагентов в реакционной смеси при проведении радикальной прививочной сополимеризации на сорбционные свойства полученных полимерных гидрогелей по отношению к воде и ионам Cu(II).

### Материалы и методы исследования

В работе использовали крахмал картофельный (ГОСТ Р 53876-2010 (Россия)) (рис. 1), акриламид (АА) (*Reanal*, Венгрия). В качестве инициатора радикальной сополимеризации применяли персульфат аммония (ПСА) квалификации «ч. д. а.», сшивающим агентом служил N,N'-метилден-бис-акриламид (МБА) квалификации «ч. д. а.».

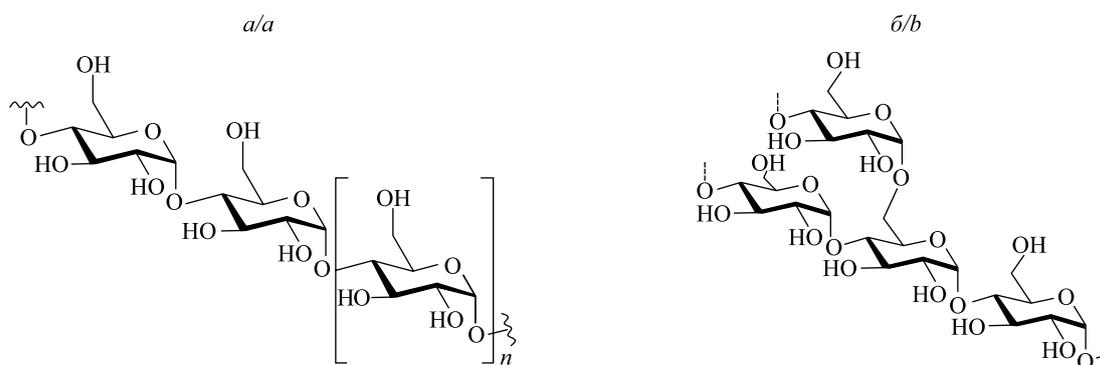


Рис. 1. Структурные формулы амилозы (а) и амилопектина (б) крахмала  
Fig. 1. Structures of amylose (a) and amylopectin (b) of starch

Для синтеза привитых сополимеров крахмала с АА в реактор объемом 150 мл последовательно загружали 3 г крахмала и 30 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при температуре 75–80 °С в течение 25–30 мин до полной желатинизации крахмала. Затем 3 г АА растворяли в 20 мл воды и добавляли в желатинизированный крахмал, охлажденный до 45–50 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при температуре 45–50 °С. Соотношение крахмала и АА варьировали по массе следующим образом: 1,0 : 0,25; 1,0 : 0,5; 1,0 : 1,0; 1,0 : 2,0. Далее в реакционную смесь вводили предварительно растворенный в 4 мл воды инициатор ПСА в количестве 1 % суммарной массы крахмала и АА. Реакцию прививки проводили при непрерывном перемешивании, поддерживая температуру 50–65 °С в течение 2 ч. Затем вводили сшивающий агент МБА, предварительно растворенный в 5 мл воды, в количестве 1 % суммарной массы крахмала и АА. Реакционную смесь перемешивали при температуре 65–75 °С в течение 1 ч.

Синтезированные сополимеры очищали от непрореагировавшего мономера АА и гомополимера полиакриламида (ПАА), помещая их в дистиллированную воду на трое суток и меняя воду на свежую порцию каждые сутки. Очищенный гидрогель отфильтровывали и сушили до постоянного веса при 60 °С и атмосферном давлении.

В целях увеличения содержания ионогенных групп в привитых цепях ПАА проводили щелочной гидролиз полученных сополимеров. Для этого навески сополимеров массой около 1 г помещали в стаканы с 1 н. раствором гидроксида натрия объемом 25 мл и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 30 мин. После гидролиза гидрогели отмывали от избытка щелочи многократной промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения рН.

Для подтверждения прививки АА к цепям крахмала регистрировали фурье-ИК-спектры порошков крахмала и ПАА марки Alcoflood-254S (*SNF Floerger*, Франция), а также синтезированных сополимеров. Порошки привитых сополимеров получали растиранием высушенных после набухания гидрогелей в фарфоровой ступке. ИК-спектры порошков гидрогелей записывали на фурье-ИК-спектрометре Alpha (*Bruker*, Германия) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (приставка ATR Di) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400  $\text{см}^{-1}$  с шагом 2  $\text{см}^{-1}$ . Количество сканирований равнялось 24. Порошки состояли из неоднородных по размеру частиц, поэтому нормирование спектров ПАА производилось их делением на площадь реперной полосы (1450  $\pm$  1)  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания ( $\delta$ ) группы  $\text{CH}_2$ ) [9], а нормирование спектров крахмала – их делением на площадь полосы (1150  $\pm$  1)  $\text{см}^{-1}$  (валентные асимметричные ( $\nu_a$ ) колебания гликозидной связи  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) [10; 11]. Спектры привитых сополимеров крахмала с АА нормировали их делением на сумму площадей полос (1450  $\pm$  1)  $\text{см}^{-1}$  и (1150  $\pm$  1)  $\text{см}^{-1}$ . Математическую обработку спектров проводили с помощью программ *Omnic* (*Thermo Scientific*, США) и *Origin-2021* (*OriginLab Corporation*, США).

Термический анализ (термогравиметрия (ТГ) с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК)) порошков крахмала (промышленного и предварительно желатинизированного при 80 °С), а также промышленного ПАА марки Alcoflood-254S и привитых сополимеров крахмала с АА осуществляли с использованием синхронного термического анализатора STA449-F3 Jupiter (*Netzsch*, Германия) при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере азота с применением корундового тигля в температурном диапазоне от 25 до 720 °С. Порошки для анализа были изготовлены посредством растирания в фарфоровой ступке образцов полимеров, полученных высушиванием при 60 °С предварительно желатинизированного крахмала, водного раствора ПАА, а также привитых сополимеров крахмала с АА. Навеска образца составляла 2–9 мг. Кривую ДСК, интегральную кривую ТГ и дифференциальную термогравиметрическую кривую (dTГ) обесчитывали при помощи программного обеспечения, предоставленного производителем термического анализатора STA449-F3 Jupiter.

Рентгенограммы порошков крахмала, ПАА, а также порошков привитых сополимеров крахмала с АА регистрировали при комнатной температуре на дифрактометре Empyrean X-ray (*Malvern Panalytical*, Великобритания) в интервале углов 2 $\theta$  от 5° до 60° с шагом 0,013°, используя излучение  $\text{CuK}\alpha$ .

Реологические свойства равновесно набухших в дистиллированной воде гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА изучали с помощью вискозиметра Rheotest RN 5.1 (Германия) в осцилляционном режиме (пластина Р1). Амплитуда колебаний пластины составляла 1 %, диапазон угловых частот – от 6 до 190 рад/с.

Для определения равновесной степени набухания полученных гидрогелей навески сухих образцов помещали в дистиллированную воду и выдерживали в течение 48 ч при комнатной температуре. Затем набухшие образцы отфильтровывали, измеряли их массу и рассчитывали степень набухания каждого образца по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где  $\alpha$  – степень набухания, г/г;  $m$  – масса набухшего гидрогеля, г;  $m_0$  – масса сухого гидрогеля до набухания, г. Для каждого образца проводилось по три параллельных измерения.

Для определения сорбционной способности гидрогелей по отношению к ионам  $\text{Cu(II)}$  навески сухих образцов сополимера массой около 60 мг помещали в 100 мл растворов  $\text{CuSO}_4$  с концентрациями 0,001; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,025; 0,075; 0,1; 0,125 моль/л и выдерживали в течение 48 ч при комнатной температуре. Затем гель отделяли от раствора фильтрованием и сушили при 60 °С. После сушки гель обрабатывали 40 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты, выдерживали трое суток, а затем отфильтровывали. Полученный фильтрат доводили в мерной колбе 0,2 н. раствором соляной кислоты до 50 мл. При выдерживании гидрогеля в кислой среде в раствор переходили абсорбированные полимером ионы  $\text{Cu(II)}$ , концентрацию которых определяли методом атомно-абсорбционного спектрального анализа на спектрометре ZEE nit-700 (*Analytik Jena*, Германия). Равновесную сорбцию ( $q_e$ ) рассчитывали в миллиграммах поглощенной меди на грамм полимерного гидрогеля.

Статистическую обработку экспериментальных данных осуществляли стандартными методами математической статистики. Коэффициенты Стьюдента определяли по таблицам при доверительной вероятности  $p = 0,95$ .

## Результаты и их обсуждение

Синтез привитых сополимеров крахмала с АА, который происходил в присутствии инициатора ПСА и сшивающего агента МБА, сопровождался возрастанием вязкости и потерей текучести водно-полимерных композиций, что свидетельствует о трехмерной («шитой») структуре полимерных цепей.

В целях подтверждения прививки АА к цепям крахмала регистрировали фурье-ИК-спектры индивидуальных полимеров и очищенных привитых сополимеров (рис. 2). В спектре ПАА (см. рис. 2, *a*) наблюдаются следующие полосы поглощения: 3360 и 3197  $\text{см}^{-1}$  (валентные асимметричные и валентные симметричные ( $\nu_s$ ) колебания связей N—H амидной группы ( $\nu_a$  N—H и  $\nu_s$  N—H в группе —CONH<sub>2</sub>)); 2928 и 2847  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_a$  CH<sub>2</sub> и  $\nu_s$  CH<sub>2</sub> соответственно); 1665  $\text{см}^{-1}$  (амид I ( $\nu_s$  C=O в группе —CONH<sub>2</sub>)) и 1604  $\text{см}^{-1}$  (амид II ( $\delta$  N—H)). Кроме того, в спектре ПАА присутствуют полосы поглощения 1398  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_s$  C=O карбоксильных групп) и 1450  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta$  CH<sub>2</sub>) [9].

Полосы поглощения в фурье-ИК-спектрах исходного и предварительно желатинизированного крахмала в соответствии с [10; 11] можно отнести к следующим типам колебаний химических связей: валентным колебаниям гидроксильных групп при 3000–3700  $\text{см}^{-1}$ ; валентным колебаниям связей C—N пиранозного кольца при 2934  $\text{см}^{-1}$ ; валентным асимметричным колебаниям гликозидной связи  $\nu_a$  C—O—C при 1150  $\text{см}^{-1}$ . Полосы 1074 и 1042  $\text{см}^{-1}$  относят [10; 11] к колебаниям гидроксильных групп и связей атомов углерода пиранозного кольца с гидроксильными группами. Валентные колебания связей HC—OH и H<sub>2</sub>C—OH соответственно 1015 и 995  $\text{см}^{-1}$ . Полосу 1637  $\text{см}^{-1}$  авторы работы [12] относят к колебаниям гидроксильных групп гидратной воды в аморфных областях крахмала.

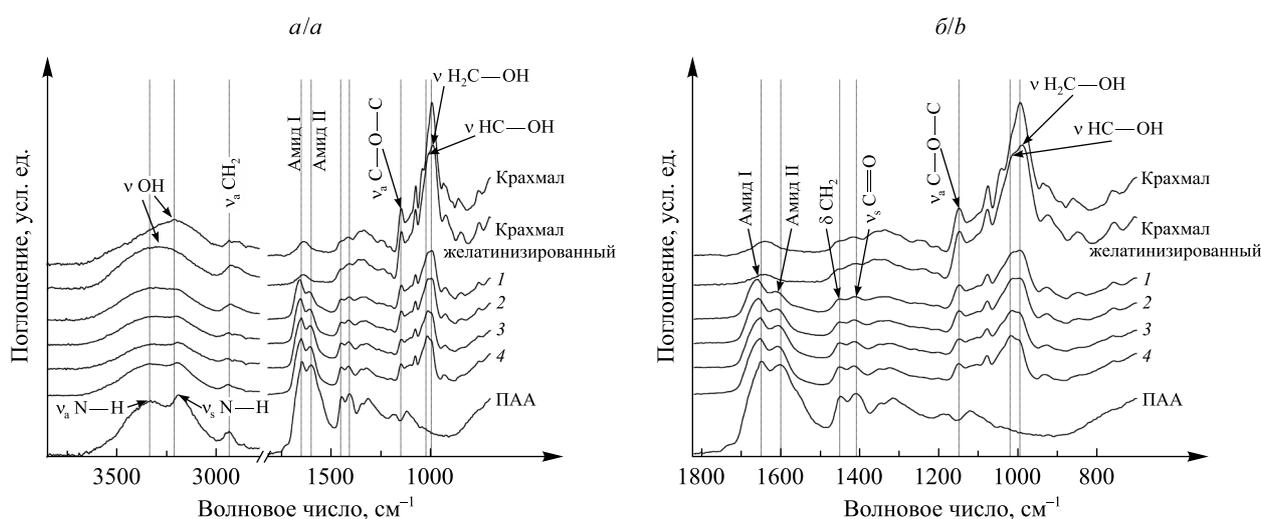


Рис. 2. Фурье-ИК-спектры (*a*) и фрагменты фурье-ИК-спектров в диапазоне 1800–800  $\text{см}^{-1}$  (*b*) порошков крахмала, ПАА, а также привитых сополимеров крахмала с АА. Привитые сополимеры крахмала с АА получены при массовых соотношениях крахмала и АА, равных 1,0 : 0,25 (1); 1,0 : 0,5 (2); 1,0 : 1,0 (3); 1,0 : 2,0 (4)

Fig. 2. FTIR spectra (*a*) and fragments of FTIR spectra in the range of 1800–800  $\text{см}^{-1}$  (*b*) of starch, polyacrylamide, and acrylamide-grafted starch powders. The acrylamide-grafted starch was obtained at mass ratios of starch and acrylamide: 1.0 : 0.25 (1); 1.0 : 0.5 (2); 1.0 : 1.0 (3); 1.0 : 2.0 (4)

В фурье-ИК-спектрах привитых сополимеров крахмала с АА (см. рис. 2, кривые 1–4) наблюдаются полосы поглощения, характерные как для ПАА (амид I, амид II), так и для крахмала (валентные колебания гликозидной связи ( $\nu_a$  C—O—C) при 1150  $\text{см}^{-1}$  и валентные колебания связей HC—OH и H<sub>2</sub>C—OH при 1015 и 995  $\text{см}^{-1}$  соответственно), что подтверждает формирование сополимера. Необходимо отметить, что по сравнению со спектрами индивидуального крахмала в фурье-ИК-спектрах сополимеров с ростом содержания АА в смеси с крахмалом отмечается уменьшение интенсивности полос 1015 и 995  $\text{см}^{-1}$ , причем в большей степени полосы 995  $\text{см}^{-1}$  валентных колебаний связи H<sub>2</sub>C—OH. На основании этого можно предположить, что прививка цепей ПАА преимущественно происходит к атому углерода метиленовых групп, связанных с первичной гидроксильной группой. В работе [13] авторы подтвердили это предположение результатами спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C. Кроме того, некоторые авторы [14] отмечают, что полосы 1015 и 995  $\text{см}^{-1}$  в спектре крахмала чувствительны к изменению его степени кристалличности. По сравнению со спектром исходного промышленного крахмала в спектре желатинизированного крахмала меняется соотношение интенсивности полос 1015 и 995  $\text{см}^{-1}$ , а также уширяется расположенная в области 3000–3700  $\text{см}^{-1}$  полоса валентных колебаний гидроксильных групп. Изменение степени кристалличности привитых сополимеров крахмала с АА, по сравнению с исходным крахмалом, подтверждается и результатами рентгенофазового анализа.

На дифрактограмме исходного крахмала (рис. 3, кривая 1) наблюдается ряд типичных дифракционных пиков крахмала [15]. Обработка водой при повышенной температуре (желатинизация) приводит к разрушению кристаллической структуры крахмала [16], что отражается на дифрактограмме (рис. 3, кривая 2) как значительное увеличение интенсивности аморфного гало.

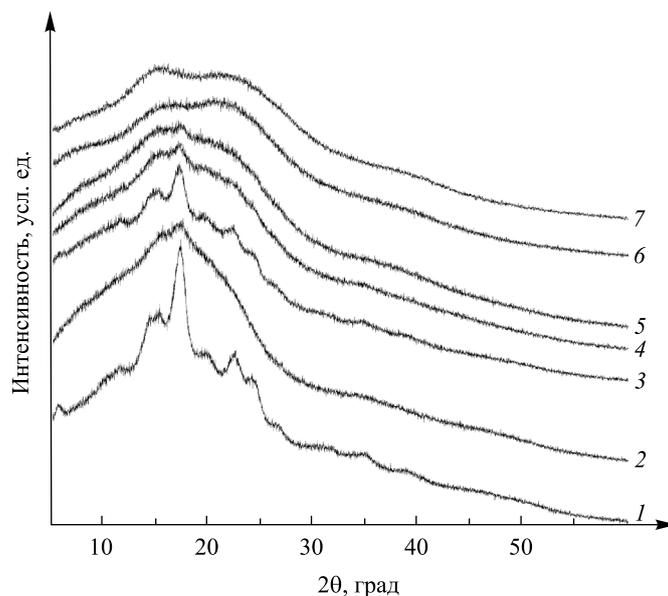


Рис. 3. Дифрактограммы порошков крахмала, ПАА, а также привитых сополимеров крахмала с АА:  
1 – крахмал; 2 – крахмал после желатинизации и сушки; 3, 4, 5, 6 – привитые сополимеры крахмала с АА,  
полученные при массовых соотношениях крахмала и АА в исходной смеси,  
равных 1,0 : 0,25; 1,0 : 0,5; 1,0 : 1,0; 1,0 : 2,0 соответственно; 7 – ПАА

Fig. 3. Diffractograms of starch, polyacrylamide and acrylamide-grafted starch powders:  
1 – starch; 2 – starch after gelatinisation and drying; 3, 4, 5, 6 – acrylamide-grafted starch,  
obtained at the mass ratios starch and acrylamide in the initial mixture  
such as 1.0 : 0.25; 1.0 : 0.5; 1.0 : 1.0; 1.0 : 2.0 respectively; 7 – polyacrylamide

Авторы работы [17] отмечали, что степень кристалличности крахмала незначительно изменялась, когда прививка стирола осуществлялась в водной суспензии крахмала. В нашем случае прививка происходит к цепям амилопектина и амилозы желатинизированного крахмала, и с увеличением степени прививки ПАА к крахмалу интенсивность кристаллических рефлексов полисахарида снижается (рис. 3, кривые 3–6), что свидетельствует об уменьшении степени кристалличности сополимеров по сравнению с исходным крахмалом. Это объясняется тем, что ПАА является почти аморфным полимером (рис. 3, кривая 7), а также тем, что прививка ПАА к цепям крахмала и сшивание полимерных цепей приводят к уменьшению возможности их упорядочения с образованием кристаллитов.

Термическое разложение и стабильность крахмала зависят от его микроструктуры (содержания амилозы и амилопектина), молекулярной массы, а также условий разложения (открытая или герметичная система) [18]. В открытой системе механизм термического разложения крахмала состоит из трех стадий [18; 19]. Первая стадия – удаление абсорбированной воды, вторая стадия – химическая дегидратация и разложение. Термические реакции, соответствующие второй стадии (конденсация между гидроксильными группами цепей крахмала с образованием эфирных связей и высвобождением молекул воды, а также других низкомолекулярных веществ), начинаются при температуре около 300 °С. На последней стадии (при температурах выше 500–600 °С) преобладают реакции карбонизации, которые сопровождаются формированием ароматических соединений, а при дальнейшем нагревании образуется аморфный углерод.

В открытой системе начальное содержание воды не влияет на температуру разложения крахмала, поскольку вся вода испаряется из образцов до достижения температуры разложения [18]. Из представленных на рис. 4 кривых ТГ и dТГ крахмала (см. рис. 4, кривая 1) и предварительно желатинизированного и высушенного крахмала (см. рис. 4, кривая 2) видно, что максимум температуры разложения цепи макромолекул полисахарида в обоих случаях составляет около 311 °С. Некоторые отличия на кривых ТГ и dТГ наблюдаются в области до 250 °С, в которой при нагревании образцов исходного и предварительно желатинизированного крахмала происходит потеря молекул воды. Для исходного крахмала температурный максимум потери абсорбированной воды на кривой dТГ расположен на отметке 83 °С (образец

теряет около 11 % массы), а для образца предварительно желатинизированного крахмала характерен широкий пик с максимумом на кривой dTG при 124–129 °С, что обусловлено потерей гидратной воды, поскольку при желатинизации происходит разрушение структуры кристаллических областей крахмала и связывание молекул воды с молекулами полисахарида.

Полученные кривые ТГ и dTG ПАА (см. рис. 4, кривая 7) имеют характерные для этого полимера области термического разложения: на первой стадии наблюдается потеря 6 % массы, что обусловлено удалением абсорбированной и гидратной воды. Следующий максимум на кривой dTG (на отметке 241 °С) связан с разложением амидных групп (происходит выделение аммиака), а при 280–460 °С наблюдается деструкция цепи ПАА [20].

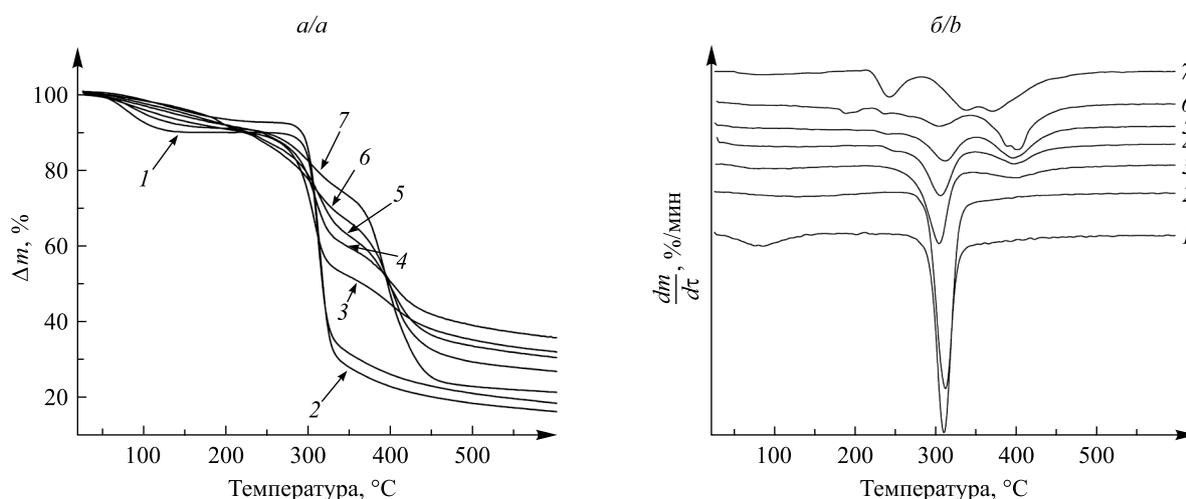


Рис. 4. Интегральные (а) и дифференциальные (б) термогравиметрические кривые индивидуального крахмала, ПАА и сополимеров крахмала с АА:

1 – крахмал; 2 – крахмал желатинизированный; 3, 4, 5, 6 – привитые сополимеры крахмала с АА, полученные при массовых соотношениях крахмала и АА в исходной смеси, равных 1,0 : 0,25; 1,0 : 0,5; 1,0 : 1,0; 1,0 : 2,0 соответственно; 7 – ПАА

Fig. 4. Integral (a) and differential (b) thermogravimetric curves of individual starch, polyacrylamide, and acrylamide-grafted starch: 1 – starch; 2 – gelatinized starch; 3, 4, 5, 6 – acrylamide-grafted starch obtained at the mass ratios starch and acrylamide in the initial mixture such as 1.0 : 0.25; 1.0 : 0.5; 1.0 : 1.0; 1.0 : 2.0 respectively; 7 – polyacrylamide

Для привитых сополимеров (см. рис. 4, кривые 3–6) максимальная температура разложения цепи полисахарида несколько ниже, чем для исходного крахмала (изменяется от 304 до 311 °С в зависимости от массовых соотношений крахмала и АА в исходной смеси), что отмечалось ранее в работе [21], но в целом прививка ПАА к макромолекулам полисахарида приводит к увеличению термической стабильности сополимера по сравнению с гомополимером. Это выражается, например, в сохранении более высокого процента остаточной массы образца после термического разложения. Кроме того, на кривых ТГ и dTG сополимеров появляется максимум температуры разложения привитых цепей ПАА, причем для сополимера крахмала с АА, полученного при массовых соотношениях 1,0 : 2,0, температурные максимумы разложения цепей привитого ПАА сдвигаются в область более высоких температур и составляют 389 и 401 °С, а температурные максимумы гомополимера ПАА – 341 и 371 °С. Появление на кривых dTG привитых сополимеров максимумов, соответствующих температурам разложения амидных групп и цепей ПАА, и их сдвиг в более высокотемпературную область являются косвенным подтверждением прививки, а возрастание интенсивности этих максимумов свидетельствует об увеличении степени прививки с ростом содержания АА в исходной смеси с крахмалом.

Были изучены водопоглощающая способность (рис. 5, а) и реологические свойства (рис. 5, б) синтезированных привитых сополимеров крахмала с АА в зависимости от массовых соотношений полисахарида и мономера в исходной смеси. Поскольку содержание сшивающего агента МБА во всех композициях крахмала с АА было одинаковым по отношению к суммарной массе полимера и мономера, то основное влияние на набухание полученных гидрогелей оказала степень прививки ПАА к цепям крахмала, которая возрастает с увеличением количества АА в исходной смеси с полисахаридом. Из данных рис. 5, а, видно, что степень набухания гидрогелей возрастает в 10 раз при переходе от привитых сополимеров,

полученных при массовых соотношениях крахмала и АА, равных 1,0 : 0,25, к привитым сополимерам, полученным при массовых соотношениях, равных 1,0 : 2,0, что обусловлено увеличением содержания гидрофильных амидных групп в цепи привитых сополимеров.

Изучение в осцилляционном режиме реологических свойств равновесно набухших в дистиллированной воде гидрогелей показало, что величина комплексной вязкости уменьшается при росте содержания ПАА в привитых сополимерах (см. рис. 5, б). Это обусловлено снижением жесткости набухшего гидрогеля при увеличении содержания в нем жидкой фазы.

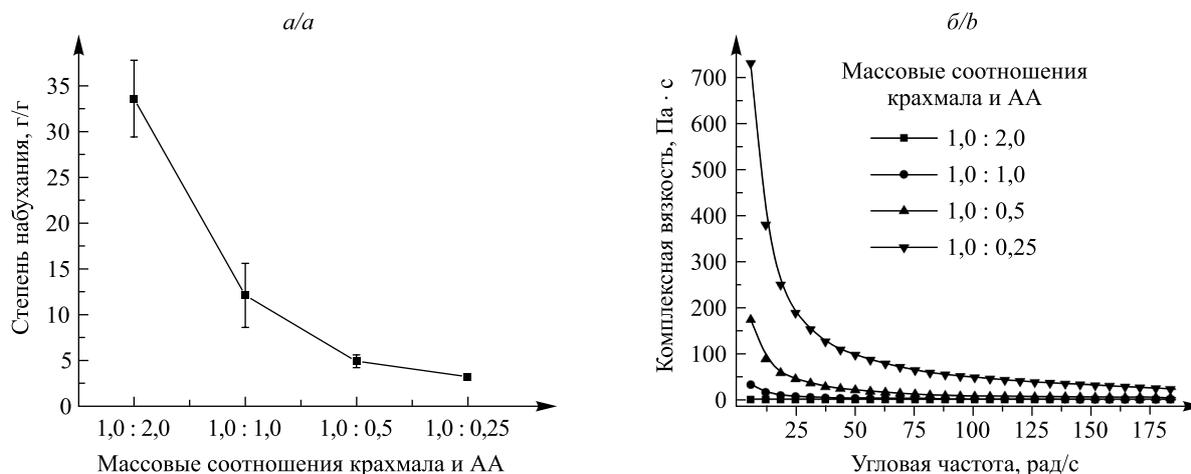


Рис. 5. Степень набухания (а) и комплексная вязкость (б) гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА

Fig. 5. Swelling degree (a) and complex viscosity (b) of hydrogels based on acrylamide-grafted starch

После проведения щелочного гидролиза гидрогелей их степень набухания возростала в 10 раз и более, что обусловлено появлением заряженных карбоксилатных групп в цепях привитого ПАА. По сравнению со спектром немодифицированного привитого сополимера на фурье-ИК-спектрах гидролизованных привитых сополимеров (рис. 6, кривая 2) это отображается как появление новой полосы поглощения, равной  $\approx 1550 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_a \text{ C}=\text{O}$  карбоксилатных групп), а также сдвиг и увеличение интенсивности полосы  $\approx 1398 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_s \text{ C}=\text{O}$  карбоксилатных групп) (рис. 6, кривая 1).

При набухании модифицированных щелочным гидролизом гибридных гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА в растворах сульфата  $\text{Cu(II)}$  с различной концентрацией происходит значительное снижение водопоглощения (рис. 7, а), обусловленное взаимодействием карбоксилатных групп привитых цепей с ионами металла, приводящим к уменьшению заряда на макромолекулах. Причем в растворах с высокой концентрацией сульфата  $\text{Cu(II)}$  снижение степени набухания настолько значительное, что процесс можно обозначить как коллапс [22]. Необходимо отметить, что в большей степени набухание снижается для гидрогелей, полученных щелочным гидролизом привитых сополимеров крахмала с АА, имеющих более высокое содержание АА.

На рис. 7, б, представлены изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  образцами гидролизованных привитых сополимеров крахмала с АА, полученных при исходных массовых соотношениях реагентов в смеси 1,0 : 1,0 и 1,0 : 0,5. Из данных рис. 7, б, видно, что количество сорбированных ионов  $\text{Cu(II)}$  также больше в случае с сополимером, имеющим более высокое содержание привитого ПАА. Таким образом, сорбция гидрогелями ионов металла из растворов сульфата  $\text{Cu(II)}$  достигается преимущественно за счет их координации с карбоксильными группами акрилатных звеньев гидролизованных привитых сополимеров. Это подтверждается изменением интенсивности и уширением полос поглощения валентных асимметричных и симметричных колебаний карбоксилатных групп сополимера в фурье-ИК-спектрах гидрогелей после сорбции ими ионов  $\text{Cu(II)}$ , в то время как каких-либо существенных изменений для полос поглощения, характеризующих связи с гидроксильными группами крахмала, не наблюдается (рис. 6, кривая 3).

В работе [23] отмечается, что ионы многих металлов образуют наиболее устойчивые комплексы с полимерами, содержащими в составе функциональной группы атомы азота и серы, среднее положение по устойчивости занимают комплексы с полимерами, содержащими карбоксильные группы, а комплексы

с полимерами, содержащими гидроксильные функциональные группы, обладают наименьшей устойчивостью. В присутствии более сильного лиганда (карбоксилатных групп привитых цепей ПАА) участие гидроксильных групп крахмала в сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  незначительно.

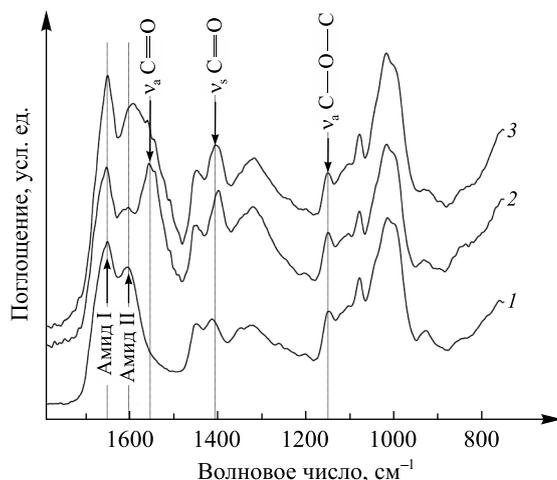


Рис. 6. Фрагменты фурье-ИК-спектров порошков привитых сополимеров крахмала с АА в диапазоне  $1800\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , полученных при массовых соотношениях 1,0 : 1,0: 1 – сополимер крахмала с АА; 2 – сополимер крахмала с АА после щелочного гидролиза; 3 – сополимер крахмала с АА после щелочного гидролиза и сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$

Fig. 6. Fragments of FTIR spectra of acrylamide-grafted starch powders obtained at a mass ratio of 1.0 : 1.0 in the range of  $1800\text{--}800\text{ см}^{-1}$ :  
1 – acrylamide-grafted starch; 2 – acrylamide-grafted starch after alkaline hydrolysis;  
3 – acrylamide-grafted starch after alkaline hydrolysis and sorption of  $\text{Cu(II)}$  ions

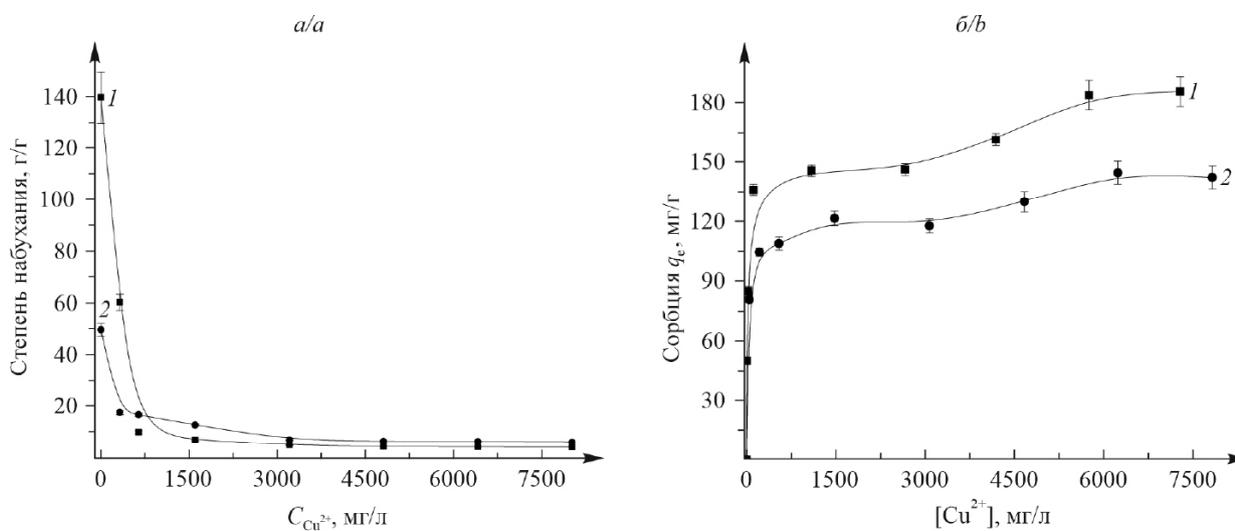


Рис. 7. Степень набухания гидрогелей на основе гидролизованых привитых сополимеров крахмала с АА в растворе сульфата  $\text{Cu(II)}$  (а) и изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  гидрогелями (б):

$C_{\text{Cu}^{2+}}$  – концентрация ионов  $\text{Cu(II)}$  в растворе;  
 $[\text{Cu}^{2+}]$  – равновесная концентрация ионов  $\text{Cu(II)}$  в растворе.

Гидрогели после щелочного гидролиза, полученные при массовых соотношениях крахмала и АА:  
1 – 1,0 : 1,0; 2 – 1,0 : 0,5

Fig. 7. Swelling degree of hydrogels based on hydrolysed acrylamide-grafted starch in  $\text{Cu(II)}$  sulfate solution (a) and isotherms of  $\text{Cu(II)}$  ions adsorption by hydrogels (b):

$C_{\text{Cu}^{2+}}$  – concentration of  $\text{Cu(II)}$  ions in the solution;  
 $[\text{Cu}^{2+}]$  – equilibrium concentration of  $\text{Cu(II)}$  ions in the solution.

Hydrolysed acrylamide-grafted starch obtained at starch and acrylamide mass ratios:  
1 – 1.0 : 1.0; 2 – 1.0 : 0.5

Для определения модели, описывающей взаимодействие между поверхностью гидрогелей на основе привитых сополимеров крахмала с АА и присутствующими в растворе ионами  $\text{Cu(II)}$ , строили кривые сорбции в координатах уравнений наиболее часто применяемых моделей Ленгмюра и Фрейндлиха (рис. 8, *a* и *б*) [24]. Коэффициенты корреляции образцов гидрогелей, полученных при массовых соотношениях 1,0 : 0,5 и 1,0 : 1,0, составляют соответственно 0,993 и 0,989 в уравнении Ленгмюра и 0,935 и 0,889 в уравнении Фрейндлиха. Исходя из этого, заключили, что для описания процесса сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  гибридными гидрогелями предпочтительно использовать модель Ленгмюра. Она, как правило, является главной для описания изотерм адсорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  гидрогелями на основе полиакрилата натрия [25], карбоксилированного ПАА [26], а также гибридными гидрогелями на основе привитых сополимеров полисахаридов с акриловыми мономерами [27].

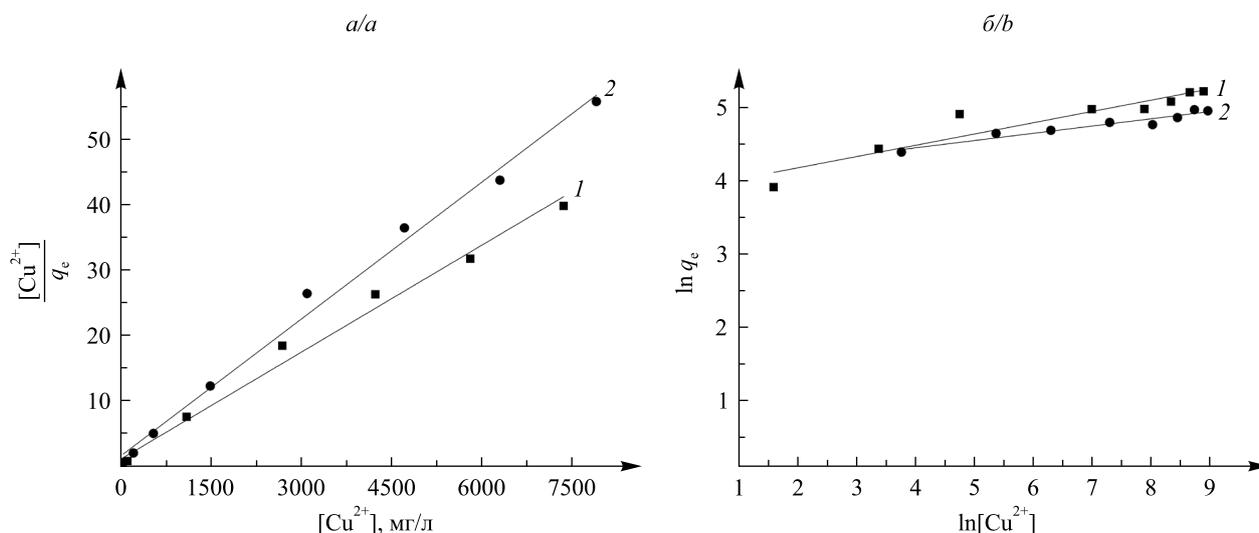


Рис. 8. Графики изотермы адсорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  гидрогелями на основе гидролизованых привитых сополимеров крахмала с АА по модели Ленгмюра (*a*) и по модели Фрейндлиха (*б*):  $[\text{Cu}^{2+}]$  – равновесная концентрация ионов  $\text{Cu(II)}$  в растворе. Сополимеры получены при массовых соотношениях крахмала и АА: 1 – 1,0 : 1,0; 2 – 1,0 : 0,5

Fig. 8. Langmuir adsorption isotherm plot (*a*) and Freundlich adsorption isotherm plot (*b*) for adsorption of  $\text{Cu(II)}$  ions by hydrogels based on hydrolysed acrylamide-grafted starch:  $[\text{Cu}^{2+}]$  – equilibrium concentration of  $\text{Cu(II)}$  ions in the solution. Copolymers were obtained at mass ratios starch and acrylamide: 1 – 1.0 : 1.0; 2 – 1.0 : 0.5

Кроме того, из уравнения Ленгмюра следует, что максимально достижимая сорбция составляет  $(143,7 \pm 4,9)$  мг/г для гидрогелей, полученных при массовых соотношениях крахмала и АА в смеси, равных 1,0 : 0,5, и  $(183,8 \pm 7,6)$  мг/г для гидрогелей, полученных при массовых соотношениях крахмала и АА в смеси, равных 1,0 : 1,0 (константы Ленгмюра ( $K_L$ ) равны 0,0044 и 0,0049 л/мг соответственно). Расчет параметра равновесия показал, что он меньше единицы, т. е. сорбция является благоприятной.

## Заключение

Таким образом, в работе синтезированы гибридные гидрогели посредством прививки АА к макромолекулам картофельного крахмала по радикальному механизму в водно-полимерных системах при использовании ПСА в качестве инициатора полимеризации и МБА в качестве сшивающего агента. При переходе от привитых сополимеров, полученных при массовых соотношениях крахмала и АА, равных 1,0 : 0,25 и 1,0 : 0,5, к сополимерам, полученным при соотношениях этих реагентов, равных 1,0 : 1,0 и 1,0 : 2,0, степень кристалличности сополимера снижается, что обусловлено преимущественно аморфной структурой прививаемого ПАА, а также сшиванием его цепей. По сравнению с исходным полисахаридом синтезированные привитые сополимеры крахмала с АА являются термически более стабильными. На основании данных фурье-ИК-спектроскопии высказано предположение, что прививка макромолекул ПАА происходит к первичному атому углерода крахмала. Степень набухания гидрогелей возрастает в 10 раз при переходе от привитых сополимеров, полученных при массовых соотношениях крахмала и АА, равных 1,0 : 0,25, к сополимерам, полученным при соотношениях этих реагентов, равных 1,0 : 2,0, что обусловлено увеличением содержания гидрофильных амидных групп в цепи привитых

сополимеров. В то же время комплексная вязкость гидрогелей уменьшается при возрастании степени прививки ПАА, что, вероятно, связано со снижением жесткости набухшего гидрогеля при увеличении содержания в нем жидкой фазы.

Показано, что адсорбция ионов  $\text{Cu(II)}$  привитыми сополимерами крахмала с АА, модифицированными щелочным гидролизом, возрастает при увеличении содержания привитого полиакрилата. Для описания изотерм адсорбции наиболее подходящей является модель Ленгмюра. Сорбция является благоприятной и обратимой.

## Библиографические ссылки / References

1. Vega-Hernández MÁ, Cano-Díaz GS, Vivaldo-Lima E, Rosas-Aburto A, Hernández-Luna MG, Martínez A, et al. A review on the synthesis, characterization, and modeling of polymer grafting. *Processes*. 2021;9(2):375. DOI: 10.3390/pr9020375.
2. Kumar D, Pandey J, Raj V, Kumar P. A review on the modification of polysaccharide through graft copolymerization for various potential applications. *The Open Medicinal Chemistry Journal*. 2017;11:109–126. DOI: 10.2174/1874104501711010109.
3. Huiyuan L, Dong F, Wang Q, Li Y, Xiong Y. Construction of porous starch-based hydrogel via regulating the ratio of amylopectin/amylose for enhanced water-retention. *Molecules*. 2021;26(13):3999. DOI: 10.3390/molecules26133999.
4. Djordjevic S, Nikolic L, Kovacevic S, Miljkovic M, Djordjevic D. Graft copolymerization of acrylic acid onto hydrolyzed potato starch using various initiators. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 2013;57(1–2):55–61. DOI: 10.3311/PPCh.2171.
5. Qiao D, Tu W, Wang Z, Yu L, Zhang B, Bao X, et al. Influence of crosslinker amount on the microstructure and properties of starch-based superabsorbent polymers by one-step preparation at high starch concentration. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019;129:679–685. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.02.019.
6. Czarnecka E, Nowaczyk J. Semi-natural superabsorbents based on starch-g-poly(acrylic acid): modification, synthesis and application. *Polymers*. 2020;12(8):1794. DOI: 10.3390/polym12081794.
7. Wu J, Wei Y, Lin J, Lin S. Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite. *Polymer*. 2003;44(21):6513–6520. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00728-6.
8. Yahaya S, Adiya ZISG, Adamu SS, Bature HB, Ibrahim IB. Swelling behaviour of starch-g-acrylic acid hydrogel and its potential application in removal of Rhodamine B and alkali blue dyes. *Nigerian Journal of Technological Development*. 2021;18(2):82–91.
9. Murugan R, Mohan S, Bigotto A. FTIR and polarised Raman spectra of acrylamide and polyacrylamide. *Journal of the Korean Physical Society*. 1998;32(4):505–512.
10. Capek P, Drábik M, Turjan J. Characterization of starch and its mono and hybrid derivatives by thermal analysis and FT-IR spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010;99:667–673. DOI: 10.1007/s10973-009-0194-1.
11. Fan D, Ma W, Wang L, Huang J, Zhao J, Zhang H, et al. Determination of structural changes in microwaved rice starch using Fourier transform infrared and Raman spectroscopy. *Starch*. 2012;64(8):598–606. DOI: 10.1002/star.201100200.
12. Ramazan K, Joseph I, Koushik S. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002;50(14):3912–3918. DOI: 10.1021/jf011652p.
13. Bao X, Yu L, Shen S, Simon GP, Liu H, Chen L. How rheological behaviors of concentrated starch affect graft copolymerization of acrylamide and resultant hydrogel. *Carbohydrate Polymers*. 2019;219:395–404. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.05.034.
14. Sun Y, Wu Z, Hu B, Wang W, Ye H, Sun Y, et al. A new method for determining the relative crystallinity of chickpea starch by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*. 2014;108(8):153–158. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.02.093.
15. Schmidt B, Kowalczyk K, Zielinska B. Synthesis and characterization of novel hybrid flocculants based on potato starch copolymers with hollow carbon spheres. *Materials*. 2021;14(6):1498. DOI: 10.3390/ma14061498.
16. BeMiller J, Whistler R. *Starch: chemistry and technology*. 3<sup>rd</sup> edition. New York: Academic Press; 2009. 879 p.
17. Kaewtatip K, Tanrattanakul V. Preparation of cassava starch grafted with polystyrene by suspension polymerization. *Carbohydrate Polymers*. 2008;73(4):647–655. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.01.006.
18. Liu X, Wang Y, Yu L, Tong Z, Chen L, Liu H, et al. Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions. *Starch*. 2013;65(1–2):48–60. DOI: 10.1002/star.201200198.
19. Worzakowska M. Thermal behavior, decomposition mechanism and some physicochemical properties of starch-g-poly(benzyl acrylate) copolymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016;126:531–540. DOI: 10.1007/s10973-016-5603-7.
20. Leung WM, Axelson DE, Van Dyke JD. Thermal degradation of polyacrylamide and poly(acrylamide-co-acrylate). *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 1987;25(7):1825–1846. DOI: 10.1002/pola.1987.080250711.
21. Jyothi AN, Sajeev MS, Moorthy SN, Sreekumar J. Effect of graft-copolymerization with poly(acrylamide) on rheological and thermal properties of cassava starch. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010;116(1):337–346. DOI: 10.1002/app.31599.
22. Fomina EK, Krul' LP, Grinyuk EV, Yakimenko OV. Effect of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Mn}^{2+}$  ions on the water absorption of polyelectrolyte hydrogels based on polyacrylonitrile fiber hydrolyzate. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014;87(9):1334–1339. DOI: 10.1134/S1070427214090237.
23. Osipova EA. Water-soluble complexing polymers. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal*. 1999;8:40–47. Russian.
24. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(1):2–10. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
25. Yu Y, Peng R, Yang C, Tang Y. Eco-friendly and cost-effective superabsorbent sodium polyacrylate composites for environmental remediation. *Journal of Materials Science*. 2015;50(17):5799–5808. DOI: 10.1007/s10853-015-9127-5.
26. He S, Zhang F, Cheng S, Wang W. Synthesis of sodium acrylate and acrylamide copolymer/GO hydrogels and their effective adsorption for  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ . *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016;4(7):3948–3959. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00796.
27. Zheng Y, Hua S, Wang A. Adsorption behavior of  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels. *Desalination*. 2010;263(1–3):170–175. DOI: 10.1016/j.desal.2010.06.054.

Получена 21.08.2023 / исправлена 15.11.2023 / принята 15.11.2023.  
Received 21.08.2023 / revised 15.11.2023 / accepted 15.11.2023.

**Авторы:**

**Елена Константиновна Фомина** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов<sup>1</sup>, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета<sup>2</sup>.

**Ираида Аркадьевна Климовцова** – старший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

**Евгений Валерьевич Гринюк** – кандидат химических наук, доцент; директор<sup>1</sup>, доцент кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета<sup>2</sup>.

**Марина Вячеславовна Ласминская** – соискатель кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета.

**Дмитрий Леонович Кудрявский** – младший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов<sup>1</sup>, специалист отдела международного научно-технического сотрудничества и выставочной деятельности Главного управления науки<sup>2</sup>.

**Александра Андреевна Федоренко** – младший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов<sup>1</sup>, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета<sup>2</sup>. Научный руководитель – доктор химических наук, профессор С. В. Костюк.

**Дмитрий Иванович Шиман** – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

**Олег Владиславович Якименко** – старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета.

**Authors:**

**Elena K. Fomina**, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes<sup>a</sup> and associate professor at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry<sup>b</sup>.

*famina@bsu.by*

**Iraida A. Klimovtsova**, senior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes.

*klimovtsova@bsu.by*

**Evgeny V. Grinyuk**, PhD (chemistry), docent; director<sup>a</sup> and associate professor at the department of radiation chemistry and chemical pharmaceutical technologies, faculty of chemistry<sup>b</sup>.

*grinyuk@tut.by*

**Marina V. Lasminskaya**, competitor at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry.

*lasminskaya@bsu.by*

**Dmitry L. Kudryavsky**, junior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes<sup>a</sup> and specialist at the department of international scientific and technical cooperation and exhibition activities, Main Directorate of Science<sup>b</sup>.

*kudryavsky@bsu.by*

**Aleksandra A. Fedorenko**, junior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes<sup>a</sup> and postgraduate student at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry<sup>b</sup>.

*sashfedorenko@gmail.com*

**Dmitri I. Shiman**, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes.

*shimand@bsu.by*

**Oleg V. Yakimenko**, senior lecturer at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

*yakimenkoo955@gmail.com*

---

## ОСОБЕННОСТИ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ И МАРГАНЦА

Г. П. ШЕВЧЕНКО<sup>1)</sup>, Н. В. ВАРАПАЙ<sup>2)</sup>, В. А. ЖУРАВКОВ<sup>1)</sup>, Е. А. АБРАМОВИЧ<sup>1)</sup>,  
Е. А. КОВЕЛЬ<sup>1)</sup>, Ю. В. БОКШИЦ<sup>1)</sup>

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

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

Использовали коллоидно-химический синтез люминофоров на основе активированного ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  алюмината стронция ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ) в сравнении с твердофазным синтезом для исследования влияния условий осаждения (рН, соотношение исходных реагентов, тип осадителя и температуры) на фазовый состав конечного продукта и его спектрально-люминесцентные свойства. Показана перспективность способа управления спектральными свойствами образцов  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  за счет варьирования условий их синтеза.

**Ключевые слова:** алюминаты стронция; коллоидно-химический синтез; твердофазный синтез; люминесценция.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.04.01 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», № гос. регистрации 20210538).

### Образец цитирования:

Шевченко ГП, Варапай НВ, Журавков ВА, Абрамович ЕА, Ковель ЕА, Бокшиц ЮВ. Особенности коллоидно-химического синтеза люминофоров на основе алюмината стронция, активированного ионами церия и марганца. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;1:15–22. EDN: DZQRHH

### For citation:

Shevchenko GP, Varapay NV, Zhuravkov VA, Abramovich EA, Kovel EA, Bokshyts YuV. Features of colloid-chemical synthesis of luminophors based on strontium aluminates activated by cerium and manganese ions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;1:15–22. Russian. EDN: DZQRHH

### Авторы:

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

**Наталья Владимировна Варапай** – младший научный сотрудник центра нелинейной оптики и активированных материалов.

**Виктор Анатольевич Журавков** – научный сотрудник лаборатории нанохимии.

**Екатерина Александровна Абрамович** – инженер центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием.

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

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

### Authors:

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

*gvidonashevchenko@gmail.com*

**Natalia V. Varapay**, junior researcher at the center for nonlinear optics and activated materials.

*n.varapay@ifanbel.bas-net.by*

**Viktor A. Zhuravkov**, researcher at the laboratory of nanochemistry.

*zhuravkov@gmail.com*

**Ekaterina A. Abramovich**, engineer at the center for collective use of unique scientific equipment.

*abramovich@bsu.by*

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

*katishthea@gmail.com*

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

*julias106@mail.ru*

## FEATURES OF COLLOID-CHEMICAL SYNTHESIS OF LUMINOPHORS BASED ON STRONTIUM ALUMINATES ACTIVATED BY CERIUM AND MANGANESE IONES

G. P. SHEVCHENKO<sup>a</sup>, N. V. VARAPAY<sup>b</sup>, V. A. ZHURAVKOV<sup>a</sup>, E. A. ABRAMOVICH<sup>a</sup>,  
E. A. KOVEL<sup>a</sup>, Yu. V. BOKSHYTS<sup>a</sup>

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

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

Corresponding author: N. V. Varapay (n.varapay@ifanbel.bas-net.by)

Using colloidal chemical synthesis of luminophors based on strontium aluminates activated by cerium and manganese ions ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ), the influence of precipitation conditions (pH, ratio of initial reagents, type of precipitant and temperature) on the phase composition of the final product and its spectral and luminescent properties in comparison with solid-phase synthesis was studied. The promising method for controlling the spectral properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  samples by varying the conditions of their synthesis has been shown.

**Keywords:** strontium aluminates; colloid-chemical synthesis; solid-phase synthesis; luminescence.

**Acknowledgements.** The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.04.01 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry», state registration No. 20210538).

### Введение

Нанокристаллические системы сложного химического состава, обладающие эффективными люминесцентными и сцинтилляционными свойствами, представляют значительный интерес для различных областей науки и техники. Они применяются в системах освещения, приборостроении, физике высоких энергий, медицине, сфере обеспечения национальной безопасности, сельском хозяйстве и др. [1–3]. Использование люминофоров в качестве люминесцентных трансформаторов излучения в определенную область спектра в зависимости от поставленной задачи является перспективным. Это в значительной степени становится возможным в результате модификации спектра люминофоров за счет введения различных допантов (активаторов), а также использования определенных приемов синтеза. Небольшие изменения в составе, кристалличности и концентрации таких допантов, что в значительной мере устанавливается методом синтеза, могут сильно влиять на люминесценцию.

Для получения поликристаллических порошков сложнооксидных люминофоров в основном применяют твердофазный метод синтеза, который очень затратный энергетически. Альтернативой этому методу является использование коллоидно-химического синтеза, что дает ряд существенных преимуществ перед твердофазным методом: больше возможностей управления составом, структурой, морфологией и, соответственно, рабочими характеристиками конечного продукта за счет варьирования в широких пределах условий синтеза; возможность получения высокоомогенного прекурсора на начальной стадии синтеза, что позволяет в значительной степени снизить температуру термообработки прекурсоров при получении конечных продуктов; возможность обеспечения полного вхождения активаторов в структуру матрицы.

Одним из широко изучаемых неорганических люминесцентных материалов является группа алюминатов щелочноземельных элементов, в частности стронция [4; 5]. В работе [6] описаны свойства люминофоров на основе активированного ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  алюмината стронция ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ), полученных твердофазным синтезом. Их спектры люминесценции имеют два главных эмиссионных центра (374 и 515 нм) при возбуждении ультрафиолетовым светом ( $\lambda_{\text{возб}} = 273$  нм). Наблюдаемое зеленое послесвечение в содопированном алюминате стронция при увеличении содержания ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , предположительно, обусловлено передачей энергии от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Mn}^{2+}$ . Это указывает на то, что люминофоры на основе  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  могут оказаться перспективными в качестве материалов с длительным послесвечением [7].

Настоящая работа посвящена получению люминесцирующих образцов  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  с использованием коллоидно-химических подходов к их синтезу.

Цель работы – исследовать влияние условий осаждения (pH, соотношение исходных реагентов, тип осадителя и температуры) на фазовый состав конечного продукта, его спектрально-люминесцентные свойства в сравнении с твердофазным синтезом. Такие данные в литературе отсутствуют.

## Материалы и методы исследования

В качестве исходных соединений для коллоидно-химического синтеза образцов  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  использовали реактивы  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnCO}_3$  марки «ч. д. а.», а в качестве осадителей – водные растворы аммиака ( $\rho = 0,983 \text{ г/см}^3$ ) и насыщенного при комнатной температуре гидрокарбоната аммония. При твердофазном синтезе применяли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки «ч. д. а.» и  $\text{SrCO}_3$  с чистотой  $>99,99\%$  (*Fisher Scientific*, США). Концентрация  $\text{Ce}^{3+}$  во всех образцах составляла 1 ат. % по замещаемому иону  $\text{Sr}^{2+}$ , концентрация  $\text{Mn}^{2+} - 0,1$  ат. % по замещаемому иону  $\text{Al}^{3+}$ . Обратное осаждение проводили следующим образом: водные 1 моль/л растворы  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  смешивали в определенных стехиометрических количествах после растворения в них навесок активаторов и по каплям (со скоростью 3 мл/мин) при постоянном интенсивном перемешивании вводили в раствор осадителя до определенного уровня pH. Затем осадки выделяли центрифугированием и высушивали на воздухе при 85–90 °C в течение суток. Полученные ксерогели прекурсоров тщательно растирали в агатовой ступке, прогревали на воздухе при температуре 900 °C в течение 2 ч, после чего их разделяли на две части и прогревали соответственно при 1200 и 1500 °C 2 ч на воздухе. Такой же термообработке подвергали твердофазный прекурсор, полученный смешиванием исходных реагентов, взятых в стехиометрическом соотношении  $\text{SrCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ , и рассчитанного количества активаторов, после его тщательного растирания в агатовой ступке.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (АО «Инновационный центр “Буревестник”», Россия) с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$ . Морфологию и размеры частиц порошков изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Спектры люминесценции (СЛ) образцов регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (*Horiba Scientific*, США), в котором в качестве детектора в видимой области спектра использовали пельтье-охлаждаемую кремниевую ПЗС-матрицу Sincerity (*Horiba Scientific*), и исправляли с учетом спектральной чувствительности системы регистрации. Термический анализ исходных прекурсоров проводили на дериватографе STA449C Jupiter F (*Netsch*, Германия) на воздухе при температурах 20–1200 °C и скорости нагрева 10 °C/мин. Диаграммы цветности получили исходя из СЛ исследуемых образцов при помощи программного обеспечения *OriginPro* (*OriginLab Corporation*, США).

В таблице приведено обозначение исследуемых образцов в зависимости от их состава и условий синтеза.

Обозначение исследуемых образцов в зависимости от их состава и условий синтеза

| Номер образца | Условия осаждения (осадитель, pH)                       | Мольное соотношение реагентов (по оксидам)   | Фазовый состав   |  |
|---------------|---|--|--|--|
|               |   |  | Прогрев при 900 °C + 1200 °C                                 | Прогрев при 900 °C + 1500 °C                                 |
| 1             | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,<br>pH 8,5–9,0               | $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ | $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{SrAl}_2\text{O}_4$ | $\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ |
| 2             | $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,<br>pH 9,5–10,0 | $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ | $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{SrAl}_4\text{O}_7$    | $\text{SrAl}_4\text{O}_7 + \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$    |
| 3             | $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,<br>pH 9,5–10,0 | $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ | $\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ | $\text{SrAl}_2\text{O}_4$                                    |
| 4             | Твердофазный синтез                                     | $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ | $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{SrAl}_2\text{O}_4$ | $\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ |

## Результаты и их обсуждение

Для идентификации процессов, протекающих при осаждении и термообработке прекурсоров, проводили термический анализ (рис. 1). Анализ термогравиметрических (ТГ) кривых показал, что для аммиачных и карбонатных прекурсоров основная потеря массы происходит до температуры ~600 °C и составляет приблизительно 48 и 37 % соответственно (см. рис. 1). В случае с карбонатным прекурсором при дальнейшем увеличении температуры до 1200 °C наблюдается уменьшение массы (~5 %) в области температур 600–900 °C, которое отсутствует в случае с аммиачным прекурсором. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) аммиачного прекурсора в интервале температур 80–270 °C присутствуют эндопики, которые можно объяснить удалением аммиака, сорбированной и химически связанной воды. Потеря массы при этом составляет ~25 %. Для карбонатного прекурсора наблюдаются эндопики при 95 и 193 °C, связанные с удалением аммиака, сорбированной воды и  $\text{CO}_2$ , потеря массы составляет ~10 %. Экзоэффекты в области 280–340 °C на кривых ДСК указывают на

разложение нитрата аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), не удаленного в процессе выделения прекурсоров. Наличие на кривых ДСК эндоэффекта при  $593^\circ\text{C}$  для аммиачного прекурсора и при  $584^\circ\text{C}$  для карбонатного прекурсора можно связать соответственно с разложением совместно осажденных гидроксидов и с разложением только гидроксида алюминия, полученного в результате гидролиза его карбоната (гидрокарбоната), так как образующийся карбонат стронция разлагается при более высокой температуре ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) [8].

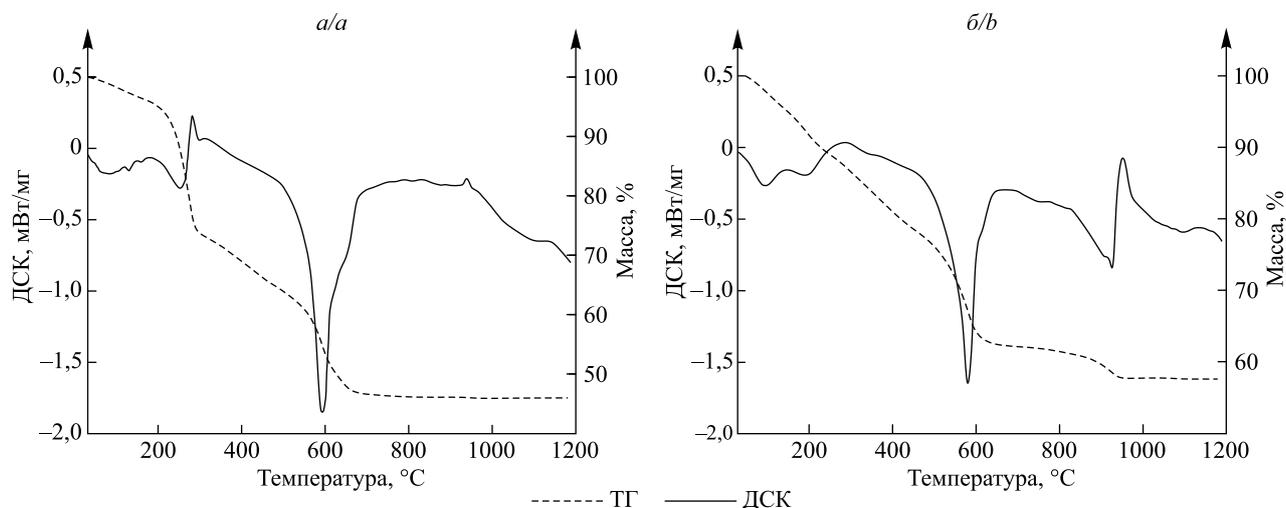


Рис. 1. Кривые ТГ и ДСК для аммиачного (а, образец 3) и карбонатного (б, образец 1) прекурсоров  
Fig. 1. Thermogravimetric and differential scanning calorimetry curves for ammonia (a, sample 3) and carbonate (b, sample 1) precursors

Для карбонатного прекурсора в отличие от аммиачного на кривой ДСК присутствует эндопик при  $927^\circ\text{C}$ , сопровождаемый потерей массы  $\sim 5\%$ , который связан с разложением  $\text{SrCO}_3$  (см. выше), а также два экзопика (при  $953$  и  $1125^\circ\text{C}$ ). Близкие к ним экзопики (при  $940$  и  $1140^\circ\text{C}$ ) наблюдаются и на кривой ДСК для аммиачного прекурсора. Указанные экзоэффекты свидетельствуют о начале процессов фазообразования алюминатов стронция, что подтверждается наличием на рентгенограммах образцов, прогретых при  $900^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, рефлексов, соответствующих фазе  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (PDF#09004400) (рис. 2). Как следует из рис. 2, в твердофазном прекурсор, прогретом при  $900^\circ\text{C}$ , не наблюдается образования фазы алюминатов стронция.

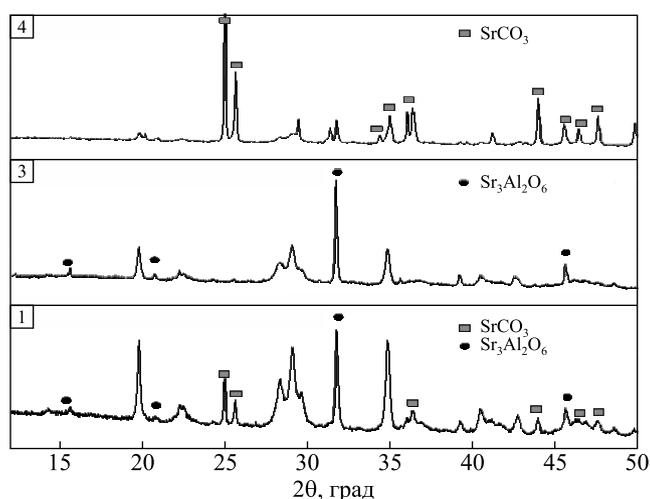


Рис. 2. Рентгенограммы образцов 1, 3, 4, прогретых при  $900^\circ\text{C}$  в течение 2 ч  
Fig. 2. XRD patterns of samples 1, 3, 4 heated at  $900^\circ\text{C}$  for 2 h

В соответствии с результатами термического анализа образцы прекурсоров, прогретых при  $900^\circ\text{C}$ , дополнительно нагревали при температуре  $1200$  и  $1500^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. По данным рентгенофазового анализа (рис. 3, образец 2), установлено, что из аммиачного прекурсора, полученного при использовании исходных реагентов в мольном соотношении по оксидам  $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ , при прогреве  $1200$  и  $1500^\circ\text{C}$

образуется в основном фаза  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (PDF#801195) с примесью  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$  ( $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (PDF#721252), т. е. в соединениях наблюдается избыток  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из-за частичного растворения  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  в процессе осаждения.

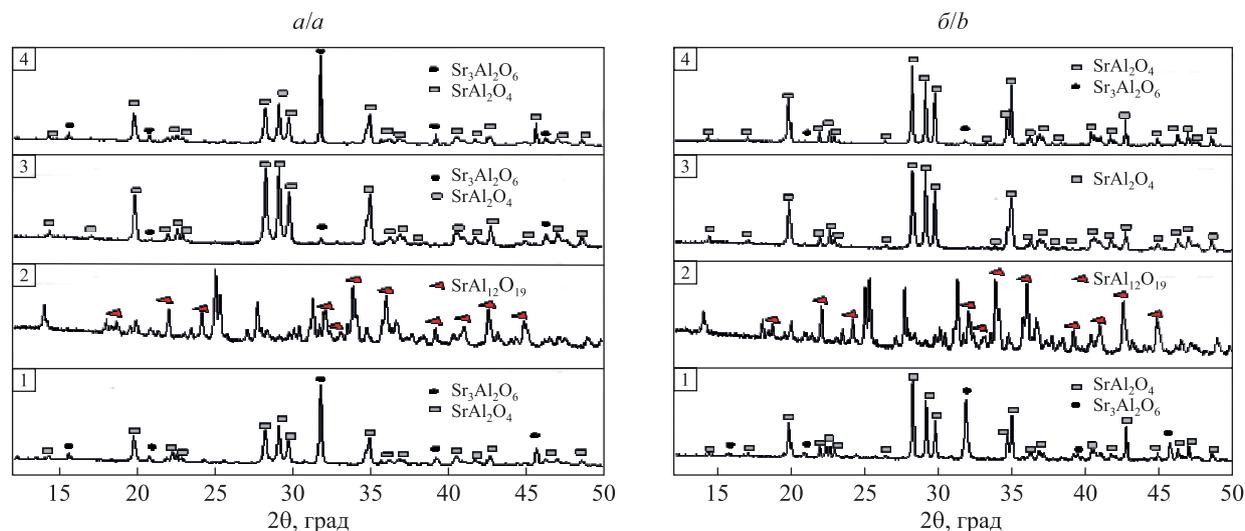


Рис. 3. Рентгенограммы образцов 1, 2, 3, 4, прогретых при 1200 °С (а) и 1500 °С (б)

Fig. 3. XRD patterns of samples 1, 2, 3, 4 heated at 1200 °C (a) and 1500 °C (b)

В дальнейшем процесс осаждения проводили при температуре 0 °С (ледяная баня), при которой растворимость  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  значительно уменьшается: при 25 °С растворимость составила 2,25 г на 100 г растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ), а при 0 °С – 0,41 г [9]. Однако только при использовании для синтеза аммиачного прекурсора исходных реагентов в мольном соотношении по оксидам  $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$  при прогреве 1200 °С формируется в основном фаза  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (PDF#740794 (моноклинная)) с примесью  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (PDF#090044), а при прогреве 1500 °С (рис. 3, образец 3) – беспримесная фаза  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . Установлено, что при осаждении аммиаком независимо от соотношения исходных реагентов оптимальным уровнем рН является интервал 9,5–10,0, при рН 8,0–8,5  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  не осаждается полностью [10].

При использовании в качестве осадителя бикарбоната аммония ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) и исходных реагентов в мольном соотношении по оксидам  $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$  прекурсор преимущественно состоит из смеси  $\text{SrCO}_3$  (произведение растворимости составило  $1,1 \cdot 10^{-10}$ ) и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (произведение растворимости составило  $1 \cdot 10^{-32}$ ) [9]. В процессе его прогрева при 1200 и 1500 °С формируются две фазы:  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (моноклинная) и  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (кубическая) (рис. 3, образец 1).

На рис. 4 представлены СЭМ-снимки исследуемых образцов, полученных при температурной обработке 1500 °С. На фотографиях видно, что все образцы состоят из крупных агломератов произвольной формы, размеры которых лежат в пределах от нескольких микрометров до 40 мкм, однако наблюдается тенденция увеличения размеров при твердофазном синтезе.

На рис. 5 представлены СЛ синтезированных образцов алюминатов стронция, активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , в зависимости от температуры прогрева. Анализ СЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 270$  нм) показал, что их характер существенно зависит от метода синтеза, типа прекурсора и температуры. Так, в СЛ образца 3, полученного из аммиачного прекурсора, прогретого при 1200 и 1500 °С, присутствуют две полосы излучения с максимумами при 336 (393) нм и 518 нм соответственно, первая из которых относится к переходам ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из метастабильного состояния с электронной конфигурацией  $4f^05d^1$  в состояния  ${}^2F_{7/2}$  и  ${}^2F_{5/2}$  основного терма, а вторая соответствует люминесценции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  с переходом  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  [6].

Отметим, что после прогрева при 1500 °С интенсивность указанных полос значительно возрастает (приблизительно в 3,5 раза). Наблюдаемый сдвиг максимума излучения, характерного для иона  $\text{Ce}^{3+}$ , с 336 до 393 нм при нагреве образца при 1500 °С можно связать с изменением кристаллографического окружения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  вследствие изменения кристалличности матрицы. При использовании карбонатного прекурсора СЛ образцов, прогретых при 1200 и 1500 °С, существенно отличаются от СЛ образцов, полученных из аммиачного прекурсора. Карбонатные образцы характеризуются, во-первых, более низкой интенсивностью люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  независимо от температуры прогрева, во-вторых, отсутствием полосы излучения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (518 нм), т. е.  $\text{Mn}^{2+}$  не вошел в решетку матрицы-хозяина, предположительно, из-за его окисления до  $\text{Mn}^{4+}$ .

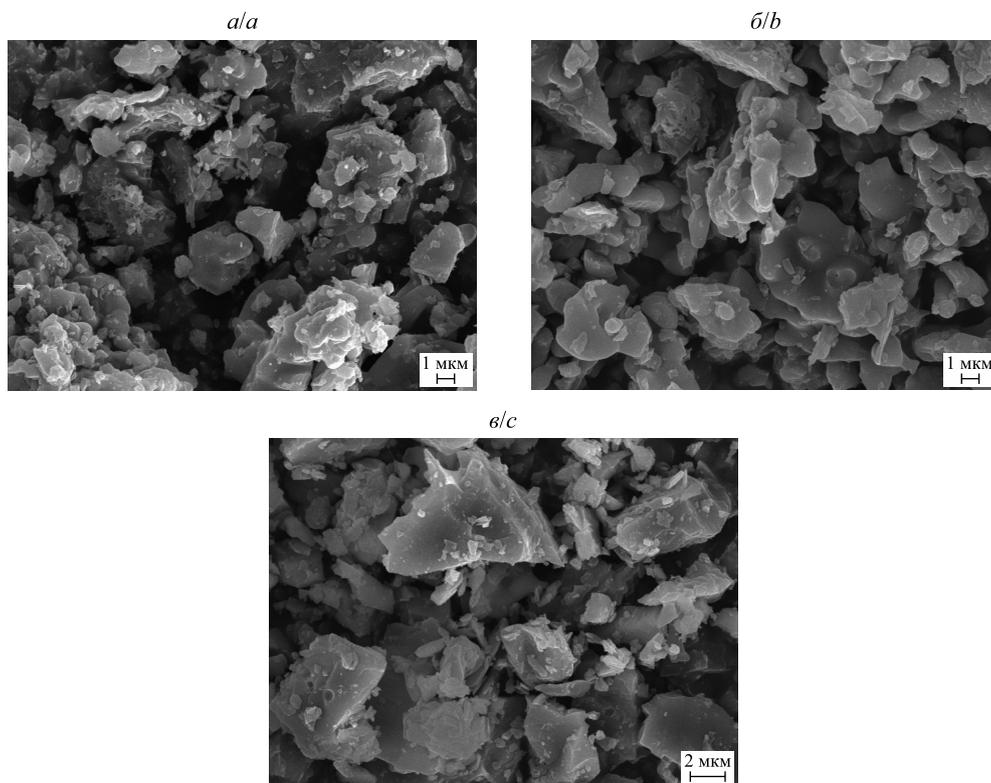


Рис. 4. СЭМ-снимки образцов, полученных осаждением аммиаком (а), осаждением бикарбонатом аммония (б), твердофазным синтезом (в) и прогретых при 1500 °С в течение 2 ч

Fig. 4. SEM-image for samples obtained by precipitation with ammonia (a), precipitation with ammonium bicarbonate (b), solid-phase synthesis (c) and heated at 1500 °C for 2 h

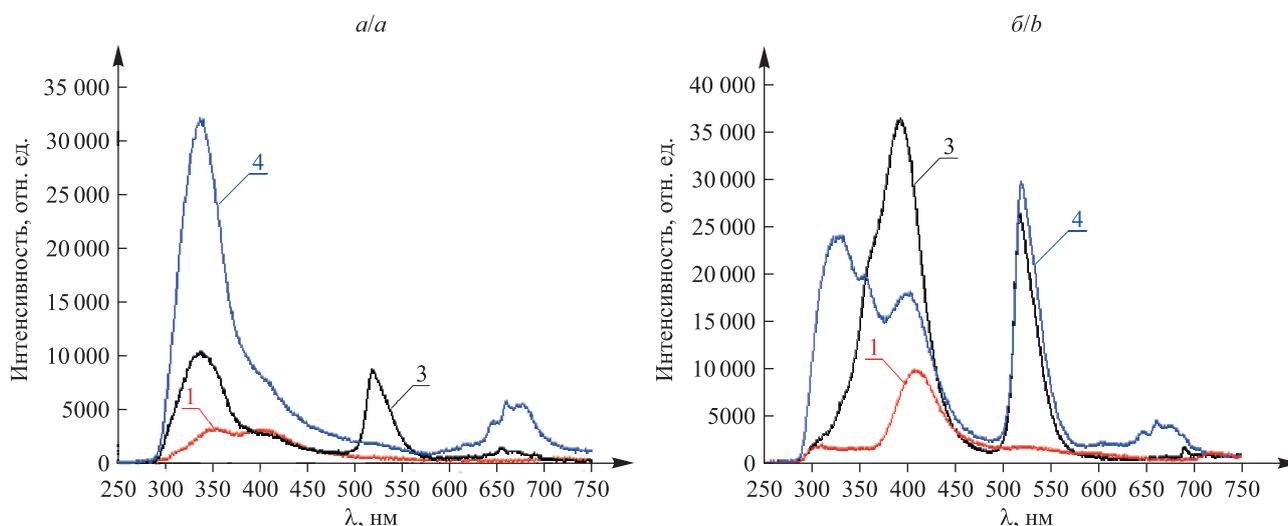


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов 1, 3, 4, прогретых при 1200 °С (а) и 1500 °С (б),  $\lambda_{\text{возб}} = 270$  нм

Fig. 5. Luminescence spectra of samples 1, 3, 4 heated at 1200 °C (a) and 1500 °C (b),  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  nm

Спектр люминесценции твердофазного образца существенно зависит от температуры и заметно отличается от СЛ образцов, полученных осаждением. Так, при прогреве 1200 °С в его СЛ наблюдаются узкая интенсивная полоса излучения с  $\lambda_{\text{макс}} = 336$  нм, характерная для ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , и малоинтенсивная полоса с двухпиковой структурой с максимумами при 656 и 669 нм, соответствующими переходам  ${}^2T_1 \rightarrow {}^4A_2$  и  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  ионов  $\text{Mn}^{4+}$  [11]. Полоса излучения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  с  $\lambda_{\text{макс}} = 518$  нм при этом отсутствует, так же как и в случае с бикарбонатным образцом. При прогреве 1500 °С спектр люминесценции характеризуется широкой полосой излучения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  с тремя максимумами (328; 355; 398 нм), появлением полосы

излучения ионов  $Mn^{2+}$  с максимумом 517 нм и сохранением малоинтенсивной двухпиковой полосы излучения ионов  $Mn^{4+}$  (рис. 5, образец 4). Указанные изменения в СЛ твердофазного образца в зависимости от температуры прогрева обусловлены, по-видимому, изменением его фазового состава: при 1200 °С преобладает фаза  $Sr_3Al_2O_6$ , а при 1500 °С – фаза  $SrAl_2O_4$ .

Обращает на себя внимание тот факт, что в СЛ образца, полученного из аммиачного прекурсора, независимо от температуры прогрева (1200 и 1500 °С) наряду с полосой излучения иона  $Se^{3+}$  присутствует полоса излучения, характерная для иона  $Mn^{2+}$  (518 нм), и отсутствует полоса излучения для  $Mn^{4+}$ . Это указывает на полное вхождение ионов  $Mn^{2+}$  в решетку матрицы при соосаждении гидроксидов, что препятствует их окислению при прогреве в воздушной атмосфере. Для образца, полученного твердофазным синтезом, полоса излучения для  $Mn^{2+}$  отсутствует при 1200 °С и появляется только при 1500 °С, причем в СЛ твердофазного образца сохраняется полоса излучения, характерная для  $Mn^{4+}$  (668 нм) [11]. Как следует из литературы [6], при твердофазном синтезе, чтобы избежать окисления  $Mn^{2+}$ , используется прогрев образцов в инертной атмосфере с добавлением водорода. В случае с коллоидно-химическим синтезом, как показано в настоящей работе, при применении аммиака в качестве осадителя прогрев образцов в воздушной атмосфере не приводит к окислению ионов  $Mn^{2+}$ , что важно для практики.

Как показали рассчитанные диаграммы цветности (рис. 6), наблюдаемые различия в СЛ исследуемых образцов влияют на их цветовую гамму излучения, что подтверждает перспективность способа управления спектральными свойствами люминофоров за счет варьирования условий их синтеза.

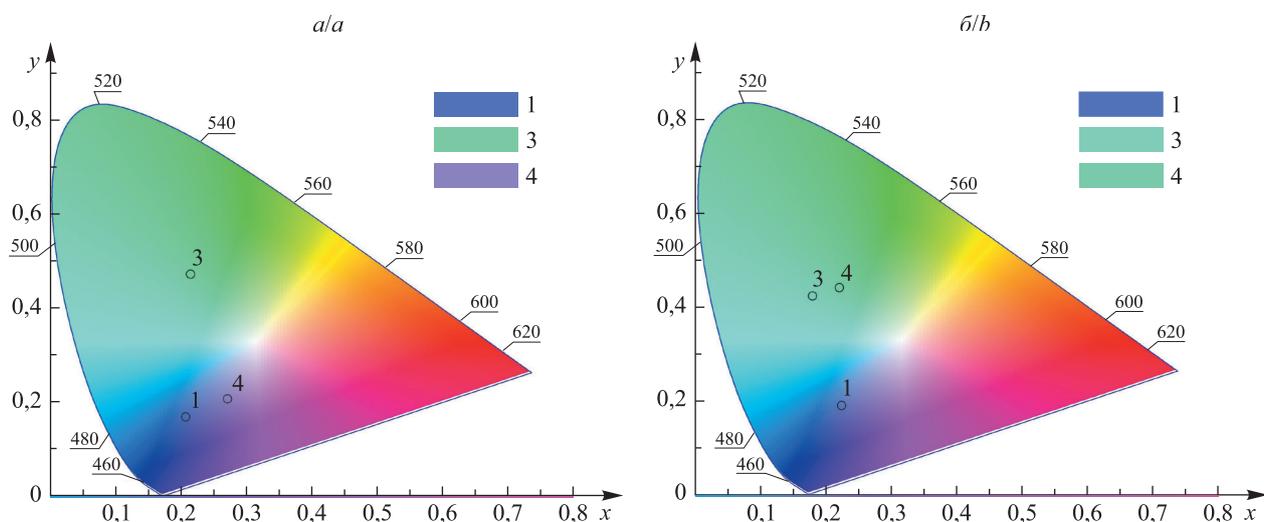


Рис. 6. Диаграмма цветности (цветовое пространство CIE-1931) образцов 1, 3, 4, прогретых при 1200 °С (а) и 1500 °С (б)

Fig. 6. Chromaticity diagram (CIE-1931 colour space) for samples 1, 3, 4 heated at 1200 °С (a) and 1500 °С (b)

## Заключение

Таким образом, установлено, что для получения беспримесной матрицы  $SrAl_2O_4$  из прекурсора, имеющего в своем составе совместно осажденные гидроксиды стронция и алюминия (осадитель  $NH_3 \cdot H_2O$ ), необходимы двукратный избыток солей стронция (по отношению к стехиометрии  $SrO : Al_2O_3$ ), температура осаждения 0 °С и pH осаждения 9,5–10,0. Полученные по указанной выше методике образцы  $SrAl_2O_4$ , активированные ионами  $Se^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ , при прогреве в воздушной атмосфере характеризуются зеленой люминесценцией из-за отсутствия окисления ионов  $Mn^{2+}$  в результате их полного вхождения в решетку матрицы уже на стадии соосаждения. Отметим также более низкую температуру зеленого свечения для таких образцов (1200 °С) по сравнению с твердофазными образцами (1500 °С), что имеет важное практическое значение.

## Библиографические ссылки

1. Li Y, Gecevicus M, Qiu J. Long persistent phosphors – from fundamentals to applications. *Chemical Society Reviews*. 2016; 45(8):2090–2136. DOI: 10.1039/C5CS00582E.
2. Xu J, Tanabe S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective. *Journal of Luminescence*. 2019;205:581–620. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.09.047.

3. Нурмухаметов РН, Волкова ЛВ, Кунавин НИ, Клименко ВГ. Применение люминесцентных материалов для дорожных знаков и разметок. *Известия МГТУ «МАМИ»*. 2007;1(2):199–203. DOI: 10.17816/2074-0530-69718.
4. Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, Murayama Y. A new long phosphorescent phosphor with high brightness,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ . *Journal of the Electrochemical Society*. 1996;143(8):2670–2678. DOI: 10.1149/1.1837067.
5. Botterman J, Smet PF. Persistent phosphor  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy in outdoor conditions: saved by the trap distribution. *Optics Express*. 2015;23(15):A868–A881. DOI: 10.1364/OE.23.00A868.
6. Xu X, Wang Y, Yu X, Li Y, Gong Y. Investigation of Ce – Mn energy transfer in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 2011;94(1):160–163. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04061.x.
7. Shevchenko GP, Varapay NV, Frolova OP, Vashchenko SV. Synthesis of phosphors based on strontium aluminates codoped with  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions. In: Vorobyova TN, Vasilevskaya EI, editors. *Book of abstracts of 9<sup>th</sup> International conference on chemistry and chemical education «Sviridov readings – 2021»; 2021 April 13–14; Minsk, Belarus = Тезисы докладов 9-й Международной конференции по химии и химическому образованию; 13–14 апреля 2021 г.; Минск, Беларусь*. Minsk: Belarusian State University; 2021. p. 38.
8. Лидин РА, Молочко ВА, Андреева ЛЛ. *Химические свойства неорганических веществ*. 2-е издание. Москва: Химия; 1997. 480 с.
9. Лурье ЮЮ. *Справочник по аналитической химии*. 5-е издание. Москва: Химия; 1979. 480 с.
10. Пролесковский ЮА, Свириденко ВГ, Зыкова ЕЛ. Природные рассолы: аналитические возможности выделения химических элементов. *Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины*. 2007;6(45):40–46.
11. Chen L, Zhang Y, Fayong L, Zhang W, Deng X, Xue S, et al. The red luminescence of  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ :  $\text{Mn}^{4+}$  enhanced by coupling with the  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  phase in the  $3\text{SrO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  system. *Physica Status Solidi A*. 2013;210(9):1791–1796. DOI: 10.1002/pssa.201329108.

## References

1. Li Y, Gecevicius M, Qiu J. Long persistent phosphors – from fundamentals to applications. *Chemical Society Reviews*. 2016;45(8):2090–2136. DOI: 10.1039/C5CS00582E.
2. Xu J, Tanabe S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective. *Journal of Luminescence*. 2019;205:581–620. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.09.047.
3. Nurmuhametov RN, Volkova LV, Kunavin NI, Klimenko VG. Application of luminescent materials for road signs and road markings. *Izvestiya MGTY «МАМИ»*. 2007;1(2):199–203. Russian. DOI: 10.17816/2074-0530-69718.
4. Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, Murayama Y. A new long phosphorescent phosphor with high brightness,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ . *Journal of the Electrochemical Society*. 1996;143(8):2670–2678. DOI: 10.1149/1.1837067.
5. Botterman J, Smet PF. Persistent phosphor  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy in outdoor conditions: saved by the trap distribution. *Optics Express*. 2015;23(15):A868–A881. DOI: 10.1364/OE.23.00A868.
6. Xu X, Wang Y, Yu X, Li Y, Gong Y. Investigation of Ce – Mn energy transfer in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 2011;94(1):160–163. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04061.x.
7. Shevchenko GP, Varapay NV, Frolova OP, Vashchenko SV. Synthesis of phosphors based on strontium aluminates codoped with  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions. In: Vorobyova TN, Vasilevskaya EI, editors. *Book of abstracts of 9<sup>th</sup> International conference on chemistry and chemical education «Sviridov readings – 2021»; 2021 April 13–14; Minsk, Belarus*. Minsk: Belarusian State University; 2021. p. 38.
8. Lidin RA, Molochko VA, Andreeva LL. *Химические свойства неорганических веществ* [Chemical properties of inorganic substances]. 2<sup>nd</sup> edition. Moscow: Khimiya; 1997. 480 p. Russian.
9. Лурье ЮЮ. *Справочник по аналитической химии* [Handbook of analytical chemistry]. 5<sup>th</sup> edition. Moscow: Khimiya; 1979. 480 p. Russian.
10. Proleskovskii YuA, Sviridenko VG, Zykova EL. [Natural brines: analytical capabilities for isolating chemical elements]. *Izvestiya Gomel'skogo gosudarstvennogo universiteta imeni F. Skoriny*. 2007;6(45):40–46. Russian.
11. Chen L, Zhang Y, Fayong L, Zhang W, Deng X, Xue S, et al. The red luminescence of  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ :  $\text{Mn}^{4+}$  enhanced by coupling with the  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  phase in the  $3\text{SrO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  system. *Physica Status Solidi A*. 2013;210(9):1791–1796. DOI: 10.1002/pssa.201329108.

Получена 10.11.2023 / исправлена 07.12.2023 / принята 07.12.2023.  
Received 10.11.2023 / revised 07.12.2023 / accepted 07.12.2023.

УДК 669.058.7

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕДЬ – ОЛОВО КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

М. Г. ГАЛУЗА<sup>1), 2)</sup>, Т. Н. ВОРОБЬЕВА<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

Предложен этиленгликолевый электролит для осаждения на стальные электроды с никелевым подслоем покрытий Cu – Sn, содержащих 70 мас. % меди и включающих кристаллические фазы меди, олова и интерметаллида Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, твердого раствора электронного типа на базе соединения Cu<sub>5</sub>Sn, а также оксиды меди(II) и олова(IV) в следовых количествах. Определены изменения элементного и фазового состава покрытий в результате их прогрева при 250 и 400 °С и выщелачивания в 7,5 моль/дм<sup>3</sup> растворе NaOH. Показано, что прогретые при 400 °С покрытия в процессе электролитического выделения как водорода, так и кислорода при щелочном электролизе воды обладают электрокаталитической активностью, превышающей активность используемого никелевого подслоя. Эти покрытия характеризуются коррозионной устойчивостью в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе KOH, которая, судя по токам коррозии, превосходит устойчивость к коррозии электрода из никелированной стали.

**Ключевые слова:** электроосаждение; сплав Cu – Sn; покрытия Cu – Sn; щелочной электролиз воды; электрокатализ; электроды.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант № 789/41).

## ELECTRODEPOSITED COPPER – TIN COATINGS AS CATALYSTS FOR ELECTROLYSIS OF WATER IN ALKALINE SOLUTIONS

M. G. GALUZA<sup>a, b</sup>, T. N. VOROBYOVA<sup>a, b</sup><sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus<sup>b</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus  
Corresponding author: M. G. Galuza (haluzamg@gmail.com)

Ethylene glycol electrolyte is proposed for Cu – Sn coatings deposition on steel electrodes with nickel sublayer. The coatings contain 70 wt. % of copper and include crystalline phases of copper, tin, intermetallic Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, electronic type

### Образец цитирования:

Галуза МГ, Воробьева ТН. Электроосажденные покрытия медь – олово как катализаторы при электролизе воды в щелочных растворах. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;1:23–32.  
EDN: NKDHSY

### For citation:

Galuza MG, Vorobyova TN. Electrodeposited copper – tin coatings as catalysts for electrolysis of water in alkaline solutions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024; 1:23–32. Russian.  
EDN: NKDHSY

### Авторы:

**Мария Геннадьевна Галуза** – младший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок<sup>1)</sup>, аспирант кафедры неорганической химии химического факультета<sup>2)</sup>. Научный руководитель – Т. Н. Воробьева.

**Татьяна Николаевна Воробьева** – доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок<sup>1)</sup>, профессор кафедры неорганической химии химического факультета<sup>2)</sup>.

### Authors:

**Maryia G. Galuza**, junior researcher at the laboratory of thin films chemistry<sup>a</sup> and postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry<sup>b</sup>.  
haluzamg@gmail.com

**Tatsiana N. Vorobyova**, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory of thin films chemistry<sup>a</sup> and professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry<sup>b</sup>.  
vorobyovatn@gmail.com

solid solution based on  $\text{Cu}_5\text{Sn}$  compound, and also copper(II) and tin(IV) oxides in trace quantities. Changes in the elemental and phase composition of the coatings were determined as a result of their heating at 250 and 400 °C and leaching in  $7.5 \text{ mol/dm}^3$  NaOH solution. It has been shown that coatings heated at 400 °C exhibit electrocatalytic activity in the process of electrolytic evolution of both hydrogen and oxygen during alkaline electrolysis of water, which exceeds the activity of nickel sublayer used. These same coatings are characterised by corrosion resistance in  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  KOH solution, which, judging by the corrosion currents, exceeds the corrosion resistance of the nickel-plated steel electrode.

**Keywords:** electrodeposition; Cu – Sn alloy; Cu – Sn coatings; alkaline water electrolysis; electrocatalysis; electrodes.

**Acknowledgements.** The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (grant No. 789/41).

## Введение

Устойчивое развитие цивилизации требует применения альтернативных возобновляемых источников энергии, для чего крайне важны достижения в области водородной энергетики. Щелочной электролиз воды – относительно простой и дешевый способ получения водорода и кислорода высокой степени чистоты. Получаемый таким способом водород широко используется в пищевой промышленности (гидрогенизация жиров) и в электронной промышленности (создание восстановительной атмосферы). Кислород, образующийся одновременно с водородом при электролизе растворов щелочей, востребован в машиностроении (резка и сварка), химической промышленности (получение ряда соединений), медицине (дыхательные аппараты) и т. д. [1]. Широкомасштабное производство водорода и кислорода электролизом воды требует снижения энергопотребления и повышения срока службы и надежности используемых электродов. Для этого стремятся увеличить электрокаталитическую активность катодов и анодов, а также их устойчивость в используемых электролитах [2].

Наиболее распространенным и достаточно дешевым материалом электродов для щелочного электролиза воды являются углеродистые нержавеющие стали, однако в отсутствие защитных покрытий они подвергаются сильной коррозии в щелочной среде. Для увеличения электрокаталитической активности и защиты от окисления на электроды наносят проводящие покрытия со следующими характеристиками: высокой удельной поверхностью, низким перенапряжением выделения водорода на катоде и кислорода на аноде, высокими защитной способностью и коррозионной устойчивостью в щелочном растворе. В целях повышения электрокаталитической активности катодов и защиты от окисления анодов традиционно используют никелевые покрытия. При изготовлении катодов стремятся увеличить удельную поверхность покрытий (например, никель Ренея [3]) и уменьшить перенапряжение выделения водорода. Последнее возможно при осаждении сплавов никеля с вольфрамом, молибденом, фосфором и др. [4–6]. По сравнению с никелем эти сплавы характеризуются более высокой коррозионной устойчивостью, что обусловлено не только их химическим и фазовым составом, но и более мелкозернистой и плотноупакованной структурой [7; 8], однако они не обеспечивают высокой активности анодов в процессе выделения кислорода. Кроме того, стоимость покрытий на основе никеля и его сплавов намного выше, чем стоимость покрытий на основе сплавов меди.

Информация о применении покрытий из оловянистой бронзы при щелочном электролизе воды в литературе отсутствует. Известно об использовании покрытий на основе сплавов меди с оловом для электровосстановления углекислого газа, ухудшающего экологическое состояние Земли [9–11]. Также сплавы Cu – Sn применяются для литий-ионных батарей [12].

Имеются отрывочные сведения об использовании медьбогатенных латунных покрытий с развитой пористой поверхностью, создаваемой за счет выщелачивания цинка [13], остаток которого может снижать перенапряжение выделения водорода. В работах [8; 14] приводятся данные о применении покрытий Ni – Cu и Ni – Sn в процессе выделения водорода из щелочных растворов. Электрокаталитическую активность анодов в процессе выделения кислорода увеличивают за счет изготовления сплавов никеля с железом, кобальтом или композитов на основе смешанных оксидов металлов [15; 16]. В связи с этим использование покрытий из бронзы также может оказаться перспективным для щелочного электролиза воды, поскольку в электрохимически осажденном сплаве Cu – Sn нередко обнаруживается примесь оксидов меди и олова. Кроме того, олово, как и цинк, можно частично выщелачивать, в результате чего создается более развитая поверхность.

Цель настоящего исследования заключается в разработке электролита, в установлении условий электрохимического осаждения, термической обработки и выщелачивания сплава меди с оловом, в изучении состава и структуры покрытий стали, их электрокаталитической активности в процессах выделения водорода и кислорода при электролизе воды и коррозионной устойчивости в используемых для этого щелочных растворах.

## Материалы и методы исследования

Электрохимическое осаждение сплава Cu – Sn проводили из этиленгликолевого раствора, разработанного на основе известного электролита [17] и содержащего 0,09–0,15 моль/дм<sup>3</sup> CuCl<sub>2</sub>, 0,05 моль/дм<sup>3</sup> SnCl<sub>4</sub>, 0,09 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>EDTA, 0,6 моль/дм<sup>3</sup> HCl, при комнатной температуре и плотности тока 2 мА/см<sup>2</sup> в течение 215–240 мин с использованием медных анодов. Сплав получали на стальных пластинах марки 08-КП (ГОСТ 1050-2013) с подслоем никеля, гальванически осажденным из раствора (рН 5,0–5,5), содержащего 0,43 моль/дм<sup>3</sup> NiSO<sub>4</sub>, 0,28 моль/дм<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl, 0,24 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, при температуре (50 ± 2) °С (ГОСТ 9.305-84), плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>, интенсивном перемешивании раствора на магнитной мешалке в течение 1 ч. При этих условиях были получены никелевые покрытия толщиной (11,2 ± 0,3) мкм с выходом по току (ВТ) 84 %.

Перед осаждением стальные подложки обрабатывали механически (зачищали наждачной губкой), затем обезжиривали в щелочно-фосфатном растворе с добавкой поверхностно-активного вещества, содержащего 30 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 10H<sub>2</sub>O, 30 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O, 2 г/дм<sup>3</sup> ОС-20, при температуре 50–60 °С в течение 15 мин. После обезжиривания пластины тщательно промывали в горячей водопроводной и дистиллированной воде. Затем проводили травление в солянокислом растворе, содержащем 2,3 моль/дм<sup>3</sup> HCl, 0,14 моль/дм<sup>3</sup> уротропина, при 40–50 °С в течение 15 мин, потом снова тщательно промывали проточной и дистиллированной водой. Обезжиренные и протравленные подложки сушили между листами фильтровальной бумаги и погружали сухими в электролит под током.

Полученные покрытия из оловянистой бронзы прогревали в токе аргона в течение 2 ч при температурах 250 и 400 °С. Затем непрогретые и прогретые покрытия обрабатывали в 7,5 моль/дм<sup>3</sup> растворе NaOH (выщелачивали) при комнатной температуре. Экспериментально установлено, что как прогретые, так и непрогретые покрытия необходимо выщелачивать в течение 14 ч для проявления покрытиями наиболее высокой электрокаталитической активности и коррозионной устойчивости в растворе щелочи.

Массу осажденного сплава Cu – Sn, толщину и скорость роста покрытий, плотность сплава, ВТ определяли по методикам, описанным в работах [17; 18].

Морфологию поверхности образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Для фазового анализа применяли рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0 (АО «Инновационный центр “Буревестник”», Россия). Съемку рентгенограмм проводили с использованием излучения CoK<sub>α</sub> (λ = 1,788 96 Å) со скоростью 0,1 град/мин. Линии на рентгенограммах идентифицировали по данным картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Методом вольтамперометрии исследовали коррозию, катодную и анодную поляризацию стальных электродов без покрытия, с никелевым покрытием и полученными покрытиями Cu – Sn в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе КОН. Анализ проводили с помощью потенциостата – гальваностата Autolab PGSTAT204 (*Metrohm*, Нидерланды) и программного обеспечения *Nova* (версия 2.1). Кривые катодной и анодной поляризации электродов записывали в электрохимическом окне (от потенциала погружения до –1,5 и 1,5 В соответственно) со скоростью 20 мВ/с. Для оценки электрокаталитической активности катодов или анодов в процессах выделения водорода или кислорода сопоставляли значения потенциалов ( $E_{j=10}$ ), при которых плотность соответствующих токов ( $j$ ) достигала 10 мА/см<sup>2</sup>, как рекомендуется в работе [2], и по максимальной плотности ( $j_{\max}$ ) катодного или анодного тока, достигаемой при потенциалах –1,5 либо 1,5 В соответственно, определяли наклон поляризационных кривых.

Для изучения коррозионной устойчивости электродов с покрытиями на основе сплава Cu – Sn строили коррозионные диаграммы в полулогарифмических координатах и определяли потенциалы и токи коррозии в точке пересечения касательных к линейным участкам ветвей коррозионных диаграмм. Кривые катодной и анодной поляризации рабочих электродов записывали начиная от стационарного потенциала со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Потенциал разомкнутой цепи образцов регистрировали после их нахождения в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе КОН в течение 10 мин.

## Результаты и их обсуждение

**Характеристика исходных покрытий.** Методом электрохимического осаждения из неводного этиленгликолевого раствора на подложки из никелированной стали при плотности тока 2 мА/см<sup>2</sup> получены качественные покрытия Cu – Sn со скоростью (3,0 ± 0,3) мкм/ч и ВТ (70 ± 5) %. Экспериментально подобранная и подходящая для поставленной цели толщина покрытий составляла ~10 мкм. Такие покрытия до прогрева и выщелачивания содержат (70 ± 5) мас. % меди и (30 ± 5) мас. % олова.

По данным рентгенофазового анализа, электроосажденные покрытия оловянистой бронзы толщиной около 10 мкм включают кристаллические фазы меди, интерметаллического соединения Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, никеля, железа, β-(Cu, Sn) (твердый раствор электронного типа на базе соединения Cu<sub>5</sub>Sn), олова, а также следовые количества оксидов меди CuO и олова SnO<sub>2</sub> (рис. 1). Фазы никеля и железа присутствуют в материале подложки (никелированной стали), а наличие оксидов меди и олова, скорее всего, связано с их образованием при хранении или с незначительным окислением покрытий в ходе осаждения растворенным кислородом.

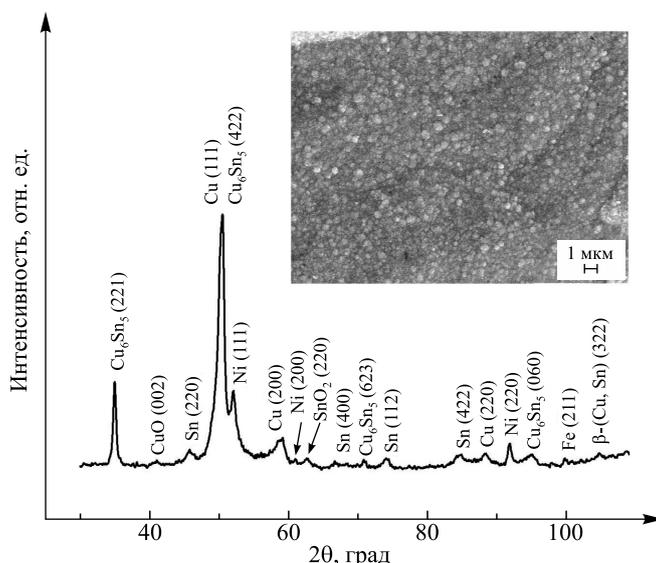


Рис. 1. Фазовый состав и морфология поверхности исходных покрытий на основе сплава Cu – Sn, содержащих 70 мас. % меди

Fig. 1. Phase composition and surface morphology of initial coatings with a Cu – Sn alloy, containing 70 wt. % copper

Получаемые покрытия имеют декоративный внешний вид (равномерные розовато-золотистые полуматовые) и состоят из плотноупакованных мелких зерен округлой формы с размерами в пределах 50–1000 нм (в основном около 300 нм) (см. рис. 1).

**Термическая обработка покрытий.** После прогрева в течение 2 ч при температуре 250 °С в атмосфере аргона элементный состав покрытий практически не изменяется, а рост температуры термообработки до 400 °С приводит к увеличению доли меди до 80 мас. % (по-видимому, в результате испарения олова). Окраска покрытий, прогретых при 250 °С, почти не изменяется, появляются лишь зеленовато-фиолетовые следы оксидной пленки, в то время как золотистые полуматовые покрытия, прогретые при 400 °С, становятся темно-серыми. Скорее всего, это связано с изменением не только элементного, но и фазового состава, а также морфологии поверхности покрытий.

Действительно выявлено, что прогрев образцов при 250 °С приводит к появлению новых фаз –  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$  и  $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ , количество и интенсивность рефлексов фаз  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\beta\text{-(Cu, Sn)}$ , оксидов меди  $\text{CuO}$  и олова  $\text{SnO}_2$  увеличиваются (рис. 2, а).

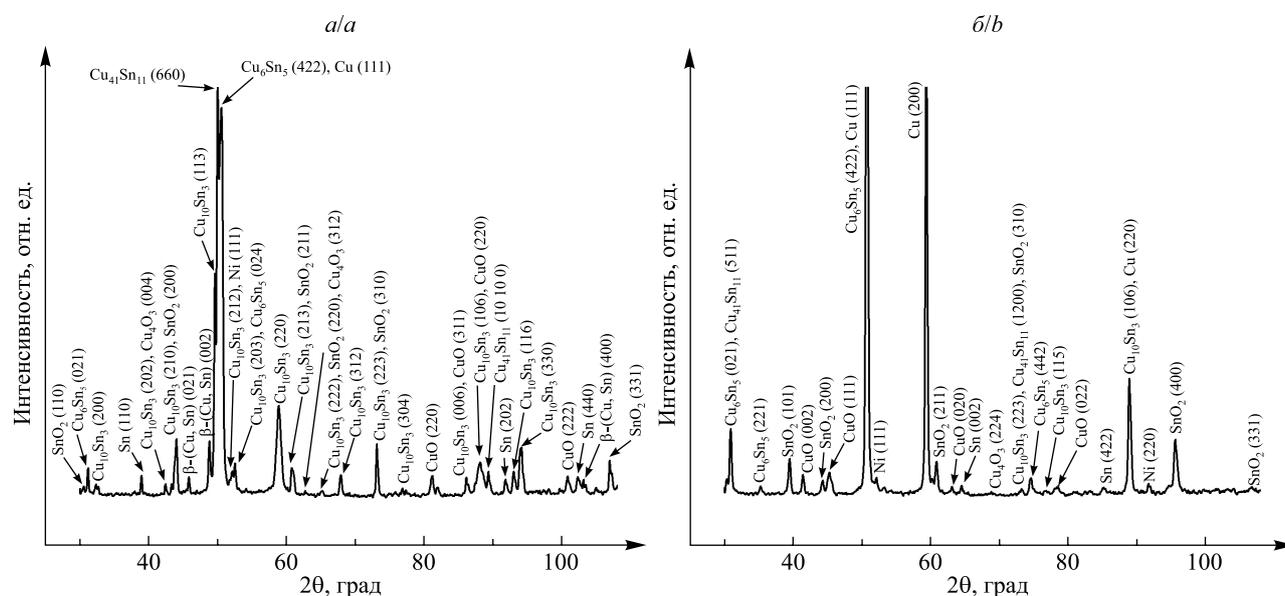


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий Cu – Sn, прогретых при температуре 250 °С (а) и 400 °С (б) в течение 2 ч. Содержание меди: а – 70 мас. %, б – 80 мас. %

Fig. 2. X-ray patterns of Cu – Sn coatings heated at temperature of 250 °С (а) and 400 °С (б) for 2 h. Copper content: а – 70 wt. %, б – 80 wt. %

Данные рентгенофазового анализа, представленные на рис. 2, б, показывают, что при повышении температуры прогрева от 250 до 400 °С новые фазы не образуются (однако появляются следовые количества оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), а интенсивность и количество рефлексов интерметаллических соединений, твердых растворов и оксидов возрастают.

Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) свидетельствуют, что при прогреве происходит изменение формы частиц: округлая форма частиц трансформируется в многоугольную, проявляется их кристаллическая огранка (рис. 3). Такое превращение становится заметнее при повышении температуры от 250 до 400 °С. Предельные размеры частиц при этом не изменяются, а средние размеры возрастают в 2 раза при прогреве до 400 °С.

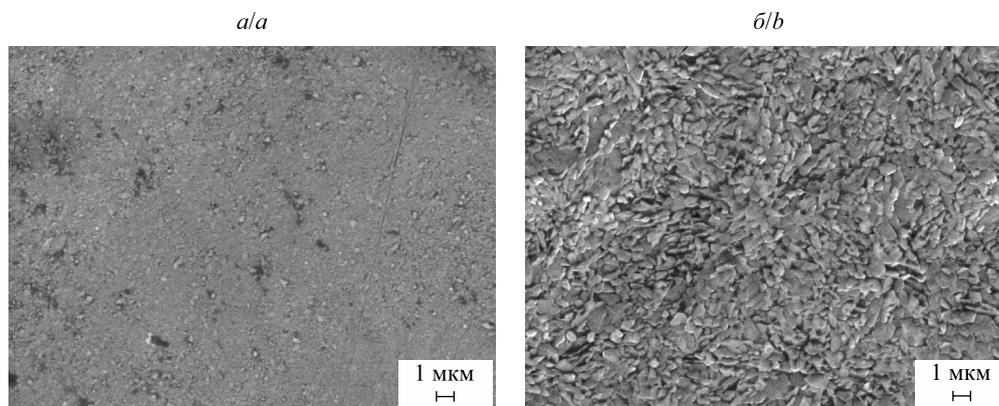


Рис. 3. Микроструктура покрытий Cu – Sn, прогретых при температуре 250 °С (а) и 400 °С (б) в течение 2 ч.  
Содержание меди: а – 70 мас. %, б – 80 мас. %

Fig. 3. Microstructure of Cu – Sn coatings heated at temperature 250 °С (а) and 400 °С (б) for 2 h.  
Copper content: а – 70 wt. %, б – 80 wt. %

**Выщелачивание исходных и прогретых покрытий.** Для установления оптимальных условий выщелачивания покрытия выдерживали в 7,5 моль/дм<sup>3</sup> растворе NaOH в течение 24 сут при комнатной температуре.

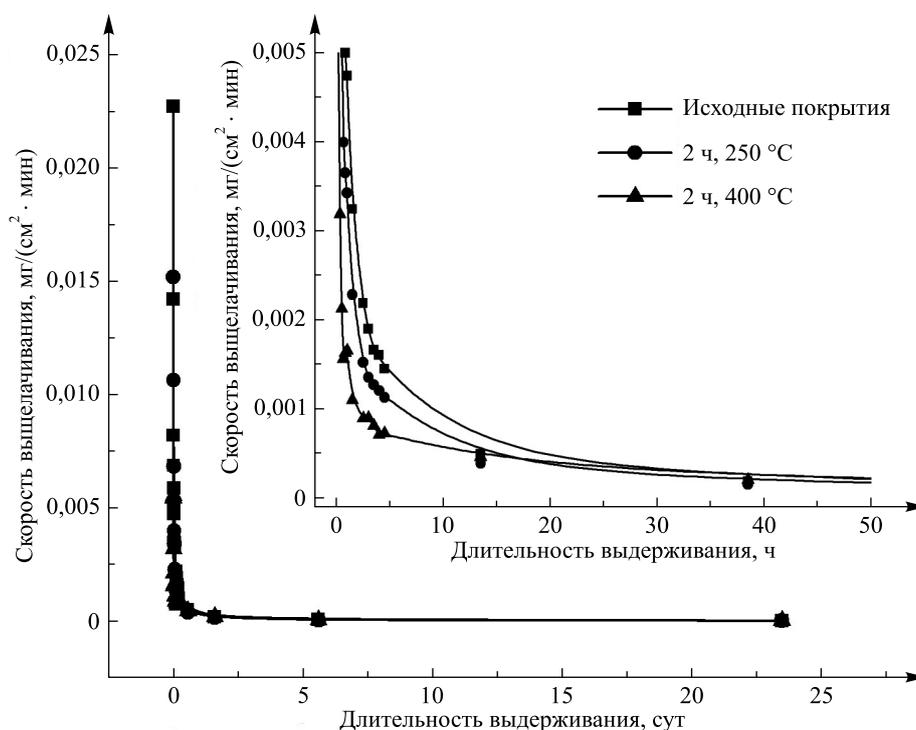


Рис. 4. Зависимость скорости выщелачивания покрытий от длительности выдерживания в 7,5 моль/дм<sup>3</sup> растворе NaOH при комнатной температуре до и после прогрева при 250 и 400 °С

Fig. 4. Dependence of the rate of coatings leaching on the duration of their treatment in 7.5 mol/dm<sup>3</sup> NaOH solution at a room temperature before and after heating at 250 and 400 °С

Данные об убыли массы исходных и прогретых покрытий в процессе щелочной обработки за единицу времени, отнесенные к единице площади поверхности, свидетельствуют, что после 14 ч выщелачивания скорость выщелачивания изменяется незначительно независимо от термообработки. За это время уносится около 5 % массы покрытия. Дальнейшее увеличение длительности выдерживания в 7,5 моль/дм<sup>3</sup> растворе КОН до 24 сут приводит к дополнительному уменьшению массы покрытия всего лишь на 2 %. Несмотря на то что после 14 ч выщелачивания масса покрытия, хотя и незначительно, продолжает убывать, этого времени достаточно для проявления покрытиями наиболее высокой электрокаталитической активности и коррозионной устойчивости в растворе щелочи.

Установлено, что в ходе выщелачивания доля меди в прогретых покрытиях не изменяется, а в исходных покрытиях уменьшается примерно на 10 мас. % и составляет около 60 мас. %. Вероятнее всего, это связано с частичным растворением либо меди, либо интерметаллида Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, либо твердого раствора β-(Cu, Sn). Фазовый состав исходных покрытий после выщелачивания изменяется незначительно: увеличивается интенсивность рефлексов меди, олова и интерметаллида Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, возрастает количество рефлексов оксидов меди CuO и олова SnO<sub>2</sub>, а также появляются малоинтенсивные рефлексы фазы смешанного оксида меди Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (рис. 5, а).

Исследование методом СЭМ показало, что в результате выщелачивания размеры наблюдаемых частиц уменьшаются почти в 2 раза, появляются поры размером в основном до 100 нм и в количестве до нескольких пор на 1 мкм<sup>2</sup>. В прогретых покрытиях после выщелачивания обнаружены контрастные агломераты сферической формы, которые можно отнести к оксидам металлов.

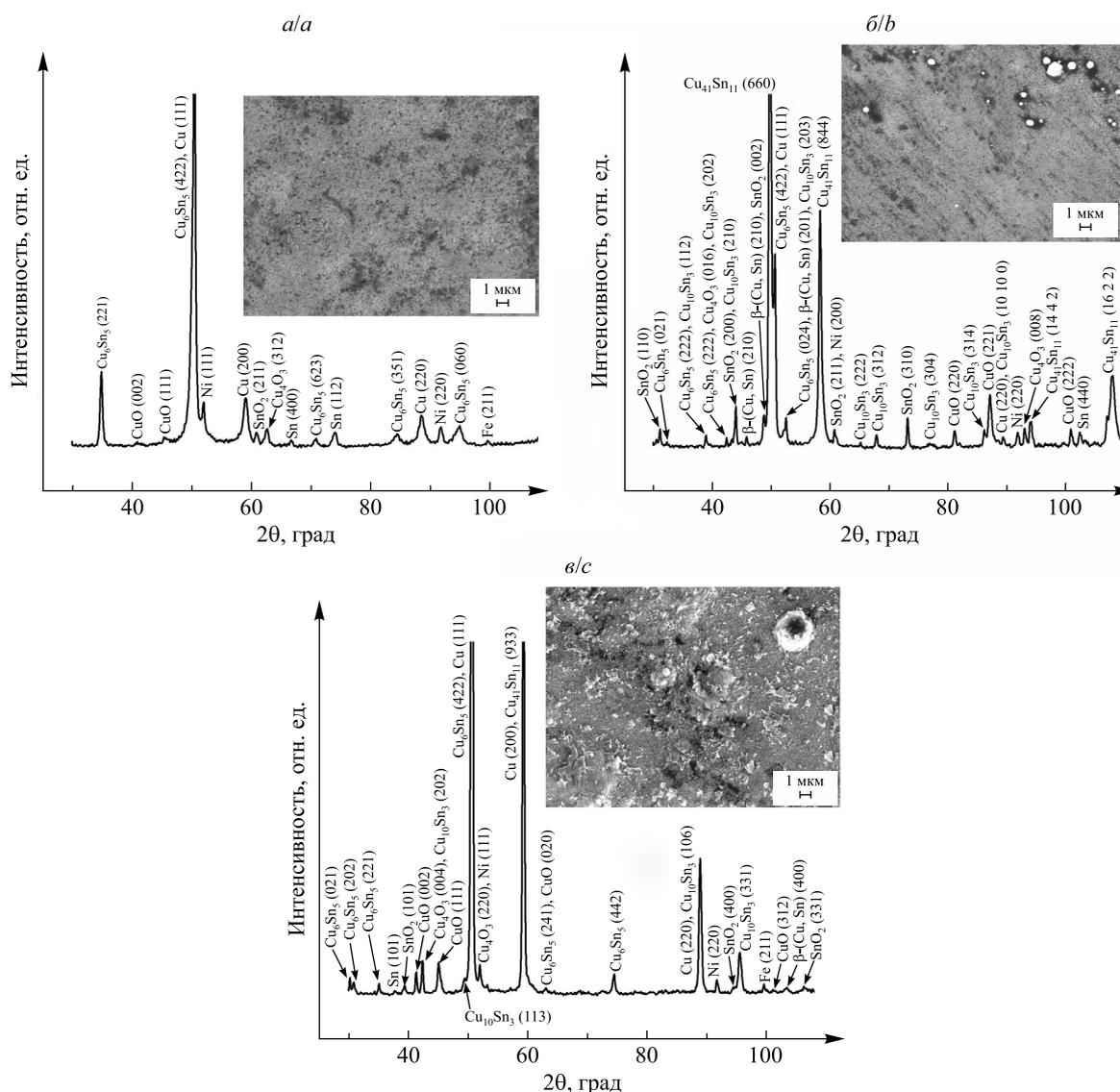


Рис. 5. Фазовый состав и микроструктура выщелоченных покрытий Cu – Sn: а – исходное покрытие, б – покрытие, прогретое при 250 °С в течение 2 ч, в – покрытие, прогретое при 400 °С в течение 2 ч

Fig. 5. Phase composition and microstructure of leached Cu – Sn coatings: а – initial coating, б – coating heated at 250 °C for 2 h, в – coating heated at 400 °C for 2 h

**Электрокаталитическая активность покрытий Cu – Sn в процессах выделения водорода и кислорода при щелочном электролизе воды.** Результаты анализа катодной и анодной поляризации исследуемых электродов с покрытиями Cu – Sn, электродов без покрытия и электродов с никелевым покрытием в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе КОН приведены в таблице. Потенциал начала выделения водорода ( $E_{H_2}$ ) на электродах без покрытия, электродах с никелевым покрытием или покрытиями Cu – Sn до и после прогрева находится в пределах от –1,10 до –0,70 В. Для электродов с покрытием Cu – Sn, прогретым при 400 °С, выделение водорода начинается при наименее отрицательном потенциале (–0,70 В).

Минимальные затраты электроэнергии для достижения плотности тока выделения водорода 10 мА/см<sup>2</sup> характерны для электродов с покрытиями Cu – Sn, прогретыми при 400 °С до и после выщелачивания ( $E_{j=10}$  равен –0,82 и –0,94 В соответственно). При этом максимальная плотность катодного тока выделения водорода на этих же электродах составляет 50 и 66 мА/см<sup>2</sup>, что в 1,3–1,7 раза больше максимальной плотности катодного тока выделения водорода на электроде с никелевым покрытием и в 23–30 раз выше максимальной плотности катодного тока выделения водорода на электродах с исходными покрытиями Cu – Sn. Стоит отметить, что при испытании исходных покрытий Cu – Sn выделение водорода не достигает плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>, т. е. каталитическая активность этого образца в реакции выделения водорода отсутствует. Прогрев покрытий во всех случаях вызывает резкое увеличение максимальной плотности тока. Выщелачивание по-разному влияет на выделение водорода: интенсифицирует его при более высокотемпературном прогреве, но подавляет в отсутствие прогрева или в случае прогрева образцов при 250 °С.

Потенциал начала выделения кислорода ( $E_{O_2}$ ) на всех испытанных электродах до и после прогрева имеет близкие значения (от 0,62 до 0,71 В). Наименьший потенциал выделения кислорода при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> характерен для электродов с выщелоченными покрытиями Cu – Sn до и после их прогрева и равен (0,88 ± 0,01) В. Однако максимальная плотность анодного тока достигнута именно для прогретых при 250 или 400 °С, а затем выщелоченных покрытий. Она составляет 108–114 мА/см<sup>2</sup>, что более чем в 3 раза выше максимальной плотности анодного тока, достигнутой для исходных покрытий Cu – Sn, и в 2 раза больше максимальной плотности анодного тока, достигнутой для электродов с никелевыми покрытиями.

#### Катодная и анодная поляризация

#### Cathodic and anodic polarisation

| Покрытие стального электрода                           | Катодная поляризация   |                         |  | Анодная поляризация    |                         |  |
|--|------------------------|-------------------------|--|------------------------|-------------------------|--|
|  | $E_{H_2} \pm 0,05$ , В | $E_{j=10} \pm 0,03$ , В | $j_{max} \pm 0,3$ , мА/см <sup>2</sup> | $E_{O_2} \pm 0,04$ , В | $E_{j=10} \pm 0,03$ , В | $j_{max} \pm 0,5$ , мА/см <sup>2</sup> |
| Без покрытия   | –1,10                  | –1,47                   | –13,0                                  | 0,63                   | 0,84                    | 30,8                                   |
| Никелевое покрытие                                     | –1,00                  | –1,26                   | –40,0                                  | 0,62                   | 0,89                    | 50,0                                   |
| Покрытие Cu – Sn:<br>исходное                          | –0,90                  | –                       | –2,2                                   | 0,62                   | 1,00                    | 30,3                                   |
| прогретое при 250 °С<br>в течение 2 ч                  | –0,90                  | –0,97                   | –41,7                                  | 0,62                   | 0,94                    | 50,0                                   |
| прогретое при 400 °С<br>в течение 2 ч                  | –0,70                  | –0,82                   | –50,0                                  | 0,71                   | 1,11                    | 36,5                                   |
| исходное<br>выщелоченное                               | –0,80                  | –                       | –1,1                                   | 0,64                   | 0,88                    | 40,0                                   |
| прогретое при 250 °С<br>в течение 2 ч,<br>выщелоченное | –1,20                  | –1,48                   | –10,5                                  | 0,64                   | 0,87                    | 113,6                                  |
| прогретое при 400 °С<br>в течение 2 ч,<br>выщелоченное | –0,75                  | –0,94                   | –65,9                                  | 0,65                   | 0,89                    | 108,2                                  |

**Коррозионная устойчивость покрытий Cu – Sn в растворах щелочи.** Поскольку в процессе электролиза воды требуется высокая коррозионная устойчивость электродов, были сопоставлены коррозионные диаграммы электродов с покрытиями Cu – Sn, электрода без покрытия и электрода с никелевым покрытием (рис. 6). Наибольшее значение потенциала коррозии ( $E_{кор}$ ) в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе КОН, равное 0,000 В, и наименьший ток коррозии характерны для стального электрода с покрытием на основе сплава Cu – Sn, прогретым при 400 °С (см. рис. 6, б, кривая 5). Наиболее отрицательное значение  $E_{кор}$ , равное –0,270 В, хотя и не самый высокий показатель тока коррозии, имеет стальной электрод без покрытия (см. рис. 6, а, кривая 1). Остальные электроды имеют промежуточное значение потенциалов коррозии в пределах от –0,050 до –0,005 В. Большинство из этих электродов (электроды с никелевыми

покрытиями, исходные и прогретые при 250 °С электроды с покрытиями Cu – Sn независимо от выщелачивания) по потенциалу коррозии близки к электроду с прогретым при 400 °С выщелоченным покрытием Cu – Sn (см. рис. 6, а – в, кривые 2–4, 6, 7).

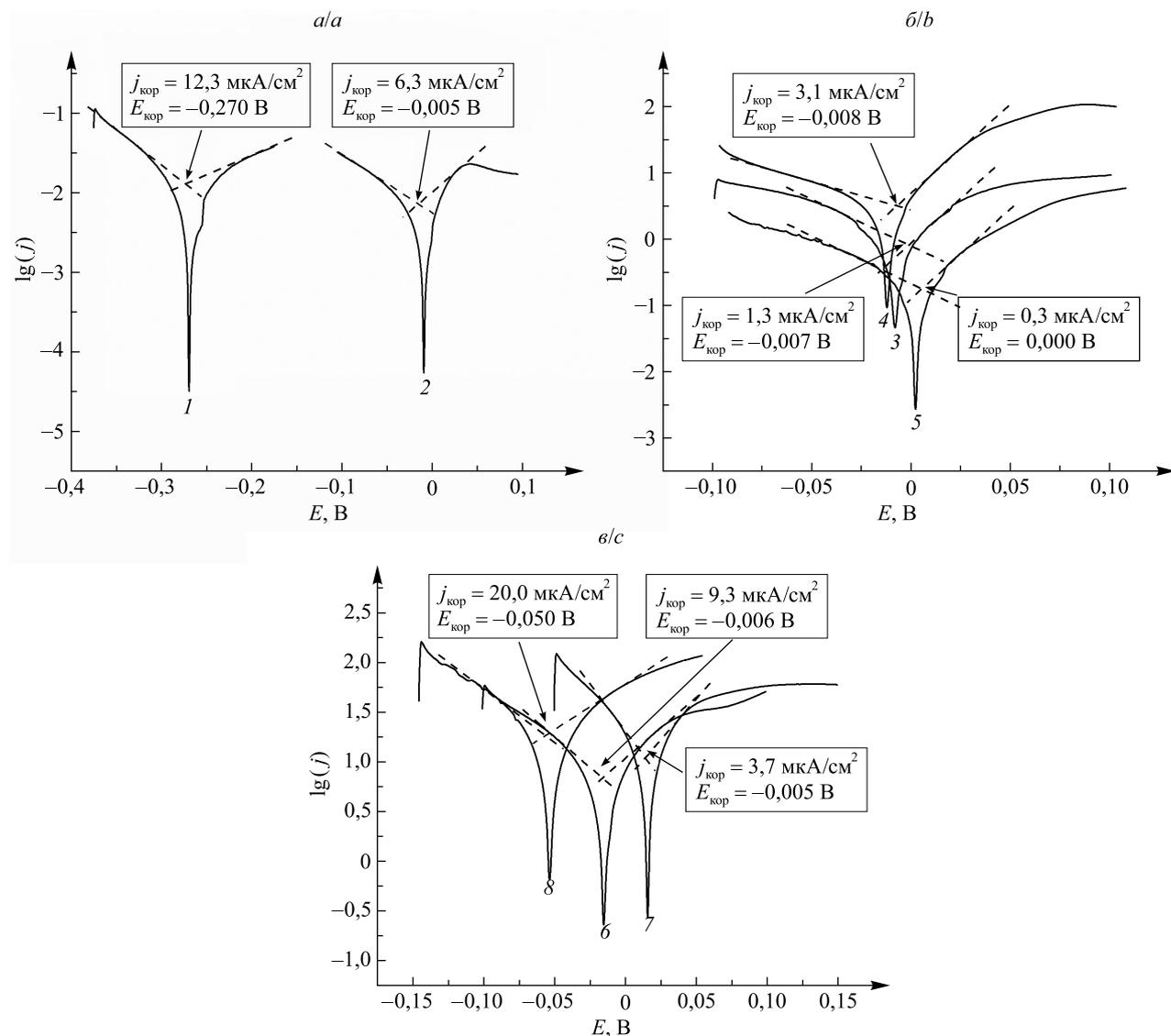


Рис. 6. Коррозионные диаграммы электродов в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе КОН:  
 а – стальной электрод без покрытия (1) и с никелевым покрытием (2);  
 б – электроды с невыщелоченными покрытиями Cu – Sn (3 – исходные, 4 – прогретые при 250 °С,  
 5 – прогретые при 400 °С); в – электроды с выщелоченными покрытиями Cu – Sn  
 (6 – исходные, 7 – прогретые при 250 °С, 8 – прогретые при 400 °С)

Fig. 6. Corrosion diagrams of electrodes in 0.1 mol/dm<sup>3</sup> KOH solution:  
 а – steel electrode (1) and steel electrode with nickel coating (2);  
 б – unleached Cu – Sn coatings (3 – original, 4 – heated at 250 °C, 5 – heated at 400 °C);  
 в – leached Cu – Sn coatings (6 – original, 7 – heated at 250 °C, 8 – heated at 400 °C)

Все покрытия Cu – Sn, как исходные, так и прогретые, характеризуются малыми токами коррозии, в 2–20 раз меньшими, чем токи коррозии для никелевых покрытий. Снижение тока коррозии особенно заметно в случае прогрева при 400 °С (см. рис. 6, б, кривая 5). Данный факт может быть обусловлен наличием в этих покрытиях большего количества устойчивых интерметаллических соединений после прогрева, чем до прогрева. При выщелачивании, наоборот, токи коррозии возрастают, поскольку покрытия становятся менее плотными (см. рис. 6, в).

### Заключение

Предложены состав раствора и условия электрохимического осаждения покрытий Cu – Sn (скорость осаждения 3 мкм/ч, плотность тока 2 мА/см<sup>2</sup>, ВТ 70 %) из стабильного этиленгликолевого электролита, содержащего 0,09–0,15 моль/дм<sup>3</sup> CuCl<sub>2</sub>, 0,05 моль/дм<sup>3</sup> SnCl<sub>4</sub>, 0,09 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>EDTA, 0,6 моль/дм<sup>3</sup> HCl.

Определено, что получаемые покрытия включают около 70 мас. % меди и состоят из кристаллических фаз меди, интерметаллического соединения  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , никеля, железа, твердого раствора  $\beta\text{-(Cu, Sn)}$ , олова, а также следовых количеств оксидов меди  $\text{CuO}$  и олова  $\text{SnO}_2$ . Покрытия имеют декоративный вид, мелкозернистую плотноупакованную структуру и состоят из округлых частиц с размерами в пределах 50–1000 нм (в основном около 300 нм).

Установлено, что элементный состав покрытий в результате прогрева в атмосфере аргона при 250 °С не изменяется, но доля олова уменьшается до 20 мас. % в случае прогрева при 400 °С. При прогреве дополнительно формируются кристаллические фазы интерметаллических соединений  $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ , а также оксида меди  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ , происходит изменение формы частиц, проявляется их кристаллическая огранка.

Найдено, что при выщелачивании масса покрытий изменяется незначительно, в основном за счет уменьшения содержания меди или интерметаллических соединений, состав кристаллических фаз не меняется, однако обнаруживается образование следовых количеств смешанного оксида меди  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ . Выщелачивание приводит к уменьшению средних размеров частиц и появлению пор в покрытиях.

Выявлено, что наиболее высокой электрокаталитической активностью в процессах выделения водорода на катоде и кислорода на аноде при электролизе 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора KOH, превышающей активность электродов с никелевым покрытием, обладают прогретые при 400 °С покрытия Cu – Sn. Выщелачивание вызывает небольшое увеличение их активности.

Показано, что наименьший ток коррозии в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе KOH характерен для электрода с покрытием на основе сплава Cu – Sn, прогретым при 400 °С. Выщелачивание снижает коррозионную устойчивость покрытий Cu – Sn.

### Библиографические ссылки

1. Navarro RM, Guil R, Fierro JLG. Introduction to hydrogen production. *Compendium of Hydrogen Energy*. 2015;1:21–61. DOI: 10.1016/B978-1-78242-361-4.00002-9.
2. Wang S, Lu A, Zhong C-J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*. 2021;8(1):4. DOI: 10.1186/s40580-021-00254-x.
3. Liang X, Wu X, Li X, Mao J, Gai Q. Preparation of NiAl coated nickel foam cathode for alkaline water electrolysis using atmospheric plasma spraying. *International Journal of Electrochemical Science*. 2020;15:5916–5926. DOI: 10.20964/2020.06.61.
4. Aliyev ASH, Guseynova RG, Gurbanova UM, Babanly DM, Fateev VN, Pushkareva IV, et al. Electrocatalysts for water electrolysis. *Chemical Problems*. 2018;3:283–306. DOI: 10.32737/2221-8688-2018-3-283-306.
5. Chakarova V, Monev M. Electrocatalytic properties of electroless Ni – P coatings towards hydrogen evolution reaction in alkaline solution: Ni – P coatings deposited on steel substrate at different concentrations of sodium hypophosphite. *Electrocatalysis*. 2023;14(2):259–266. DOI: 10.1007/s12678-022-00791-x.
6. Đurovič M, Hnát J, Strečková M, Bouzek K. Efficient cathode for the hydrogen evolution reaction in alkaline membrane water electrolysis based on NiCoP embedded in carbon fibres. *Journal of Power Sources*. 2023;556:232506. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022/232506.
7. Hamada AS, Karjalainen LP. Corrosion behaviour of high-Mn TWIP steels with electroless Ni – P coating. *The Open Corrosion Journal*. 2010;3:1–6. DOI: 10.2174/1876503301003010001.
8. Jovic BM, Lacnjevac UC, Krstajic NV, Jovic VD. Ni – Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2013;114:813–818. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.024.
9. He J, Dettelbach KE, Huang A, Berlinguette CP. Brass and bronze as effective CO<sub>2</sub> reduction electrocatalysts. *Angewandte Chemie*. 2017;56(52):16579–16584. DOI: 10.1002/anie.201709932.
10. Morimoto M, Takatsujii Y, Yamasaki R, Hashimoto H, Nakata I, Sakakura T, et al. Electrodeposited Cu – Sn alloy for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to CO/HCOO<sup>-</sup>. *Electrocatalysis*. 2018;9:323–332. DOI: 10.1007/s12678-017-0434-2.
11. Stojkovic S, El-Nagar GA, Firschke F, Pardo Pérez LC, Choubrac L, Najdoski M, et al. Electrocatalyst derived from waste Cu – Sn bronze for CO<sub>2</sub> conversion into CO. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2021;13(32):38161–38169. DOI: 10.1021/acsaami.1c05015.
12. Liu Y, Jiang K, Yang S. Integrated anode electrode composited Cu – Sn alloy and separator for microscale lithium ion batteries. *Materials*. 2019;12(4):603–613. DOI: 10.3390/ma12040603.
13. Tellì E. Copper-zinc and copper-iron binary electrode for hydrogen evolution reaction. *Sakarya University Journal of Science*. 2018;22(3):945–951. DOI: 10.16984/saufenbilder.310429.
14. Ngamlerdpokin K, Tantavichet N. Electrodeposition of nickel – copper alloys to use as a cathode for hydrogen evolution in an alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39(6):2505–2515. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.013.
15. Perez-Alonso FJ, Adan C, Rojas S, Peña MA, Fierro JLG. Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39(10):5204–5212. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.186.
16. Louie MW, Bell AT. An investigation of thin-film Ni – Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(33):12329–12337. DOI: 10.1021/ja405351s.
17. Воробьева ТН, Галуза МГ, Врублевская ОН, Понятовский ОВ, Веретенникова ЕА. Электрохимическое осаждение сплава медь – олово из гликолевых электролитов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:69–78. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-69-78.
18. Галуза МГ, Воробьева ТН. Гальванические покрытия Cu – Zn на электродах для получения водорода и кислорода электролизом раствора щелочи. *Свиридовские чтения*. 2023;19:21–36.

## References

1. Navarro RM, Guil R, Fierro JLG. Introduction to hydrogen production. *Compendium of Hydrogen Energy*. 2015;1:21–61. DOI: 10.1016/B978-1-78242-361-4.00002-9.
2. Wang S, Lu A, Zhong C-J. Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*. 2021;8(1):4. DOI: 10.1186/s40580-021-00254-x.
3. Liang X, Wu X, Li X, Mao J, Gai Q. Preparation of NiAl coated nickel foam cathode for alkaline water electrolysis using atmospheric plasma spraying. *International Journal of Electrochemical Science*. 2020;15:5916–5926. DOI: 10.20964/2020.06.61.
4. Aliyev ASH, Guseynova RG, Gurbanova UM, Babanly DM, Fateev VN, Pushkareva IV, et al. Electrocatalysts for water electrolysis. *Chemical Problems*. 2018;3:283–306. DOI: 10.32737/2221-8688-2018-3-283-306.
5. Chakarova V, Monev M. Electrocatalytic properties of electroless Ni – P coatings towards hydrogen evolution reaction in alkaline solution: Ni – P coatings deposited on steel substrate at different concentrations of sodium hypophosphite. *Electrocatalysis*. 2023;14(2):259–266. DOI: 10.1007/s12678-022-00791-x.
6. Đurovič M, Hnát J, Strečková M, Bouzek K. Efficient cathode for the hydrogen evolution reaction in alkaline membrane water electrolysis based on NiCoP embedded in carbon fibres. *Journal of Power Sources*. 2023;556:232506. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022/232506.
7. Hamada AS, Karjalainen LP. Corrosion behaviour of high-Mn TWIP steels with electroless Ni – P coating. *The Open Corrosion Journal*. 2010;3:1–6. DOI: 10.2174/1876503301003010001.
8. Jovic BM, Lacnjevac UC, Krstajic NV, Jovic VD. Ni – Sn coatings as cathodes for hydrogen evolution in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*. 2013;114:813–818. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.024.
9. He J, Dettelbach KE, Huang A, Berlinguette CP. Brass and bronze as effective CO<sub>2</sub> reduction electrocatalysts. *Angewandte Chemie*. 2017;56(52):16579–16584. DOI: 10.1002/anie.201709932.
10. Morimoto M, Takatsuji Y, Yamasaki R, Hashimoto H, Nakata I, Sakakura T, et al. Electrodeposited Cu – Sn alloy for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to CO/HCOO<sup>-</sup>. *Electrocatalysis*. 2018;9:323–332. DOI: 10.1007/s12678-017-0434-2.
11. Stojkovic S, El-Nagar GA, Firsche F, Pardo Pérez LC, Choubrac L, Najdoski M, et al. Electrocatalyst derived from waste Cu – Sn bronze for CO<sub>2</sub> conversion into CO. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2021;13(32):38161–38169. DOI: 10.1021/acsmi.1c05015.
12. Liu Y, Jiang K, Yang S. Integrated anode electrode composited Cu – Sn alloy and separator for microscale lithium ion batteries. *Materials*. 2019;12(4):603–613. DOI: 10.3390/ma12040603.
13. Telli E. Copper-zinc and copper-iron binary electrode for hydrogen evolution reaction. *Sakarya University Journal of Science*. 2018;22(3):945–951. DOI: 10.16984/aufenbilder.310429.
14. Ngamlerdpokin K, Tantavichet N. Electrodeposition of nickel – copper alloys to use as a cathode for hydrogen evolution in an alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39(6):2505–2515. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.013.
15. Perez-Alonso FJ, Adan C, Rojas S, Peña MA, Fierro JLG. Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014;39(10):5204–5212. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.186.
16. Louie MW, Bell AT. An investigation of thin-film Ni – Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(33):12329–12337. DOI: 10.1021/ja405351s.
17. Vorobyova TN, Haluza MG, Vrublevskaya ON, Paniatouski AV, Veretennikova EA. Electrodeposition of copper – tin alloys from glycol electrolytes. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:69–78. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-69-78.
18. Galuza MG, Vorobyova TN. Galvanic Cu – Zn coatings on electrodes for the production of hydrogen and oxygen by electrolysis of an alkali solution. *Sviridovskie chteniya*. 2023;19:21–36. Russian.

Получена 13.11.2023 / исправлена 13.12.2023 / принята 13.12.2023.  
Received 13.11.2023 / revised 13.12.2023 / accepted 13.12.2023.

## ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ СЕНСОР С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОЙ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИНПОЦЕТИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ

Ф. А. САЛИХ<sup>1), 2)</sup>, А. Д. НОВАКОВСКИЙ<sup>2), 3)</sup>, Ю. Г. ЗАЙЦЕВА<sup>2)</sup>, В. В. ЕГОРОВ<sup>2), 3)</sup>

<sup>1)</sup> Колледж здоровья и медицинских технологий Сулейманийского политехнического университета,  
ул. Зевар, 44, Сулеймания, Курдистан, Ирак

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

<sup>3)</sup> Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Установлено, что правильный выбор ионообменника, пластификатора и условий измерения позволяет получить значительно лучшие аналитические характеристики винпоцетин-чувствительных электродов на основе коммерчески доступных компонентов по сравнению с аналитическими характеристиками, описанными в литературе. Определено, что влияние pH на отклик винпоцетин-чувствительных электродов происходит в гораздо более кислых средах, чем ожидается из протолитического равновесия, и обуславливается экстракцией молекулярной формы винпоцетина в фазу мембраны как из исследуемого, так и из внутреннего раствора. Хорошие значения селективности (от  $-7,4$  до  $-9,8$  по отношению к неорганическим ионам), нижнего предела обнаружения ( $1,7 \cdot 10^{-7}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>), линейного диапазона функционирования ( $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>) и воспроизводимости потенциала ( $\pm 0,06$  мВ в  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> растворе винпоцетина) достигнуты при использовании ортонитрофенилоктилового эфира в качестве пластификатора, тетраакис(4-хлорфенил)бората калия в качестве ионообменника и при создании условий, исключающих необменную экстракцию винпоцетина в мембрану на стадиях как кондиционирования электрода, так и проведения измерений. Предложены методики определения винпоцетина в лекарственных формах (таблетках и растворах для инъекций) в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования, отличающиеся простотой, экспрессностью и высокими метрологическими характеристиками.

**Ключевые слова:** потенциометрия; ионоселективный электрод; винпоцетин; липофильные физиологически активные амины; фармацевтический анализ.

**Благодарность.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.01.02/2 государственной программы научных исследований «Химические технологии, процессы и реактивы», № гос. регистрации 20210513).

### Образец цитирования:

Салих ФА, Новаковский АД, Зайцева ЮГ, Егоров ВВ. Высокочувствительный сенсор с поливинилхлоридной ионообменной мембраной и его использование для определения винпоцетина в лекарственных средствах. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;1:33–45 (на англ.). EDN: QEKTCT

### For citation:

Salih FA, Novakovskii AD, Zaitseva YuG, Egorov VV. Highly sensitive ion-exchanger based polyvinyl chloride membrane sensor for determination of vinpocetine and its use in drugs analysis. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024; 1:33–45. EDN: QEKTCT

### Авторы:

**Файсал Абдула Салих** – директор по здравоохранению и безопасности<sup>1)</sup>, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета<sup>2)</sup>. Научный руководитель – В. В. Егоров.  
**Андрей Дмитриевич Новаковский** – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры аналитической химии химического факультета<sup>2)</sup>, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования<sup>3)</sup>.  
**Юлия Геннадьевна Зайцева** – студентка химического факультета. Научный руководитель – В. В. Егоров.  
**Владимир Владимирович Егоров** – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета<sup>2)</sup>, главный научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования<sup>3)</sup>.

### Authors:

**Faisal Abdula Salih**, director of health and safety<sup>a</sup> and postgraduate student at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry<sup>b</sup>.  
faisal\_ab1@yahoo.com  
**Andrei D. Novakovskii**, PhD (chemistry), docent; docent at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry<sup>b</sup>, and senior researcher at the laboratory of physico-chemical investigations<sup>c</sup>.  
navakouski@bsu.by  
**Yulia G. Zaitseva**, student at the faculty of chemistry.  
egorvv@bsu.by  
**Vladimir V. Egorov**, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry<sup>b</sup>, and chief researcher at the laboratory of physico-chemical investigations<sup>c</sup>.  
egorvv@bsu.by

## HIGHLY SENSITIVE ION-EXCHANGER BASED POLYVINYL CHLORIDE MEMBRANE SENSOR FOR DETERMINATION OF VINPOCETINE AND ITS USE IN DRUGS ANALYSIS

F. A. SALIH<sup>a, b</sup>, A. D. NOVAKOVSKI<sup>b, c</sup>, Yu. G. ZAITSEVA<sup>b</sup>, V. V. EGOROV<sup>b, c</sup>

<sup>a</sup>College of Health and Medical Technology, Sulaimani Polytechnic University,  
44 Zewar Street, Sulaymaniyah, Kurdistan Region, Iraq

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

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

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

It has been established that the correct choice of the ion-exchanger, plasticiser and the measurement conditions makes it possible to achieve analytical characteristics of vinpocetine-sensitive electrodes based on commercially available components, far superior to those described in the literature. It has been found, that the effect of pH on the vinpocetine-sensitive electrodes response takes place in much more acidic media than might be expected from protolytic equilibrium and is due to the extraction of the molecular form of vinpocetine into the membrane phase from both external and inner solutions. Very good parameters of selectivity (from  $-7.4$  to  $-9.8$  in respect to inorganic ions), lower detection limit ( $1.7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), linear response range ( $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), and potential reproducibility ( $\pm 0.06 \text{ mV}$  in  $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  solution of vinpocetine) are achieved using 2-nitrophenyl octyl ether as a plasticiser, potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate as an ion-exchanger and creating conditions that exclude non-exchangable extraction of vinpocetine into the membrane at the stages of both conditioning the electrode and performing measurements. Methods for the determination of vinpocetine in dosage forms (pills and solutions for injections) using both direct potentiometry and potentiometric titration techniques characterised by simplicity, rapidity and high metrological characteristics have been proposed.

**Keywords:** potentiometry; ion-selective electrode; vinpocetine; lipophilic physiologically active amines; pharmaceutical analysis.

**Acknowledgements.** This research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.01.02/2 of the state programme of scientific research «Chemical technologies, processes and reagents», state registration No. 20210513).

### Introduction

Potentiometric method of analysis using ion-selective electrodes (ISE) due to a number of objective advantages (high selectivity, sensitivity, the ability to work in turbid and coloured media, ease of sample preparation, rapidity, low cost of instrumentation, ease of automation, the possibility of non-destructive control, monitoring, remote signal transmission, etc.) is widely used in the analysis of technological, medical, agricultural and natural objects, as well as in scientific research.

The prospects of ISE application in pharmaceutical analysis are due to the following factors. Firstly, the presence of a large number of potential objects of analysis, since many hundreds of physiologically active substances of dosage forms are substances of ionogenic nature, easily determined with the help of ISE. Secondly, the relative ease of development and fabrication of ISEs reversible to physiologically active cations and anions, since their selectivity with respect to inorganic ingredients of dosage forms, as a rule, is predetermined by the higher lipophilicity of the ion to be determined, and selectivity with respect to accompanying organic ingredients can often be controlled by rational choice of membrane components and pH of the solution under study. Thirdly, it is important that the composition of pharmaceutical objects is deterministic, and this makes it possible to estimate in advance the influence of the matrix effect and guarantee the absence of gross blunders possible in the analysis of objects of uncertain composition, for example, environmental, due to insufficient selectivity of ISE [1]. The distinctive feature of performing pharmaceutical analyses by means of ISE, as compared to the high-performance liquid chromatography method, is the absence of the need to use expensive and toxic solvents that pollute the environment (potentiometry is recognised as a «green», environment-friendly technique), as well as the possibility of monitoring the release of the active substance from dosage forms in real time. Highly lipophilic physiologically active amines usually form poorly soluble precipitates with general alkaloid precipitators; thus, it is possible to use the method of precipitating potentiometric titration [2; 3]. Direct potentiometry and potentiometric titration methods are essentially independent, which allows one to control the reliability of the analysis results.

According to the work [4], potentiometry ranks third among all analytical methods in the pharmaceutical industry after chromatography and spectrophotometry, and about 20 % of all publications devoted to pharmaceutical analysis are on potentiometric techniques. Hundreds of articles describing the use of ISE for quality control of pharmaceuticals have been published and summarised in reviews and monographs [4–9] and this method is included as an official one in the state pharmacopoeias of leading countries [10–12].

One of the promising objects for potentiometric determination using ISE is vinpocetine, widely known as «Cavinton», apovincaminic acid ethyl ester, synthetic compound derived from vincamine, a substance found naturally in the leaves of the lesser periwinkle plant (*Vinca minor*). Various dosage forms of vinpocetine are widely used in medical practice for the treatment of disorders arising from cerebrovascular and cerebral degenerative diseases and are produced by a number of pharmaceutical enterprises in the Republic of Belarus. The structural formula of vinpocetine is shown in fig. 1.

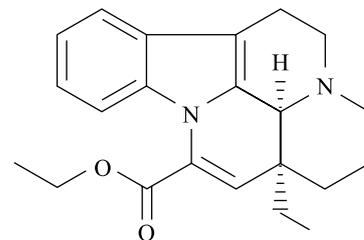


Fig. 1. The vinpocetine formula

Currently, for quantitative determination of vinpocetine in dosage forms and other objects, the high-performance liquid chromatography method with reversed phases in variants of gradient [13; 14] or isocratic [15] elution is recommended. The disadvantages of this method are labour-intensive sample preparation procedure due to the necessity of separation from insoluble matrix components, duration, use of toxic organic solvents and expensive equipment as well as the duration and labouriousness of sample preparation due to the need to separate matrix components (when analysing pills), which can damage the chromatographic column.

Vinpocetine is a very hydrophobic substance (the logarithm of the distribution constant between water and *n*-octanol is 4.23) [16], and according to the  $pK_a$  values given in the literature (from 6.94 [17] to 7.31 [18–20]), which agree with each other quite well, it exists in the cationic form in a rather wide pH range. This opens up the possibility of its potentiometric determination using ISE. To date, only one electrode for the determination of vinpocetine with a dioctylphthalate-plasticised polyvinylchloride membrane containing a salt of vinpocetine with phosphorus-tungstic acid as an ion-exchanger has been described [21]. However, the choice of membrane composition is not justified in any way, the electrode is characterised by a narrow range of functioning (from  $1 \cdot 10^{-2}$  to  $1 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$ ) and insufficiently high selectivity to metal ions (values range from  $n \cdot 10^{-3}$  to  $n \cdot 10^{-4}$ ). In addition, according to the information given in the work [21], the potential of the electrode was not affected by the pH over a range of 1.5–5.8 for  $1 \cdot 10^{-2}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$  vinpocetine solution. These data are puzzling, because they are in flagrant contradiction both with the literature data on the solubility of vinpocetine [19], according to which the solubility of vinpocetine in water at pH 5 is 93 mg/L or  $2.7 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$ , and at pH 6 it is 12 mg/L or  $3.4 \cdot 10^{-5}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$ , and with the results of our studies, according to which at pH values >5.5 precipitation from  $1 \cdot 10^{-4}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$  solution was observed.

The aim of the present study was to show that a reasonable choice the ion-exchanger, plasticiser and the measurement conditions makes it possible to achieve very good analytical characteristics of vinpocetine-sensitive electrodes (Vin-SE) based on commercially available components, far superior to those described in the literature, and to provide very high accuracy of analysis results.

## Experimental part

**Reagents and materials.** Potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate (KTpClPB), 2-nitrophenyl octyl ether (2-NPOE), tris(2-ethylhexyl)phosphate (TEHP) and high molecular weight polyvinyl chloride (PVC) were of Selectophore grade (*Fluka*, Switzerland). Vinpocetine substance was obtained from republic unitary enterprise «Center for Expertise and Testing in Health Care» (Belarus). Sodium tetraphenylborate (NaTPhB) of grade «p. a.» was from AppliChem (Germany). Tetrahydrofuran (THF) was from Vekton (Russia). Tris(octyloxy)benzene sulfonic acid (TOBS), 97 % main substance content, was synthesised at the department of analytical chemistry (Belarusian State University) and purified by column chromatography according to [22]. All other salts, alkalis and acids used for the preparation of solutions were purchased from the company «Reachim» (Russia) and were of grade «puriss.» or «pur.». Pills «Vinpocetine forte borimed» in dosage 10 mg (*Borisov Plant of Medical Preparations*, Belarus), «Vinpocetine» in dosage 5 mg (*Pharmland*, Belarus) and solutions for injections in ampules «Cavinton» in dosage 10 mg in 2 mL (*Gedeon Richter*, Hungary) were purchased from the pharmacy chain in Minsk.

**Manufacturing of electrodes.** The membrane cocktails were prepared by dissolving appropriate amounts of PVC, plasticiser and ion-exchanger in the freshly distilled THF. After the cocktails were stirred for 2 h, they were poured into the glass ring fixed on the glass plate. THF was evaporated overnight yielding parent membranes of about 400  $\mu$ m thickness. Disks of 11 mm diameter were cut from the parent membranes and glued to the PVC tubes with a THF – PVC composition. Concentrations of the components in the membrane were as follows: 32.8 wt. % of PVC, 66.6 wt. % of 2-NPOE, and 0.6 wt. % or approximately  $0.01$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$

of КТрСІРВ. The inner solution containing  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  vinpocetine hydrochloride was introduced, and the electrodes were conditioned overnight in  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  vinpocetine hydrochloride solution in  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  orthophosphoric acid. After conditioning the electrodes were washed with a  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  solution of vinpocetine in  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  phosphoric acid for 5 h with constant stirring of the solution. To minimise the transmembrane transfer of vinpocetine from the internal solution into the test solution (which can lead to an increase in the lower detection limit and potential drift in the low concentration region [21; 22], in some cases  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  tetraethylammonium chloride in  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  orthophosphoric acid was introduced into the internal solution instead of vinpocetine. This ensured the maintenance, due to the ion-exchange process, of a low but stable concentration of the cationic form of vinpocetine in the internal solution, which was necessary to stabilise the potential at the inner membrane interface.

**Potentiometric measurements technique.** All measurements were carried out at  $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$  using pH-meter-ionometer «Ecotest-120» (*Econix*, Russia) connected to personal computer with automatic recording of electromotive force values. The saturated Ag, AgCl reference electrode EVL-1M3 and glass electrode for pH measurements ESL-43-07 were from the company «Gomel Plant of Measuring Instruments» (Belarus). The silver wire coated with electrodeposited AgCl was used as the inner reference electrode. A constant rate of stirring (500 rpm) was maintained with an RST magnetic stirrer (*IKA*, Germany). The automatic titration unit BAT-15.2MP (*Gomel Plant of Measuring Instruments*) was used to perform potentiometric titration in automatic mode.

To determine the pH range of functioning, a  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  solution of vinpocetine in a buffer mixture at pH value of about 2 ( $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  acetic acid,  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  boric acid and  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  phosphoric acid) was prepared. To adjust the pH of the sample solution, portions of 20  $\mu\text{L}$  of  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sodium hydroxide solution were used. Four minutes after each addition, the pH was recorded with a glass electrode calibrated using standard buffer solutions and the potential of the vinpocetine-sensitive electrode was measured. The maximum volume of added alkali was no more than 2 % of the initial volume of the solution, so the change in potential due to dilution of the solution was neglected.

The electrode functions were obtained by the method of sequential two-fold dilution of the initial  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  solution of vinpocetine with  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  phosphoric acid or with universal buffer mixture with pH 4. From the obtained  $E - \log C$  dependences the slopes of the electrode functions, the linear response ranges and the lower detection limit values were found. The linear response ranges value was determined as the range of vinpocetine concentrations within which a deviation of measured electromotive force values from the linear dependence of  $E - \log C$  did not exceed 3 mV. The lower detection limit value was determined as a vinpocetine concentration corresponding to a deviation of the experimentally determined potential value from the extrapolated linear portion of the electrode response by  $RT/F \ln 2$  (in V) [23].

Unbiased selectivity coefficients were obtained using a modified separate solution method proposed by Bakker [24]. In all cases, the potentials were determined at two different concentrations of each ion, differing by an order of magnitude, and the slopes of the electrode response in solutions of each ion were checked. In the overwhelming majority of cases the slopes were close to the Nernstian one. The values of the selectivity coefficients were calculated according the formula

$$\log K_{\text{vin}, J}^{\text{Pot}} = \frac{(E_J - E_{\text{vin}})F}{2.303RT} + \log \frac{a_{\text{vin}}}{a_J^{Z_J}},$$

where  $E_J$  and  $E_{\text{vin}}$  are the potentials in solutions of the foreign ion  $J$  and vinpocetine;  $F$  is the Faraday constant;  $R$  is the universal gas constant;  $T$  is the temperature, K;  $a_{\text{vin}}$  and  $a_J$  are the activities of the corresponding ions;  $Z_J$  is the charge of the foreign ion  $J$ . The activity values were calculated using the extended Debye – Hückel equation for solutions with ionic strength up to 0.1, and using the Davis equation for solutions with higher ionic strength.

**Determination of vinpocetine in dosage forms.** Vinpocetine in dosage forms was determined by direct potentiometry and precipitating potentiometric titration with NaTPhB. In case of direct potentiometry we used the method of standard solution based on alternate measurement of the potential in the analysed solution and a standard solution close to the analysed concentration. Vin-SE plasticised with 2-NPOE was chosen as an indicator electrode. Calculation of the experimentally determined concentration of vinpocetine in the analysed solution was carried out according to the formula

$$C_x = C_{\text{st}} \cdot 10^{\frac{(E_x - E_{\text{st}})}{\theta}},$$

where  $\theta$  is the slope of the electrode function, mV per decade. Then, taking into account dilution, the mass of vinpocetine in tablet or concentration in solution for injection was found.

In the determination of vinpocetine by potentiometric titration method, NaTPhB solution prepared according to the following procedure was used as a titrant. Sodium tetraphenylborate weighing 35 g, weighed to the first decimal point, transferred into a beaker with a capacity of 1000 cm<sup>3</sup>, added 500 cm<sup>3</sup> of distilled water, 5 cm<sup>3</sup> of aluminium chloride solution (mass concentration 0.5 %), brought the volume of water to 1000 cm<sup>3</sup>, stirred and stood for 12 h. Then filtered through a paper filter. The prepared solution was diluted with distilled water 10 times, obtaining the concentration of NaTPhB  $\approx 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Solutions of lower concentration were prepared directly on the day of measurements.

Preliminary titration was carried out in manual mode with constant stirring of the solution with a magnetic stirrer. In order to avoid excessive consumption of titrant for the formation of precipitation with potassium ions, an equitransferent mixture of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used as the electrolyte of the external reference electrode. The ionometer reading was taken after a constant potential value was established, approximately 1 min after addition of the next portion of titrant. In the vicinity of the equivalence point, the titrant was added dropwise. Construction of titration curves and finding the equivalence point by the second derivative of the function  $E = f(V_{\text{NaTPhB}})$  was carried out using the computer program *OriginPro* of version 9.5 (*OriginLab*, USA). Typical titration curves are presented in fig. 2. There is a well-defined potential jump on the curves, which allows to establish the equivalence point with high accuracy.

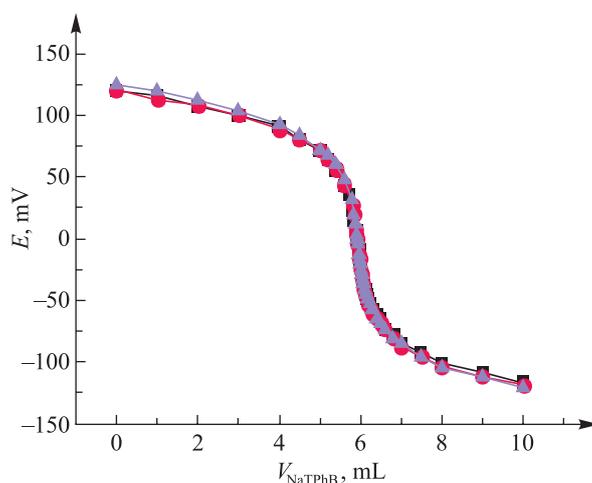


Fig. 2. Titration curves of vinpocetine standard solution with NaTPhB. The results of three consecutive measurements are presented

Further titration was carried out in automatic mode up to the set potential using the automatic titration unit BAT-15.2MP at the following values of the set parameters: titration end potential is 10 mV higher than the experimentally determined potential of the equivalence point (correction taking into account the slow establishment of the equilibrium potential value near the equivalence point); width of the titrant pulse zone is 0.9; delay time is 10 s. Equal aliquots of the test and standard solutions were titrated alternately. Titration was carried out with constant stirring of the solution with a magnetic stirrer. The time from the beginning to the end of titration did not exceed 5 min.

The concentration of vinpocetine in the tested solution was calculated according to the formula

$$C_x = \frac{C_{\text{st}} \cdot V_x}{V_{\text{st}}}, \quad (1)$$

where  $C_x$  is concentration of vinpocetine standard solution;  $V_x$  is volume of titrant at the equivalence point when titrating the vinpocetine solution under study, mL;  $V_{\text{st}}$  is volume of titrant at the equivalence point during titration of standard vinpocetine solution, mL.

## Results and discussion

The data in table 1 show that the selectivity of Vin-SE significantly depends on the nature of both plasticiser and ion-exchanger. When 2-NPOE is replaced by TEHPh, as well as when KTpCIPB is replaced by TOBS potassium gold (KTOBS), the interfering influence of inorganic cations sharply increases. This is explained by the strong electron-donor properties of TEHPh, which can energetically solvate small-sized cations, as well as cations of amines with a lower degree of substitution of the nitrogen atom (rimantadine, diethylamine) and is consistent with the previously discovered patterns of the influence of the nature of the plasticiser on the

selectivity of electrodes to amine cations [25; 26]. As for the selectivity to quinine, which, like vinpocetine, is a tertiary amine, the observed effect of the plasticiser is associated with the presence of a hydroxyl group in the quinine molecule, which can be solvated by electron-donor solvents by the mechanism of hydrogen bond formation. The influence of the nature of the ion-exchanger on the selectivity is logically explained by their different ability to ionic association with the basic and foreign ions. The anion TpCIPB<sup>-</sup>, as well as other tetraphenylborate derivatives, is characterised by a minimal ability to associate with most cations due to strong charge delocalisation. The value of the association constant depends relatively little on the nature of the cation [27]. At the same time, in the anion of TOBS<sup>-</sup> the negative charge is concentrated on the oxygen atoms of the sulfogroup. This causes a much greater ability to form ionic associates with cations compared to TpCIPB<sup>-</sup>, which increases with decreasing cation size, and in the series of amine cations – with decreasing degree of substitution of the nitrogen atom [27].

Table 1

Effect of the nature of plasticiser and ion-exchanger on the selectivity of Vin-SE

| Foreign ion                                  | $\log K_{\text{Vin},J}^{\text{Pot}}$ |                |               |
|--|--------------------------------------|----------------|---------------|
|  | КТрСІРВ, 2-NPOE                      | КТрСІРВ, ТЕНPh | КТOBS, 2-NPOE |
| Li <sup>+</sup>                              | Less -9.8                            | -4.15 ± 0.05   | Less -5.9     |
| Ca <sup>2+</sup>                             | Less -9.7                            | -6.67 ± 0.05   | -5.05 ± 0.1   |
| Na <sup>+</sup>                              | -9.0 ± 0.1                           | -4.99 ± 0.05   | -4.23 ± 0.2   |
| H <sup>+</sup>                               | -9.0 ± 0.1                           | -2.98 ± 0.03   | –             |
| K <sup>+</sup>                               | -7.44 ± 0.04                         | -5.59 ± 0.05   | -4.37 ± 0.2   |
| Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> | -4.85 ± 0.05                         | -3.45 ± 0.05   | -3.74 ± 0.2   |
| <i>Rimantadine</i>                           | -2.95 ± 0.05                         | -0.55 ± 0.05   | -1.82 ± 0.05  |
| <i>Quinine</i>                               | -2.10 ± 0.1                          | -0.77 ± 0.05   | -1.17 ± 0.11  |

The selectivity parameter is directly related to another important characteristic of the electrode, namely the lower limit of detection, which in some cases can be limited by the presence of a foreign ion [28]. The above is illustrated in fig. 3, which shows the electrode functions of electrodes with membranes plasticised with 2-NPOE and TEHP in solutions of vinpocetine in 10<sup>-2</sup> mol · L<sup>-1</sup> phosphoric acid. The sharp narrowing of the linear range of function for the electrode with TEHP plasticised membrane is explained by the strong interfering influence of hydrogen ion (see table 1). At the same time, as it was shown in [29–31], the use of low pH values is a necessary condition for reliable functioning of ISEs reversible to cations of highly lipophilic physiologically active amines.

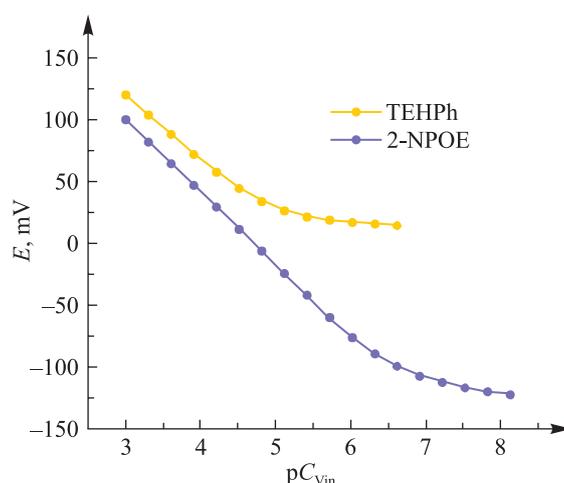


Fig. 3. Effect of plasticiser on the response of Vin-SE in 10<sup>-2</sup> mol · L<sup>-1</sup> phosphoric acid solutions

Further studies were carried out with an electrode with a membrane plasticised with 2-NPOE and containing КТрСІРВ as an ion-exchanger. Figure 4 shows the dependence of the electrode potential on pH. It can be seen that the potential drop starts much earlier than it follows from the protolytic equilibrium in solution.

Based on the vinpocetine values of  $pK_a$  given in the literature, a twofold decrease in the concentration of the protonated form should occur at pH value of about 7, which corresponds to a decrease in the potential by 18 mV. In reality, such a change occurs much earlier, at pH value of about 5. A similar effect was observed earlier for the verapamil-sensitive electrode [29] and was explained by intensive extraction of the molecular form of amine into the membrane by the mechanism of dissociative extraction. This leads to a sharp decrease in the total concentration of amine in the near-electrode layer of the solution in contact with the membrane and, accordingly, to a decrease in the concentration of the protonated form, compared to the concentration in the solution volume.

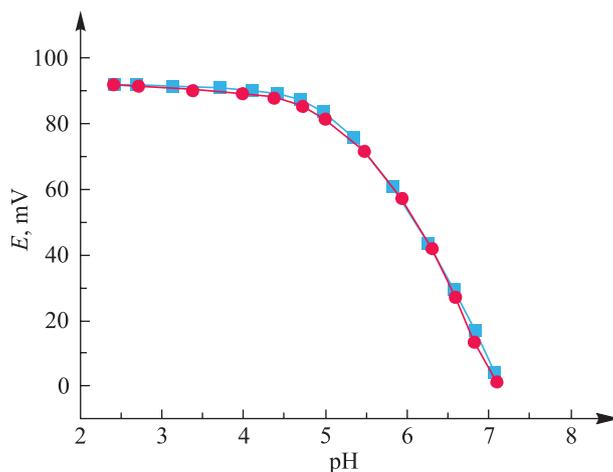


Fig. 4. Dependence of Vin-SE potential on pH

Figure 4 shows that the electrode potential does not change much up to pH 4. However, in practice, the requirements for the pH range should be even more stringent, especially when working with low concentrations. The above is illustrated by the data shown in fig. 5. It can be seen that the concentration range of Vin-SE response in  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  phosphoric acid (pH value of about 2.3) is significantly extended, and the lower limit of detection is reduced by more than an order of magnitude than in solutions with pH 4. Thus, not the entire width of the operating pH range, determined from the potential versus pH, provides optimal electrode performance. This apparent contradiction is due to the fact that the dependence of the potential on pH is studied at a fixed concentration of vinpocetine in solution, therefore, a decrease in the concentration of vinpocetine in the near-electrode layer of the solution by several percent compared to the bulk concentration has little effect on the value of the potential. However, when a concentrated solution is replaced for a dilute one, the increase in the amine concentration in the solution due to re-extraction from the membrane can be significant. So, the correct choice of the pH value is of paramount importance when working with highly lipophilic physiologically active amines like vinpocetine. In the following all measurements were carried out against  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  phosphoric acid.

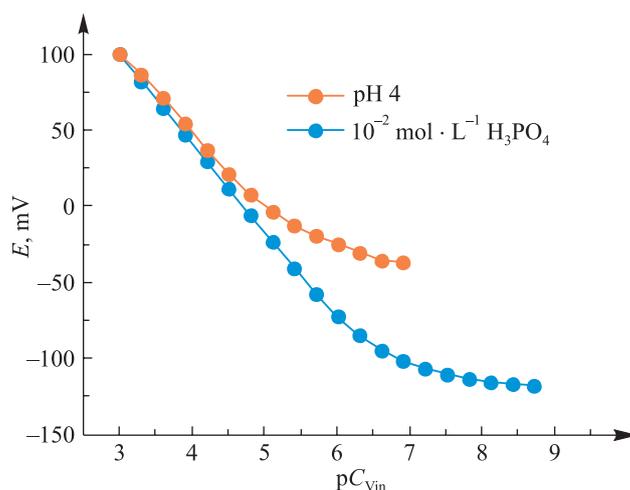


Fig. 5. Effect of pH on the Vin-SE response

**Determination of vinpocetine in pills «Vinpocetine forte borimed» (Borisov Plant of Medical Preparations) by direct potentiometry.** One package contains 3 blisters, 10 pills each; the nominal weight of vinpocetine in one pill is 10 mg. In addition to vinpocetine, the pills contain excipients: lactose monohydrate, microcrystalline cellulose, magnesium stearate, talc, povidone (low molecular weight medical polyvinylpyrrolidone  $12\,600 \pm 2700$ ), potato starch. First, the total masses of the pills in each of the three blisters were determined, which were 1.9560; 1.9640 and 1.9844 g. Next, the average content of vinpocetine per pill in a blister with an intermediate mass of 1.9640 g was determined and individual pills with minimum, maximum and intermediate weight, selected from the two remaining blisters were analysed.

To determine the content of vinpocetine in one individual pill, it was placed in a chemical beaker, 40 mL of  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  phosphoric acid was added and stirred on a magnetic stirrer for about 30 min. Then the content of the beaker was quantitatively transferred into a 100 mL volumetric flask, rinsed repeatedly with a solution of  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  phosphoric acid, adjusted to the mark with the same solution, mixed and allowed to stand for 5–10 min. The sediment of insoluble ingredients of the pill present at the bottom did not interfere with the determination. When determining the content of vinpocetine in a blister (10 pills), the volume of phosphoric acid used for dissolution was increased 10 times. At the same time, a standard solution containing 50.00 mg of vinpocetine substance in 500 mL of  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  phosphoric acid, as well as a solution for washing the electrode between measurements ( $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  vinpocetine in  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  phosphoric acid) were prepared.

To perform measurements, about 20 mL of the test, standard and washing solutions were placed in chemical beakers with a capacity of 50 mL and the magnetic stirrer arms were immersed there. Next, the indicator electrode and the reference electrode were immersed in a standard solution and kept under stirring until the potential was close to constant (so that the drift did not exceed 0.1 mV/min). Then the electrodes were blotted with filter paper, immersed in a washing solution and washed with stirring to a potential value 90–100 mV lower than the potential in the standard solution. Next, alternate measurements of potential values were carried out in the test and standard solutions at the same stirring rate (500 rpm), recording the potential value exactly 2 min after turning on the stirrer and each time washing the electrode between measurements. It is important to note that there is no need to wash the electrode to the lowest possible potential, which may require a long time and several changes of the washing solution, but it is important to wash the electrode to the same potential each time. In this case, each subsequent measurement begins from the same «starting position» of the electrode. Standardisation of washing and measuring procedures (constant stirring conditions and equal potential recording times) allows very high reproducibility of results to be achieved. The mass of vinpocetine in a pill ( $m_x$ ) was calculated using the formula (1).

Table 2 shows typical measurement results, which are characterised by very good repeatability. Similar results were obtained for other samples as well. The results of statistical processing of the obtained data are shown in table 3.

Table 2

**Results of determining the content of vinpocetine in an individual pill with an intermediate weight ( $m = 198.75 \text{ mg}$ )**

| Serial number of measurement | $E_{st}$ , mV | $E_x$ , mV | $E_x - E_{st}$ , mV | $m_x$ , mg |
|------------------------------|---------------|------------|---------------------|------------|
| 1                            | 173.0         | 173.3      | 0.3                 | 10.12      |
| 2                            | 173.1         | 173.4      | 0.3                 | 10.12      |
| 3                            | 173.0         | 173.2      | 0.2                 | 10.08      |
| 4                            | 172.9         | 173.2      | 0.3                 | 10.12      |
| 5                            | 173.0         | 173.2      | 0.2                 | 10.08      |
| 6                            | 172.9         | 173.2      | 0.3                 | 10.12      |
| 7                            | 173.0         | 173.2      | 0.2                 | 10.08      |
| 8                            | 173.0         | 173.4      | 0.4                 | 10.16      |
| 9                            | 173.1         | 173.4      | 0.3                 | 10.12      |
| 10                           | 173.0         | 173.4      | 0.4                 | 10.16      |

Note.  $E_{washing}$  is 86 mV, vinpocetine content in the standard solution was 100 mg/L, standard deviation (SD) is 0.030 mg, standard relative ( $S_r$ ) is 0.3 %, mean mass is  $(10.12 \pm 0.02) \text{ mg}$ .

Table 3

## Results of vinpocetine determination in pills

| Serial number ( <i>i</i> ) of the sample | Type of the sample     | Mass of the analysed pill, mg | Mean mass of vinpocetine in the analysed pill, mg | Standard deviation in repeated measurements ( $SD_{i,n}$ ), mg | Standard deviation of means ( $SD_j$ ), mg | $F_{\text{exp}} = \frac{(SD_{\text{max}})^2}{(SD_i)^2}$ | $t_{\text{exp}} (P=0.95; f_1 = f_2 = 9)$                 | Mean normalised mass of vinpocetine, mg | $t_{\text{exp, norm}} (P = 0.95; f_1 = f_2 = 9)$  |
|--|------------------------|-------------------------------|---|--|--|---|--|---|---|
| 1  | Pill with mean mass    | 198.75                        | 10.12 ± 0.02                                      | 0.030  | 0.010                                      | 1.96  | $t_{1,2} = 14.6$<br>$t_{1,3} = 12.3$<br>$t_{1,4} = 7.84$ | 10.02 ± 0.02                            | $t_{1,2, \text{norm}} = 3.84$<br>$t_{1,3, \text{norm}} = 6.15$<br>$t_{1,4, \text{norm}} = 0.00$ |
| 2  | The heaviest pill      | 203.60                        | 10.31 ± 0.02                                      | 0.028  | 0.009                                      | 2.25  | $t_{2,3} = 24.4$<br>$t_{2,4} = 20.8$                     | 9.97 ± 0.02                             | $t_{2,3, \text{norm}} = 9.39$<br>$t_{2,4, \text{norm}} = 3.35$                                  |
| 3  | The lightest pill      | 192.90                        | 9.92 ± 0.03                                       | 0.042  | 0.013                                      | –   | $t_{3,4} = 4.47$   | 10.12 ± 0.03                            | $t_{3,4, \text{norm}} = 5.59$   |
| 4  | Blister with mean mass | 196.40*                       | 10.00 ± 0.03                                      | 0.038  | 0.012                                      | 1.22  | –  | 10.02 ± 0.03                            | –   |

Notes: 1. Sign \* is mean mass of the pill in the blister with total mass 1.9640 g. 2. Normalised masses of vinpocetine in the analysed samples were calculated as experimentally determined ones multiplied by the ratio of mean mass of one pill in the set of three blisters (taken equal to 196.81 mg) to the mass of the analysed sample. 3.  $F_{\text{table}} (\beta = 0.05; f_1 = f_2 = 9) = 3.18$ ;  $t_{\text{table}} (P = 0.95; f_1 = f_2 = 9) = 2.10$ .

One can see that the results of the determination of vinpocetine in all four samples are characterised by very high repeatability (the SD of the average value does not exceed 0.013 mg, which corresponds to  $S_r = 0.13\%$ ). According to the Fisher test, the results of the analysis of all samples are equally accurate at a significance level of 0.05. However, the discrepancy in the mass of vinpocetine in individual pills reaches 0.4 mg, which significantly exceeds the values of the confidence intervals, and the observed differences, according to the Student's test, are statistically significant. Since the highest content of vinpocetine was found in the pill with the maximum weight, and the lowest – in the pill with the minimum weight, it was of interest to compare the normalised contents of vinpocetine in individual pills, corrected for the deviation of the weight of the individual pill from the average value:

$$m_{x, \text{norm}} = m_x \frac{m_{\text{averaged}}}{m_{\text{sample}}},$$

where  $m_{\text{averaged}}$  is the averaged weight of one pill in the package, equal to 196.81 mg;  $m_{\text{sample}}$  is the weight of the pill of the test sample.

It turned out that although the normalised values agree much better with each other (the maximum difference is 0.15 mg), the differences, according to the Student's test, are still statistically significant. This allows us to conclude that the observed differences in the content of vinpocetine in individual pills may be due not only to dosing inaccuracy during their formation, but also to the non-uniformity of the molding mass. At the same time, neither the discrepancy in the masses of the pills, nor the variation in the content of vinpocetine in them goes beyond the requirements of the Pharmacopoeia [12], according to which for pills weighing from 80 to 250 mg, the deviation of the mass from the declared value should be no more than 7.5 %, and the relative SD of the active substance in the dosage form should not exceed 6 %.

**Determination of vinpocetine in pills «Vinpocetine» (Pharmland) by direct potentiometry.** A solution of 5 pills in 500 mL of  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  phosphoric acid was prepared and the potential values in the standard and analysed solutions were measured alternately according to the algorithm described above. The vinpocetine content was determined in the same solution by potentiometric titration. Aliquots of the analysed and standard solutions were 50 mL, vinpocetine concentration in the standard solution was  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (35.05 mg/L), titrant with concentration of about  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  was used. The results obtained are summarised in table 4.

Table 4

Results of vinpocetine determination in pills  
 by direct potentiometry and potentiometric titration methods

| Direct potentiometry |            |            | Potentiometric titration |       |            |
|----------------------|------------|------------|--------------------------|-------|------------|
| $E_{st}$ , mV        | $E_x$ , mV | $m_x$ , mg | $V_{st}$                 | $V_x$ | $m_x$ , mg |
| 47.7                 | 56.8       | 5.03       | 5.48                     | 7.88  | 5.04       |
| 47.6                 | 56.5       | 4.99       | 5.46                     | 7.88  | 5.06       |
| 47.6                 | 56.5       | 4.99       | 5.38                     | 7.82  | 5.09       |
| 47.4                 | 56.4       | 5.01       | 5.46                     | 7.88  | 5.06       |
| 47.5                 | 56.4       | 4.99       | 5.42                     | 7.88  | 5.11       |
| 49.3                 | 58.5       | 5.05       | 5.46                     | 7.88  | 5.06       |
| 49.9                 | 59.0       | 5.03       | 5.48                     | 7.88  | 5.04       |
| 50.4                 | 59.5       | 5.03       | 5.48                     | 7.82  | 5.00       |
| 50.9                 | 60.0       | 5.03       | 5.50                     | 7.88  | 5.02       |
| 51.2                 | 60.1       | 4.99       | –                        | –     | –          |

Note. For direct potentiometry method  $\langle m_x \rangle$  is  $5.014 \pm 0.016$ , SD is 0.023,  $S_r$  is 0.46 %,  $F_{\text{exp}}$  is 2.18, for potentiometric titration method  $\langle m_x \rangle$  is  $5.053 \pm 0.026$ , SD is 0.034,  $S_r$  is 0.67 %,  $F_{\text{table}}$  is 3.39.

It is clear from the above data that the results obtained by both methods have a very good reproducibility and are equivalent according to the Fisher's criterion. At the same time, the determination results obtained by both methods are in excellent agreement with each other. Since the methods of direct potentiometry and potentiometric titration are essentially independent, the observed coincidence of the analytical results indicates their reliability.

**Determination of vinpocetine in solution for injection (Gedeon Richter).** The contents of 5 ampoules were combined, 10 mL of the solution was withdrawn by pipette and brought to 1 L with  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  phosphoric

acid solution. The concentration of vinpocetine in the resulting solution was determined by potentiometric titration. The concentration of vinpocetine in the standard solution was 35.05 mg/L.

The total vinpocetine content in the ampoule and its concentration were determined by direct potentiometry method. For this purpose, the density of the solutions of this set was determined by pycnometric method (1.0329 g/mL), and the mass of the solution was found by the difference of the ampoule with and without solution, which was quantitatively transferred into a 100 mL measuring flask. The concentration of vinpocetine in the standard solution was 100.0 mg/L. The results of the determination are summarised in table 5.

Table 5

**Comparative data of vinpocetine determination in solution for injection by direct potentiometry and potentiometric titration methods**

| Direct potentiometry ( $V_{amp} = 2.165$ mL) |            |               | Potentiometric titration |       |               |
|--|------------|---------------|--------------------------|-------|---------------|
| $E_{st}$ , mV                                | $E_x$ , mV | $C_x$ , mg/mL | $V_{st}$                 | $V_x$ | $C_x$ , mg/mL |
| 206.2  | 208.2      | 5.0103        | 5.40                     | 7.78  | 5.05          |
| 206.2  | 208.1      | 4.9900        | 5.40                     | 7.78  | 5.05          |
| 206.0  | 208.2      | 5.0511        | 5.38                     | 7.70  | 5.02          |
| 205.9  | 208.2      | 5.0716        | 5.38                     | 7.70  | 5.02          |
| 206.1  | 208.4      | 5.0716        | 5.40                     | 7.74  | 5.02          |
| 206.2  | 208.4      | 5.0511        | 5.40                     | 7.74  | 5.02          |
| 206.2  | 208.6      | 5.0923        | 5.40                     | 7.70  | 5.00          |
| 206.3  | 208.5      | 5.0511        | 5.40                     | 7.70  | 5.00          |
| 206.3  | 208.6      | 5.0716        | 5.40                     | 7.72  | 5.01          |
| 206.2  | 208.2      | 5.0308        | 5.40                     | 7.70  | 5.00          |

Note. For direct potentiometry method  $\langle C_x \rangle$  is  $5.0492 \pm 0.0223$ , SD is 0.031,  $S_r$  is 0.61 %,  $F_{exp}$  is 2.66, for potentiometric titration  $\langle C_x \rangle$  is  $5.02 \pm 0.0223$ , SD is 0.019,  $S_r$  is 0.38 %,  $F_{table}$  is 3.18.

It can be seen that, as in the case of tablet analysis, the methods of direct potentiometry and potentiometric titration are characterised by very high accuracy and agree well with each other.

It should be noted that the difference between the results of single measurements and the average values calculated from 10 repetitions in the vast majority of cases does not exceed 0.5 %, which makes it possible to get by with a minimum number of repeated measurements when performing real analyses. Taking into account the low cost, simplicity, rapidity and high accuracy of the described method, it may be of interest for use in laboratories of pharmaceutical enterprises, primarily at the stages of inter-operational control of technological processes, for example, to control the uniformity of the composition of the molding mass.

## Conclusions

It is shown that rational choice of plasticiser (low solvating ability) and ion-exchanger (low propensity to ion association), which can be carried out on the basis of general principles of functioning of ion-selective electrodes allows to obtain an electrode with very good analytical characteristics. The choice of conditions for performing measurements that exclude the extraction of the molecular form of lipophilic amine into the membrane phase is also very important. Standardisation of the procedures for performing measurements and washing the electrodes ensures very high reproducibility of direct potentiometric determination, which is not inferior to the reproducibility of the most advanced methods of instrumental analysis. The good agreement of the results obtained by direct potentiometry and potentiometric titration methods indicates their reliability. We believe that similar approaches may be useful in the development of electrodes for the determination of other highly hydrophobic physiologically active amines.

## Библиографические ссылки

1. Егоров ВВ, Назаров ВА, Андрончик КА, Здрачек ЕА. Применение ионоселективных электродов в фармацевтическом анализе. В: Петров ПТ, Романовский ДИ, Дубовик БВ, редакторы. *Белорусские лекарства. Материалы Международной научно-практической конференции; 2–3 ноября 2010 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Институт фармакологии и биохимии НАН Беларуси; 2010. с. 10–13.

2. Vytras K. Potentiometric titrations based on ion-pair formation. *Ion-Selective Electrode Reviews*. 1985;7(1):77–164. DOI: 10.1016/B978-0-08-034150-7.50007-3.
3. Egorov VV. Determination of cationic surface-active antiseptics by ion-selective electrodes. *Journal of Analytical Chemistry*. 1996;51(10):986–988.
4. Kharitonov SV. Ion-selective electrodes in medicinal drug determination. *Russian Chemical Reviews*. 2007;76(4):361–395. DOI: 10.1070/rc2007v076n04abeh003670.
5. Stefan RI, van Staden JR, Aboul-Enen HY. *Electrochemical sensors in bioanalysis*. New York: CRC Press Inc.; 2001. 312 p.
6. Cosofre VV, Buck RP. Recent advances in pharmaceutical analysis with potentiometric membrane sensors. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 1993;24(1):1–58. DOI: 10.1080/10408349308048818.
7. Gupta VK, Arunima N, Singhal B, Agarwal S. Recent advances on potentiometric membrane sensors for pharmaceutical analysis. *Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening*. 2011;14(4):284–302. DOI: 10.2174/138620711795222437.
8. Stefan RJ, Baiulescu GE, Aboul-Enen HY. Ion-selective membrane electrodes in pharmaceutical analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 1997;27(4):307–321. DOI: 10.1080/10408349708050589.
9. Cosofret VV. *Pharmaceutical applications of membrane sensors*. Boca Raton: CRC Press; 1992. 443 p. DOI: 10.1201/9781351075497.
10. Council of Europe. *European Pharmacopoeia*. 7<sup>th</sup> edition. Strasbourg: Council of Europe; 2010. 44 p.
11. United States Pharmacopoeia. *United States Pharmacopoeial Convention – 2003*. Rockville: United States Pharmacopoeia; 2003.
12. Шеряков ВВ, редактор. *Контроль качества вспомогательных веществ и лекарственного сырья*. Молодечно: Типография «Победа»; 2008. 472 с. (Государственная фармакопея Республики Беларусь; том 2).
13. El-Gindy A, Emara S, Mesbah MK, Hadad GM. Spectrophotometric and liquid chromatographic determination of fenofibrate and vinpocetine and their hydrolysis products. *Farmaco*. 2005;60(5):425–438. DOI: 10.1016/j.farmac.2005.01.013.
14. Abdelrahman MM, Abdelwahab NS, Salama FM, Ahmed AB. Different chromatographic methods for the simultaneous determination of vitamin E and vinpocetine in their combined dosage form and in the presence of the alkaline-induced degradation product of vinpocetine. *Journal of Planar Chromatography*. 2016;29(5):372–379. DOI: 10.1556/1006.2016.29.5.8.
15. Elkady EF, Tammam MH, Mohamed AA. Development and validation of an RP-HPLC method for the determination of vinpocetine and folic acid in the presence of a vinpocetine alkaline degradation product in bulk and in capsule form. *Journal of AOAC International*. 2017;100(3):671–676. DOI: 10.5740/jaoacint.16-0239.
16. Mazák K, Vámos J, Nemes A, Rácz A, Noszál B. Lipophilicity of vinpocetine and related compounds characterized by reversed-phase thin-layer chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2003;996(1–2):195–203. DOI: 10.1016/S0021-9673(03)00617-4.
17. Zhang YS, Li JD, Yan C. An update on vinpocetine: new discoveries and clinical implications. *European Journal of Pharmacology*. 2018;819:30–34. DOI: 10.1016/j.ejphar.2017.11.041.
18. Ahmed TA. Formulation and clinical investigation of optimized vinpocetine lyoplant-tabs: new strategy in development of buccal solid dosage form. *Drug Design, Development and Therapy*. 2019;13:205–220. DOI: 10.2147/DDDT.S189105.
19. Ding J, Li J, Mao S. Development and evaluation of vinpocetine inclusion complex for brain targeting. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2015;10(2):114–120. DOI: 10.1016/j.ajps.2014.08.008.
20. Ma YH, Ge SW, Wang W, Zheng Q, Zuo YW, Zhong CJ, et al. Novel perchlorate and phosphate salts of vinpocetine: characterization, relative solid-state stability evaluation and Hirshfeld surface analysis. *Journal of Molecular Structure*. 2016;1105:1–10. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.10.029.
21. Wagdy HAA, Nashar RM. Vinpocetine chemical sensor for its dissolution testing, assay and as HPLC detector. *Sensor Letters*. 2010;8(6):838–847.
22. Луцки ЯФ. Некоторые закономерности функционирования и аналитическое применение катионоселективных электродов на основе высших сульфокислот и их композиций с нейтральными переносчиками [диссертация]. Минск: Белорусский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет имени В. И. Ленина; 1988. 206 с.
23. Sokalski T, Zwickl T, Bakker E, Pretsch E. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective electrodes. I. Modeling the influence of steady-state ion fluxes. *Analytical Chemistry*. 1999;71(6):1204–1209. DOI: 10.1021/ac980944v.
24. Bakker E. Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes. *Analytical Chemistry*. 1997;69(6):1061–1069. DOI: 10.1021/ac960891m.
25. Egorov VV, Bolotin AA. Ion-selective electrodes for determination of organic ammonium ions: ways for selectivity control. *Talanta*. 2006;70(5):1107–1116. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.02.025.
26. Egorov VV, Astopovich RI, Bolotin AA, Vysotskii DL, Nazarov VA, Matulis VE, et al. The influence of the plasticizer nature on the selectivity of ion-selective electrodes to physiologically active amine cations: regularities and abnormalities. *Journal of Analytical Chemistry*. 2010;65:404–413. DOI: 10.1134/S1061934810040118.
27. Egorov VV, Lyaskovski PL, Il'inchik IV, Soroka VV, Nazarov VA. Estimation of ion-pairing constants in plasticized poly(vinylchloride) membranes using segmented sandwich membranes technique. *Electroanalysis*. 2009;21(17–18):2061–2070. DOI: 10.1002/elan.200904639.
28. Morf WE. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*. Budapest: Elsevier; 1981. 433 p.
29. Salih FA, Novakovskii AD, Egorov VV. Verapamil-sensitive electrodes: main factors responsible for analytical performance and use in drug analysis. *Journal of Analytical Chemistry*. 2022;77(12):1586–1594. DOI: 10.1134/S1061934822120127.
30. Salih FA, Novakovskii AD, Egorov VV. Insight into response of ion-exchanger-based electrodes sensitive to highly lipophilic physiologically active amines. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2022;920:116561. DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116561.
31. 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.

## References

1. Egorov VV, Nazarov VA, Andronchik KA, Zdrachek EA. [Ion-selective electrodes application in pharmaceutical analysis]. In: Petrov PT, Romanovskii DI, Dubovik BV, editors. *Belorusskie lekarstva. Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii: 2–3 noyabrya 2010 g.; Minsk, Belarus'* [Belarusian medicines. Materials of the International scientific and practical conference; 2010 November 2–3; Minsk, Belarus]. Minsk: Institute for Pharmacology and Biochemistry of the National Academy of Sciences of Belarus; 2010. p. 10–13. Russian.

2. Vytras K. Potentiometric titrations based on ion-pair formation. *Ion-Selective Electrode Reviews*. 1985;7(1):77–164. DOI: 10.1016/B978-0-08-034150-7.50007-3.
3. Egorov VV. Determination of cationic surface-active antiseptics by ion-selective electrodes. *Journal of Analytical Chemistry*. 1996;51(10):986–988.
4. Kharitonov SV. Ion-selective electrodes in medicinal drug determination. *Russian Chemical Reviews*. 2007;76(4):361–395. DOI: 10.1070/rc2007v076n04abeh003670.
5. Stefan RI, van Staden JR, Aboul-Enen HY. *Electrochemical sensors in bioanalysis*. New York: CRC Press Inc.; 2001. 312 p.
6. Cosofre VV, Buck RP. Recent advances in pharmaceutical analysis with potentiometric membrane sensors. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 1993;24(1):1–58. DOI: 10.1080/10408349308048818.
7. Gupta VK, Arunima N, Singhal B, Agarwal S. Recent advances on potentiometric membrane sensors for pharmaceutical analysis. *Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening*. 2011;14(4):284–302. DOI: 10.2174/138620711795222437.
8. Stefan RJ, Baiulescu GE, Aboul-Enen HY. Ion-selective membrane electrodes in pharmaceutical analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 1997;27(4):307–321. DOI: 10.1080/10408349708050589.
9. Cosofret VV. *Pharmaceutical applications of membrane sensors*. Boca Raton: CRC Press; 1992. 443 p. DOI: 10.1201/9781351075497.
10. Council of Europe. *European Pharmacopoeia*. 7<sup>th</sup> edition. Strasbourg: Council of Europe; 2010. 44 p.
11. United States Pharmacopoeia. *United States Pharmacopoeial Convention – 2003*. Rockville: United States Pharmacopoeia; 2003.
12. Sheryakov VV, editor. *Kontrol' kachestva vspomogatel'nykh veshchestv i lekarstvennogo syr'ya* [Quality control of excipients and medicinal raw materials]. Maladziechna: Tipografiya «Pobeda»; 2008. 472 p. (Gosudarstvennaya farmakopeya Respubliki Belarus'; volume 2).
13. El-Gindy A, Emara S, Mesbah MK, Hadad GM. Spectrophotometric and liquid chromatographic determination of fenofibrate and vinpocetine and their hydrolysis products. *Farmaco*. 2005;60(5):425–438. DOI: 10.1016/j.farmac.2005.01.013.
14. Abdelrahman MM, Abdelwahab NS, Salama FM, Ahmed AB. Different chromatographic methods for the simultaneous determination of vitamin E and vinpocetine in their combined dosage form and in the presence of the alkaline-induced degradation product of vinpocetine. *Journal of Planar Chromatography*. 2016;29(5):372–379. DOI: 10.1556/1006.2016.29.5.8.
15. Elkady EF, Tammam MH, Mohamed AA. Development and validation of an RP-HPLC method for the determination of vinpocetine and folic acid in the presence of a vinpocetine alkaline degradation product in bulk and in capsule form. *Journal of AOAC International*. 2017;100(3):671–676. DOI: 10.5740/jaoacint.16-0239.
16. Mazák K, Vámos J, Nemes A, Rác A, Noszá B. Lipophilicity of vinpocetine and related compounds characterized by reversed-phase thin-layer chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2003;996(1–2):195–203. DOI: 10.1016/S0021-9673(03)00617-4.
17. Zhang YS, Li JD, Yan C. An update on vinpocetine: new discoveries and clinical implications. *European Journal of Pharmacology*. 2018;819:30–34. DOI: 10.1016/j.ejphar.2017.11.041.
18. Ahmed TA. Formulation and clinical investigation of optimized vinpocetine lyoplast-tabs: new strategy in development of buccal solid dosage form. *Drug Design, Development and Therapy*. 2019;13:205–220. DOI: 10.2147/DDDT.S189105.
19. Ding J, Li J, Mao S. Development and evaluation of vinpocetine inclusion complex for brain targeting. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2015;10(2):114–120. DOI: 10.1016/j.ajps.2014.08.008.
20. Ma YH, Ge SW, Wang W, Zheng Q, Zuo YW, Zhong CJ, et al. Novel perchlorate and phosphate salts of vinpocetine: characterization, relative solid-state stability evaluation and Hirshfeld surface analysis. *Journal of Molecular Structure*. 2016;1105:1–10. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.10.029.
21. Wagdy HAA, Nashar RM. Vinpocetine chemical sensor for its dissolution testing, assay and as HPLC detector. *Sensor Letters*. 2010;8(6):838–847.
22. Lushchik YF. *Nekotorye zakonomernosti funkcionirovaniya i analiticheskoe primeneniye kationoselektivnykh elektrodov na osnove vysshikh sulfokislot i ikh kompozitsii s neutral'nymi perenoschikami* [Some regularities of the functioning of cation-selective electrodes based either on higher sulfonic acids or their composition with neutral carriers and their analytical application] [dissertation]. Minsk: Belorusskii ordena Trudovogo Krasnogo Znameni gosudarstvennyi universitet imeni V. I. Lenina; 1988. 206 p. Russian.
23. 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.
24. Bakker E. Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes. *Analytical Chemistry*. 1997;69(6):1061–1069. DOI: 10.1021/ac960891m.
25. Egorov VV, Bolotin AA. Ion-selective electrodes for determination of organic ammonium ions: ways for selectivity control. *Talanta*. 2006;70(5):1107–1116. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.02.025.
26. Egorov VV, Astapovich RI, Bolotin AA, Vysotskii DL, Nazarov VA, Matulis VE, et al. The influence of the plasticizer nature on the selectivity of ion-selective electrodes to physiologically active amine cations: regularities and abnormalities. *Journal of Analytical Chemistry*. 2010;65:404–413. DOI: 10.1134/S1061934810040118.
27. Egorov VV, Lyaskovski PL, Il'inchik IV, Soroka VV, Nazarov VA. Estimation of ion-pairing constants in plasticized poly(vinylchloride) membranes using segmented sandwich membranes technique. *Electroanalysis*. 2009;21(17–18):2061–2070. DOI: 10.1002/elan.200904639.
28. Morf WE. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*. Budapest: Elsevier; 1981. 433 p.
29. Salih FA, Novakovskii AD, Egorov VV. Verapamil-sensitive electrodes: main factors responsible for analytical performance and use in drug analysis. *Journal of Analytical Chemistry*. 2022;77(12):1586–1594. DOI: 10.1134/S1061934822120127.
30. Salih FA, Novakovskii AD, Egorov VV. Insight into response of ion-exchanger-based electrodes sensitive to highly lipophilic physiologically active amines. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2022;920:116561. DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116561.
31. 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.

Received 14.12.2023 / revised 09.01.2024 / accepted 09.01.2024.

УДК 541.64:547.796.1

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ ПОЛИ-5-ВИНИЛ-N,N'-ДИМЕТИЛТЕТРАЗОЛИЯ

С. В. ВОЙТЕХОВИЧ<sup>1)</sup>, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ<sup>1)</sup>, О. А. ИВАШКЕВИЧ<sup>1)</sup>

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

С использованием реакций полимераналогичных превращений полиакрилонитрила синтезированы соли поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия – первые представители ионных карбоцепных полимеров с кватернизованным положительно заряженным тетразольным циклом в боковой цепи. Синтез солей включает в себя реакцию циклоприсоединения азиды натрия к полиакрилонитрилу с образованием поли-5-винилтетразола, исчерпывающее алкилирование которого диметилсульфатом приводит к образованию метилсульфата поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия. В результате обработки последнего водными растворами тетрафторборной или хлорной кислот получены тетрафторборат и перхлорат поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия соответственно. Показана высокая эффективность использования синтезированных полимеров для селективного извлечения палладия из модельных систем, содержащих ионы других тяжелых и переходных металлов.

**Ключевые слова:** тетразола; полимеры; палладий; сорбция.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.01.01 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», № гос. регистрации 20210515).

## SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF POLY-5-VINYL-N,N'-DIMETHYLTETRAZOLIUM SALTS

S. V. VOITEKHOVICH<sup>a</sup>, Y. V. GRIGORIEV<sup>a</sup>, O. A. IVASHKEVICH<sup>a</sup>

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

Corresponding author: S. V. Voitekhovich (voitekhovich@bsu.by)

Poly-5-vinyl-N,N'-dimethyltetrazolium salts, the first representatives of ionic carbochain polymers with a positively charged tetrazole ring in the side chain, were synthesised using polymer-analogous transformations of polyacrylonitrile.

### Образец цитирования:

Войтехович СВ, Григорьев ЮВ, Ивашкевич ОА. Синтез и некоторые свойства солей поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;1:46–50.  
EDN: SPABKA

### For citation:

Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Ivashkevich OA. Synthesis and some properties of poly-5-vinyl-N,N'-dimethyltetrazolium salts. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;1:46–50. Russian.  
EDN: SPABKA

### Авторы:

**Сергей Владимирович Войтехович** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

**Юрий Викторович Григорьев** – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.

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

### Authors:

**Sergei V. Voitekhovich**, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

voitekhovich@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-7015-5062>

**Yuri V. Grigoriev**, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory for chemistry of condensed systems.

azole@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-8153-835X>

**Oleg A. Ivashkevich**, doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

ivashkevich@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-5006-2715>

The synthesis of salts involves the cycloaddition reaction of sodium azide to polyacrylonitrile to form poly-5-vinyltetrazole, the exhaustive alkylation of which with dimethyl sulfate leads to poly-5-vinyl-*N,N'*-dimethyltetrazolium methylsulfate. By treating the latter with aqueous solutions of tetrafluoroboric or perchloric acids, poly-5-vinyl-*N,N'*-dimethyltetrazolium tetrafluoroborate and perchlorate were obtained respectively. The high efficiency of using the resulting polymers for the selective extraction of palladium from model systems containing ions of other heavy and transition metals has been demonstrated.

**Keywords:** tetrazoles; polymers; palladium; sorption.

**Acknowledgements.** The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.01.01 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry», state registration No. 20210515).

## Введение

Уникальные свойства производных тетразола, обусловленные относительно высокой термостабильностью гетероцикла, в совокупности со значительной энергоемкостью и высоким содержанием азота определяют большой интерес к тетразолсодержащим полимерам [1; 2]. В частности, они нашли практическое применение и до сих пор активно исследуются как высокоэнергетические компоненты в составе рецептур твердых ракетных топлив, газогенерирующих и взрывчатых смесей и др. [1–5]. Кроме того, их использование в качестве сорбентов для извлечения солей тяжелых металлов из водных растворов [6], полупроводниковых полимеров для оптоэлектроники [7], термостабильных флуоресцентных и светочувствительных материалов [8; 9], прекурсоров металлосодержащих катализаторов [10; 11], а также в качестве компонентов высокотемпературных топливных элементов с полимерным электролитом является перспективным [12]. При этом преимущественно исследуются полимеры, содержащие как в боковой, так и в основной цепи моно- и дизамещенный тетразольный цикл, а также депротонированный тетразолат-анион.

В то же время полимеры, имеющие в своем составе кватернизованные положительно заряженные тетразольные циклы, до сих пор не изучены, несмотря на их привлекательность в качестве полифункциональных материалов. Настоящая работа посвящена исследованию синтеза некоторых солей поли-5-винил-*N,N'*-диметилтетразолия и возможности их использования как реагентов для селективного извлечения палладия из водных растворов. Постановка исследования обусловлена необходимостью разработки селективных методов выделения драгоценных металлов из различных техногенных отходов с применением доступных регенерируемых реагентов.

## Материалы и методы исследования

Элементный анализ образцов проводили на анализаторе FlashEA-1112 (*Thermo Fisher Scientific*, США). Дифференциальный термический анализ проведен на анализаторе STA449 (*Netzsch*, Германия) в атмосфере азота (тигли  $Al_2O_3$ ). Нагревание в интервале температур 30–500 °С осуществляли со скоростью 10 °С/мин. Применяли реагенты и растворители квалификации не ниже «ч.». Для синтеза использовали полиакрилонитрил с молекулярной массой около 25 000.

**Синтез солей поли-5-винил-*N,N'*-диметилтетразолия исчерпывающим метилированием поли-5-винилтетразола.** К раствору 20 г поли-5-винилтетразола (**1**) в 90 мл диметилформамида (DMF) при перемешивании добавляли 50 мл диметилсульфата с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50 °С. По окончании добавления полученный раствор перемешивали 1 ч при 45–50 °С, после чего нагревали до 85–90 °С и перемешивали еще 2 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и при активном перемешивании малыми порциями выливали в 150 мл ацетонитрила. Выпавший осадок отделяли, промывали несколько раз ацетонитрилом и диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при 45–50 °С. Получали 38,9 г метилсульфата поли-5-винил-*N,N'*-диметилтетразолия (**2**) в виде мелкодисперсного белого порошка. Для синтеза тетрафторбората (**3**) и перхлората (**4**) поли-5-винил-*N,N'*-диметилтетразолия реакционную смесь после охлаждения выливали в 200 мл воды, перемешивали и приливали образовавшийся раствор к разбавленным растворам тетрафторборной и хлорной кислот соответственно. Выпавшие осадки фильтровали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при 45–50 °С до постоянного веса. Степень метилирования определяли на основании данных элементного (C, H, N, S) анализа полученных образцов полимера (**2**).

**Сорбция палладия.** Исследование проводили при комнатной температуре в водном растворе при концентрации 0,05 моль/л хлорида палладия, 0,8 моль/л соляной кислоты и расходе полимерного сорбента 10 г/л. Концентрацию ионов палладия в водных растворах определяли методом потенциометрического титрования иодидом калия [13].

## Результаты и их обсуждение

Соли тетразолия полимерного типа, а именно метилсульфат, тетрафторборат и перхлорат поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия (2)–(4), были получены кватернизацией диметилсульфатом поли-5-винилтетразола (1), синтезированного реакцией циклоприсоединения азидата натрия к полиакрилонитрилу [14]. Схема синтеза представлена на рис. 1.

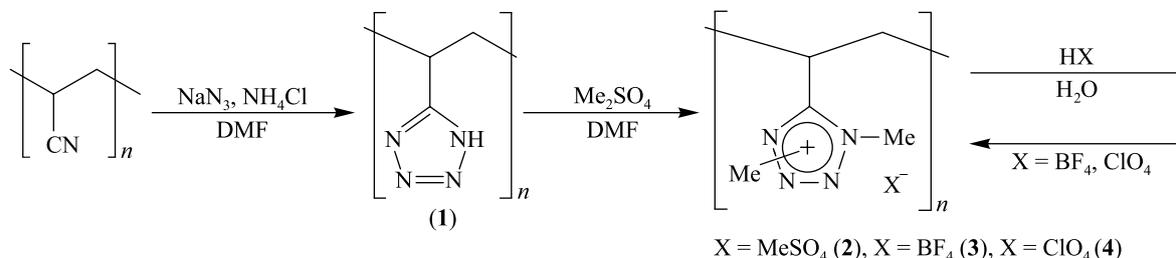


Рис. 1. Схема синтеза солей поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия  
Fig. 1. Synthesis of poly-5-vinyl-N,N'-dimethyltetrazolium salts

На первой стадии синтеза происходит исчерпывающее метилирование гетероцикла в поли-5-винилтетразоле диметилсульфатом с образованием метилсульфата поли-5-винилтетразолия с метильными заместителями в положениях N<sup>1</sup>, N<sup>3</sup> и N<sup>1</sup>, N<sup>4</sup> гетероцикла. Реакция протекает с низкой региоселективностью подобно кватернизации 5-R-тетразолов [15]. Степень конверсии в данном процессе составляет около 90 %. Полученный водорастворимый метилсульфат поли-N,N'-диметил-5-винилтетразолия был переведен действием соответствующих кислот в нерастворимые в воде тетрафторборат и перхлорат. Синтезированные таким образом ионные полимеры (3) и (4) представляют собой белые мелкодисперсные порошки, устойчивые к воздействию удара и трения и стабильные при хранении в нормальных условиях. Отмечается достаточно высокая термическая устойчивость перхлората (4). На рис. 2 показаны кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для этого соединения. Его разложение, по данным комплексного термического анализа, начинается при температуре выше 260 °С, протекает в экзотермическом режиме с максимумом тепловыделения при 279 °С.

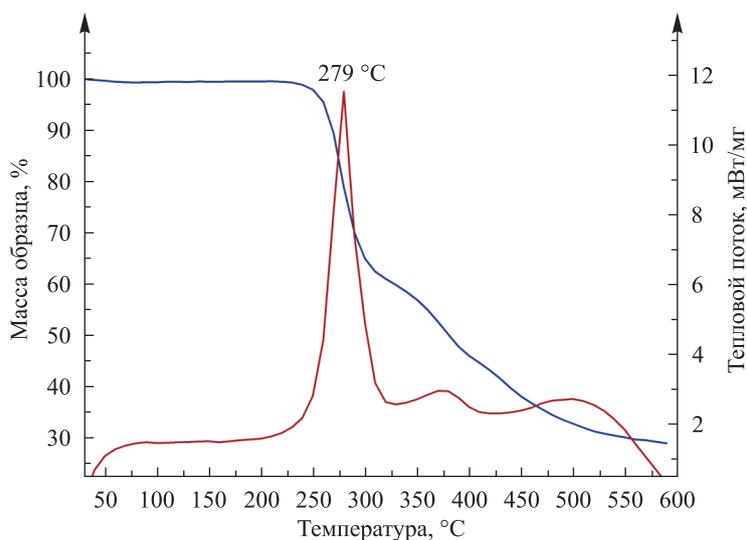


Рис. 2. Графики ТГА и ДСК для полимера (4)  
Fig. 2. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry plots for polymer (4)

Эксперименты по изучению сорбционной способности синтезированных полимерных солей в статических модельных системах, полученных растворением хлорида палладия(II) в соляной кислоте, показали их эффективность для извлечения палладия из водных растворов в виде комплексного аниона PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. В основе механизма сорбции лежит реакция ионного обмена с образованием тетрахлооропалладата(II) поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия (5) (рис. 3). Как показали данные потенциометрического титрования маточных растворов после осуществления процесса сорбции, степень извлечения палладия может достигать 97 %. Результаты сорбции PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> солями поли-N,N'-диметил-5-винилтетразолия приведены в таблице.

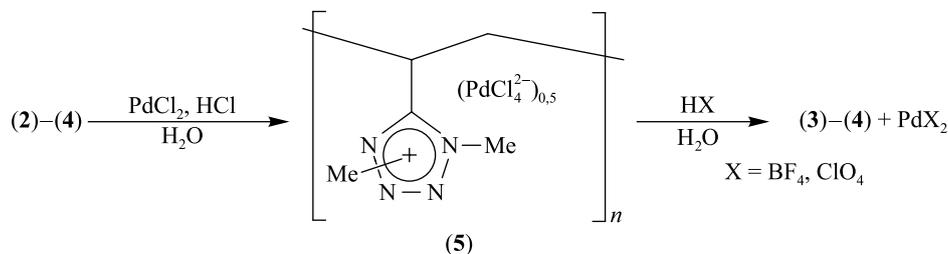


Рис. 3. Химическая схема процессов сорбции и десорбции Pd(II) солями поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия  
Fig. 3. Chemical scheme of the sorption and desorption of Pd(II) by poly-5-vinyl-N,N'-dimethyltetrazolium salts

**Результаты сорбции PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
солями поли-N,N'-диметил-5-винилтетразолия**

**Results of PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> sorption  
by poly-N,N'-dimethyl-5-vinyltetrazolium salts**

| Полимер | Время сорбции, ч | Степень извлечения PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , % |
|---------|------------------|--|
| (2)     | 1                | 93   |
| (2)     | 3                | 96   |
| (3)     | 1                | 86   |
| (3)     | 2                | 91   |
| (3)     | 3                | 92   |
| (4)     | 1                | 93   |
| (4)     | 2                | 96   |
| (4)     | 3                | 97   |

Очевидно, что для практического применения полученных солей поли-5-винилтетразолия в качестве сорбентов необходимо выполнение ряда условий, а именно достижение высокой степени извлечения палладия, а также синтетическая доступность, экспериментальная простота и эффективность регенерации исходного сорбента. Как показали проведенные исследования, данным критериям в полной мере удовлетворяют полимеры (3) и (4). Степень извлечения палладия с их использованием составляет более 90 % уже после 1 ч взаимодействия реагентов. Весьма важным для практического применения является и тот факт, что сорбция PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> полимерами (3) и (4) протекает селективно: присутствие в растворе катионов Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> не влияет на ее протекание. Регенерация исходного сорбента и выделение палладия из полученного материала достигаются путем обработки раствором хлорной или тетрафторборной кислот. Данное превращение протекает практически количественно с образованием нерастворимых в воде солей поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия и раствора соответствующей соли Pd(II).

**Заключение**

Разработан удобный метод получения ионных карбоцепных полимеров с кватернизованным положительно заряженным тетразольным циклом в боковой цепи – солей поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия. Установлена перспективность использования полимеров данного типа для селективного извлечения палладия из водных растворов, содержащих ионы других тяжелых и переходных металлов, с применением реакции ионного обмена.

**Библиографические ссылки**

1. Гапоник ПН, Ивашкевич ОА. Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства. *Вестник БГУ. Серия 2, Химия. Биология. География*. 2013;1:3–29. EDN: SPKZRT.
2. Kizhnyayev VN, Golobokova TV, Pokatilov FA, Vereshchagin LI, Estrin YI. Synthesis of energetic triazole- and tetrazole-containing oligomers and polymers. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017;53(6–7):682–692. DOI: 10.1007/s10593-017-2109-6.
3. Sukhanov GT, Bosov KK, Filippova YV, Sukhanova AG, Krupnova IA, Pivovarova EV. New 5-aminotetrazole-based energetic polymers: synthesis, structure and properties. *Materials*. 2022;15(19):6936. DOI: 10.3390/ma15196936.

4. Klapötke TM, Sproll SM. Investigation of nitrogen-rich energetic polymers based on alkylbridged bis-(1-methyl-tetrazolyldiazines). *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2010;48(1):122–127. DOI: 10.1002/pola.23767.
5. Tarchoun AF, Trache D, Klapötke TM, Khimeche K. Tetrazole-functionalized microcrystalline cellulose: a promising biopolymer for advanced energetic materials. *Chemical Engineering Journal*. 2020;400:125960. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125960.
6. Григорьев ЮВ, Григорьева ИМ, Войтехович СВ, Ивашкевич ОА. Сорбционное извлечение  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из водных растворов тетразолсодержащими полимерами на основе промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2016;60(6):59–63. EDN: XIESNX.
7. Gharbi S, Zrida H, Hriz K, Chemek M, Wazzan N, Majdoub M. Synthesis of new tetrazole based-semiconducting polymers for optoelectronic application: study of the effect of anthracene group on photophysical properties. *Journal of Molecular Structure*. 2022;1250(2):131760. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131760.
8. Akdemir MS, Huber B, Simian M, Mutlu H, Theato P. Main chain 1,5-disubstituted-1H-tetrazole-based polymers via ugi-azide-four-multicomponent polymerization (UA-4MCP). *ACS Applied Polymer Materials*. 2023;5(8):6643–6650. DOI: 10.1021/acscpm.3c01231.
9. Geiselhart CM, Mutlu H, Barner-Kowollik C. Passerini multicomponent reactions enabling self-reporting photosensitive tetrazole polymers. *ACS Macro Letters*. 2021;10(9):1159–1166. DOI: 10.1021/acsmacrolett.1c00280.
10. Zuraev AV, Grigoriev YV, Ivashkevich LS, Lyakhov AS, Ivashkevich OA. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of 1,4-diphenylbutadiyne-1,3. *Journal of Inorganic and General Chemistry*. 2017;643(19):1215–1219. DOI: 10.1002/zaac.201700213.
11. Zuraev AV, Grigoriev YV, Budevich VA, Ivashkevich OA. Copper-polymer nanocomposite: an efficient catalyst for green Huisgen click synthesis. *Tetrahedron Letters*. 2018;59(16):1583–1586. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.03.028.
12. Henkensmeier D, Duong NMH, Brela M, Dyduch K, Michalak A, Jankova K, et al. Tetrazole substituted polymers for high temperature polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(27):14389–14400. DOI: 10.1039/C5TA01936B.
13. Mohamed Zaki MT, Mohamed AES. Potentiometric determination of silver(I), palladium(II) and gold(III) in mixtures by use of an iodide-selective electrode. *Mikrochimica Acta*. 1991;103:191–198. DOI: 10.1007/BF01309025.
14. Gaponik PN, Ivashkevich OA, Karavai VP, Lesnikovich AI, Chernavina NI, Sukhanov GT, et al. Polymers and copolymers based on vinyltetrazoles. 1. Synthesis of poly(5-vinyltetrazole) by polymer-analogous conversion of polyacrylonitrile. *Die angewandte makromolekulare Chemie*. 1994;219(1):77–88. DOI: 10.1002/apmc.1994.052190107.
15. Гапоник ПН, Каравай ВП, Григорьев ЮВ. Синтез 1,4,5- и 1,3,5-трисубstituted солей тетразолия исчерпывающим алкилированием 5-монозамещенных тетразолов диметилсульфатом. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 1997;41(5):66–68. EDN: HASMPJ.

## References

1. Gaponik PN, Ivashkevich OA. Tetrazole-containing polymers: synthesis and properties. *Vestnik BGU. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2013;1:3–29. Russian. EDN: SPKZRT.
2. Kizhnyayev VN, Golobokova TV, Pokatilov FA, Vereshchagin LI, Estrin YI. Synthesis of energetic triazole- and tetrazole-containing oligomers and polymers. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017;53(6–7):682–692. DOI: 10.1007/s10593-017-2109-6.
3. Sukhanov GT, Bosov KK, Filippova YV, Sukhanova AG, Krupnova IA, Pivovarova EV. New 5-aminotetrazole-based energetic polymers: synthesis, structure and properties. *Materials*. 2022;15(19):6936. DOI: 10.3390/ma15196936.
4. Klapötke TM, Sproll SM. Investigation of nitrogen-rich energetic polymers based on alkylbridged bis-(1-methyl-tetrazolyldiazines). *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2010;48(1):122–127. DOI: 10.1002/pola.23767.
5. Tarchoun AF, Trache D, Klapötke TM, Khimeche K. Tetrazole-functionalized microcrystalline cellulose: a promising biopolymer for advanced energetic materials. *Chemical Engineering Journal*. 2020;400:125960. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125960.
6. Grigoriev YV, Grigorieva IM, Voitekhovich SV, Ivashkevich OA. [Sorption extraction of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solutions by tetrazole polymers based on commercial acrylonitrile copolymer]. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2016;60(6):59–63. Russian. EDN: XIESNX.
7. Gharbi S, Zrida H, Hriz K, Chemek M, Wazzan N, Majdoub M. Synthesis of new tetrazole based-semiconducting polymers for optoelectronic application: study of the effect of anthracene group on photophysical properties. *Journal of Molecular Structure*. 2022;1250(2):131760. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131760.
8. Akdemir MS, Huber B, Simian M, Mutlu H, Theato P. Main chain 1,5-disubstituted-1H-tetrazole-based polymers via ugi-azide-four-multicomponent polymerization (UA-4MCP). *ACS Applied Polymer Materials*. 2023;5(8):6643–6650. DOI: 10.1021/acscpm.3c01231.
9. Geiselhart CM, Mutlu H, Barner-Kowollik C. Passerini multicomponent reactions enabling self-reporting photosensitive tetrazole polymers. *ACS Macro Letters*. 2021;10(9):1159–1166. DOI: 10.1021/acsmacrolett.1c00280.
10. Zuraev AV, Grigoriev YV, Ivashkevich LS, Lyakhov AS, Ivashkevich OA. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of 1,4-diphenylbutadiyne-1,3. *Journal of Inorganic and General Chemistry*. 2017;643(19):1215–1219. DOI: 10.1002/zaac.201700213.
11. Zuraev AV, Grigoriev YV, Budevich VA, Ivashkevich OA. Copper-polymer nanocomposite: an efficient catalyst for green Huisgen click synthesis. *Tetrahedron Letters*. 2018;59(16):1583–1586. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.03.028.
12. Henkensmeier D, Duong NMH, Brela M, Dyduch K, Michalak A, Jankova K, et al. Tetrazole substituted polymers for high temperature polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(27):14389–14400. DOI: 10.1039/C5TA01936B.
13. Mohamed Zaki MT, Mohamed AES. Potentiometric determination of silver(I), palladium(II) and gold(III) in mixtures by use of an iodide-selective electrode. *Mikrochimica Acta*. 1991;103:191–198. DOI: 10.1007/BF01309025.
14. Gaponik PN, Ivashkevich OA, Karavai VP, Lesnikovich AI, Chernavina NI, Sukhanov GT, et al. Polymers and copolymers based on vinyltetrazoles. 1. Synthesis of poly(5-vinyltetrazole) by polymer-analogous conversion of polyacrylonitrile. *Die angewandte makromolekulare Chemie*. 1994;219(1):77–88. DOI: 10.1002/apmc.1994.052190107.
15. Gaponik PN, Karavai VP, Grigoriev YV. Synthesis of 1,4,5- and 1,3,5-trisubstituted tetrazolium salts by exhaustive alkylation of 5-monosubstituted tetrazoles with dimethyl sulfate. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 1997;41(5):66–68. Russian. EDN: HASMPJ.

Получена 18.12.2023 / принята 28.12.2023.  
Received 18.12.2023 / accepted 28.12.2023.

УДК 541.64:66.095.26-921

СИНТЕЗ МОНО-, ДИ- И ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
ПОЛИИЗОБУТИЛЕНОВ С КОНЦЕВЫМИ  
ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИН. С. БОГДАН<sup>1), 2)</sup>, Д. И. ШИМАН<sup>1)</sup>, Л. В. ГАПОНИК<sup>1)</sup>, С. В. КОСТЮК<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

Разработан эффективный метод синтеза полиизобутилена с концевыми гидроксильными группами. Метод заключается в совмещении стадий контролируемой катионной полимеризации изобутилена в присутствии комплекса  $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4\text{-iPrOH}$  как соинициатора и алкилирования фенола образовавшимся полиизобутиленом *in situ*, катализируемого хлоридами железа(III) и алюминия. Показано, что высокая скорость алкилирования и степень функционализации в процессе модификации полиизобутилена достигаются при комнатной температуре и использовании кратных избытков комплексов фенола с кислотами Льюиса. Синтезированы моно-, ди- и трифункциональные полиизобутилены с концевыми гидроксильными группами, характеризующиеся широким диапазоном молекулярных масс (1000–10000 г/моль) и низкой полидисперсностью ( $M_w/M_n = 1,2$ ).

**Ключевые слова:** катионная полимеризация; полиизобутилен; алкилирование; фенол.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.01.03 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», № гос. регистрации 20210512).

**Образец цитирования:**

Богдан НС, Шиман ДИ, Гапоник ЛВ, Костюк СВ. Синтез моно-, ди- и трифункциональных полиизобутиленов с концевыми гидроксильными группами. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;1:51–62. EDN: XCHLHG

**For citation:**

Bohdan MS, Shiman DI, Gaponik LV, Kostjuk SV. Synthesis of mono-, di- and trifunctional hydroxyl-terminated polyisobutylenes. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;1:51–62. Russian. EDN: XCHLHG

**Авторы:**

**Николай Сергеевич Богдан** – младший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов<sup>1)</sup>, ассистент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета<sup>2)</sup>.

**Дмитрий Иванович Шиман** – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

**Людмила Владимировна Гапоник** – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

**Сергей Викторович Костюк** – доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов<sup>1)</sup>, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета<sup>2)</sup>.

**Authors:**

**Mikalai S. Bohdan**, junior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes<sup>a</sup> and assistant at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry<sup>b</sup>. [bohdanns@bsu.by](mailto:bohdanns@bsu.by)

**Dmitriy I. Shiman**, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes. [shimand@bsu.by](mailto:shimand@bsu.by)

**Ludmila V. Gaponik**, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes. [gaponikl@bsu.by](mailto:gaponikl@bsu.by)

**Sergei V. Kostjuk**, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes<sup>a</sup> and head of the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry<sup>b</sup>. [kostjuks@bsu.by](mailto:kostjuks@bsu.by)

<https://orcid.org/0000-0002-7466-3662>

## SYNTHESIS OF MONO-, DI- AND TRIFUNCTIONAL HYDROXYL-TERMINATED POLYISOBUTYLENES

M. S. BOHDAN<sup>a, b</sup>, D. I. SHIMAN<sup>a</sup>, L. V. GAPONIK<sup>a</sup>, S. V. KOSTJUK<sup>a, b</sup>

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

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

Corresponding author: M. S. Bohdan (bohdamns@bsu.by)

An effective method for the synthesis of polyisobutylene with terminal hydroxyl groups was developed. The method is based on the combination of controlled cationic polymerisation of isobutylene in the presence of  $\text{FeCl}_3 \cdot 1.4^t\text{PrOH}$  as co-initiator and *in situ* alkylation of phenol by polyisobutylene catalysed by iron(III) and aluminium chlorides. To achieve high alkylation rate and functionalisation degree in the process of polyisobutylene modification the one should proceed at room temperature and the usage of excesses of phenol complexes with chosen Lewis acids. Mono-, di- and trifunctional hydroxyl-terminated polyisobutylenes were synthesised in a broad range of molecular weights (1000–10 000 g/mol) with a low polydispersity ( $M_w/M_n = 1.2$ ).

**Keywords:** cationic polymerisation; polyisobutylene; alkylation; phenol.

**Acknowledgements.** The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.01.03 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry», state registration No. 20210512).

### Введение

Полиизобутилен (ПИБ) – гибкоцепной полимер ( $T_g = -61$  °С [1]), известный своими уникальными свойствами, вытекающими из насыщенности его цепей (ультрафиолетовая и термоокислительная стабильность, низкая газопроницаемость [2], биостойкость [3]). Этим объясняется востребованность данного полимера при создании различных полимерных материалов, в том числе полимерных сеток и блок-сополимеров. Функциональные ПИБ (т. е. ПИБ с одной и более концевыми функциональными группами), получаемые методами контролируемой катионной полимеризации, являются ключевыми интермедиатами в синтезе адгезивов [4], модификаторов поверхности [5], биоматериалов [6], пленок [7].

В последнее время большое внимание уделяется иницирующим системам для катионной полимеризации изобутилена (ИБ) на основе комплексов хлорида железа(III) со спиртами и эфирами. Эти системы были использованы как при синтезе реакционноспособного ПИБ (т. е. монофункционального ПИБ с концевыми винилиденовыми группами) [8–10], так и при контролируемой катионной полимеризации ИБ [11; 12]. Преимуществами иницирующих систем на основе  $\text{FeCl}_3$  перед традиционными ( $\text{TiCl}_4$ ) являются: 1) более высокая активность  $\text{FeCl}_3$  в катионной полимеризации, позволяющая снизить концентрацию соинициатора в реакционной среде [12]; 2) меньшее количество отходов после дезактивации каталитического комплекса; 3) устойчивость  $\text{FeCl}_3$  к гидролизу, дающая возможность осуществлять полимеризацию в контролируемом режиме без введения протонной ловушки [12].

Расширить область применения реакционноспособного ПИБ можно путем его модификации по концевым олефиновым группам с помощью гидроборирования, гидроформилирования, эпоксицирования, сульфонирувания [13–16]. Модификация ПИБ с концевыми винилиденовыми группами также может проводиться посредством алкилирования ароматических соединений по механизму Фриделя – Крафтса и присоединения тиолов по радикальному механизму [17]. Такие постполимеризационные преобразования являются трудоемкими и многостадийными из-за необходимости выделения полимера и его очистки от растворителей и остатков катализатора, что дает импульс к развитию методов синтеза ПИБ с концевыми функциональными группами напрямую из ИБ.

Модификация концевых групп ПИБ до гидроксильных позволяет подвергать их ацилированию [18], тозилрованию [19], различным реакциям  $S_N2$ -замещения (например, с образованием концевых иодных групп [20]), что открывает возможности для синтеза целого ряда полимерных материалов, таких как катализаторы органических реакций и RAFT-полимеризации, агенты межфазного переноса. Полиизобутилен с концевыми гидроксильными группами (ПИБ-ОН) является перспективным полимером, так как он может быть использован как макроинициатор анионной полимеризации [21; 22], в качестве прекурсора в синтезе связующих полиуретановых матриц [23] и матриц для инкапсуляции наночастиц [24], а также для синтеза блок-сополимеров медицинского назначения.

Целью данного исследования является разработка эффективного метода получения моно-, ди- и трифункциональных ПИБ-ОН без стадии выделения полимера. Этот метод заключается в совмещении стадий контролируемой катионной полимеризации ИБ в присутствии  $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$  как соинициатора и алкилирования фенола ПИБ *in situ*, катализируемого хлоридами железа(III) и алюминия.

### Материалы и методы исследования

Все операции по подготовке веществ к синтезу и полимеризацию проводили в сухой стеклянной посуде после трехкратного вакуумирования и заполнения аргоном. Аргон очищали с помощью прибора, предназначенного для тонкой очистки инертных газов от различных примесей и содержащего колонку с активированной окисью алюминия, никель-хромовым катализатором, синтетическими цеолитами NaA и NaX.

Хлористый метилен и *n*-гексан квалификации «х. ч.» (АО «Экос-1», Россия) обрабатывали концентрированной серной кислотой, раствором щелочи или соды, дистиллированной водой до нейтральной реакции универсальной индикаторной бумаги, сушили над  $\text{CaCl}_2$ , кипятили и перегоняли с  $\text{CaH}_2$ . Изопропиловый спирт квалификации «х. ч.» (АО «Экос-1») очищали от перекисей восстановлением дигидратом хлорида олова(II) путем кипячения в течение 2 ч с последующей перегонкой в инертной атмосфере. Хлорид железа(III) с чистотой 98 % (*Fisher Chemical*, США) отбирали и хранили в инертной атмосфере (под аргоном). Изобутилен с чистотой 99,5 % (*Sigma-Aldrich*, Германия) конденсировали в реактор Шленка, погруженный в спиртовую баню, при температуре ниже  $-30^\circ\text{C}$ , пропуская через колонку с драйритом (артикул 26800; *W. A. Hammond Drierite Company*, США). Фенол и анизол с чистотой 99 % (*Merck*, Германия) очищали вакуумной перегонкой. 2-Хлор-2-фенилпропан ( $\text{CumCl}$ ; предназначен для получения монофункционального ПИБ) синтезировали, барботируя газообразный хлороводород через раствор  $\alpha$ -метилстирола с чистотой 99,5 % (*Sigma-Aldrich*) в хлористом метиле при температуре  $0^\circ\text{C}$ . Затем отгоняли растворитель и очищали продукт вакуумной перегонкой. 1,4-Бис(2-хлор-2-пропил)бензол ( $\text{DiCumCl}$ ; предназначен для получения дифункционального ПИБ) синтезировали, барботируя газообразный хлороводород через раствор 1,4-бис(2-гидроксиизопропил)бензола в хлористом метиле при температуре  $0^\circ\text{C}$  с последующим удалением избыточного хлороводорода барботированием аргона до нейтральной реакции универсальной индикаторной бумаги. Затем продукт синтеза дважды перекристаллизовывали из *n*-гексана и сушили в вакууме при комнатной температуре. 1,3,5-Три(2-хлор-2-пропил)бензол ( $\text{TriCumCl}$ ; предназначен для получения трифункционального ПИБ) синтезировали, барботируя газообразный хлороводород через раствор 1,3,5-три(2-гидроксиизопропил)бензола в хлористом метиле при температуре  $0^\circ\text{C}$  с последующим удалением избыточного хлороводорода барботированием аргона до нейтральной реакции универсальной индикаторной бумаги. Затем продукт синтеза дважды перекристаллизовывали из *n*-гексана и сушили в вакууме при комнатной температуре. Чистоту полученных инициаторов контролировали методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ .

**Полимеризация ИБ в присутствии  $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$ .** Процесс полимеризации проводили согласно методике, описанной в работе [12].

**Алкилирование фенола ПИБ.** После достижения конверсии мономера 98–99 % при полимеризации ИБ на иницирующей системе  $\text{DiCumCl}/\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$  к 12 мл реакционной массы ( $m_{\text{ПИБ}} = 0,8$  г) при температуре  $-80^\circ\text{C}$  добавляли 400 мкл раствора кислоты Льюиса ( $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$ ; приготовлен согласно методике, описанной в работе [12]; 0,22 моль/л) и 420 мкл раствора фенола (2,55 моль/л) в хлористом метиле. В другом подходе в реактор вводили 2 мл раствора комплекса  $\text{LA} \cdot \text{PhOH}$  ( $[\text{PhOH}] = 2,55$  моль/л;  $[\text{LA}] = 0,155$  моль/л;  $\text{LA} = \text{FeCl}_3, \text{AlCl}_3$ ), приготовленного постепенным добавлением электронодонора в дисперсию неорганической соли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при температуре  $0^\circ\text{C}$ . Далее реакционную массу нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение заданного времени. Исследование процесса алкилирования производили путем отбора проб ( $\sim 1,5$  мл) раствора модифицируемого полимера, которые высаждали в этиловый спирт. Полученный осадок полимера переосаждали из 10 мл *n*-гексана в 5-кратный избыток этилового спирта. Образец после переосаждения сушили при пониженном давлении (1–2 мм рт. ст.) и температуре  $60^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

**Анализ полимеров.** Среднечисловую ( $M_n$ ) и среднемассовую ( $M_w$ ) молекулярные массы, а также степень полидисперсности ( $M_w/M_n$ ) синтезированных полимеров определяли методом гелепроникающей хроматографии на приборе *Ultimate-3000* (*Thermo Scientific Dionex*, Германия), который был снабжен предколонкой *PLgel Guard* (*Agilent Technologies*, США) размером  $50 \times 7,5$  мм с номинальным размером частиц 5 мкм и колонкой *PLgel MIXED-C* (*Agilent Technologies*) размером  $300 \times 7,5$  мм с номинальным размером частиц 5 мкм, термостатированными при температуре  $30^\circ\text{C}$ , а также двумя детекторами – дифференциальным рефрактометром и детектором на основе диодной матрицы. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран со скоростью элюирования 1 мл/мин при температуре  $30^\circ\text{C}$ . Молекулярно-массовые характеристики ( $M_n$  и  $M_w/M_n$ ) полимеров рассчитывали в программе *Chromeleon* (версия 7.0; *Thermo Scientific Dionex*) по кривым элюирования, основываясь на калибровочных зависимостях, полученных

с применением полистирольных стандартов с  $M_w/M_n \leq 1,05$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  полимеров были получены из растворов полимеров в  $\text{CDCl}_3$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  на приборе Bruker AC-500 (Германия) с частотой 500 МГц. Прибор калиброван по тетраметилсилану и остаткам сигнала растворителя.

Степень алкилирования фенола ПИБ (в %) рассчитывали по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  путем сравнения интегральных интенсивностей сигналов ароматических протонов фрагментов инициатора и 4-гидроксифенильной группы по формуле (для дифункционального ПИБ)  $F_{\text{OH}} = I_i/I_a \cdot 100$ , где  $I_i$  – интенсивность сигнала ароматических протонов фрагмента инициатора в области 7,25 м. д.;  $I_a$  – интенсивность сигнала ароматических протонов фрагмента 4-гидроксифенильной группы в цепи ПИБ в области 6,75 м. д. (рис. 1).

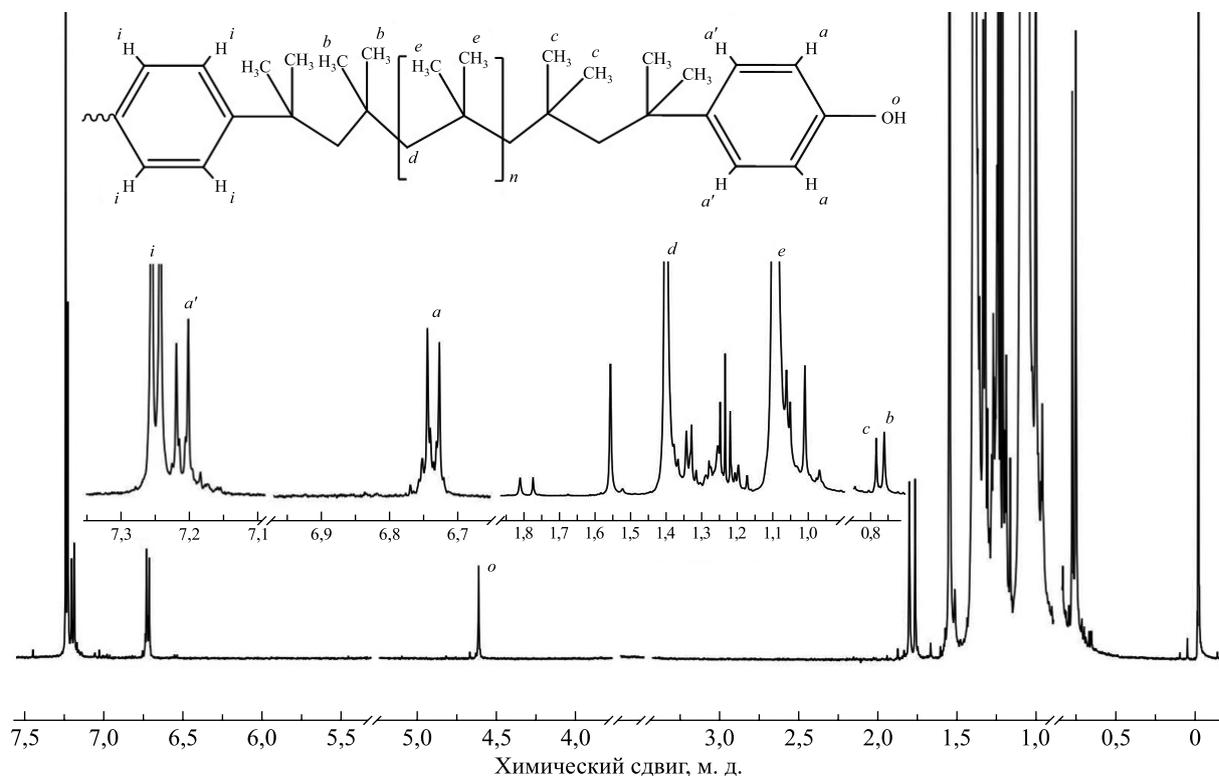


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ПИБ-ОН

Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PIB-OH

## Результаты и их обсуждение

В работе [12] исследована контролируемая катионная полимеризация ИБ в присутствии комплекса  $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4'\text{PrOH}$  в качестве соинициатора. Показано, что использование данной иницирующей системы позволяет получать ПИБ с концевыми хлоридными группами, характеризующиеся широким диапазоном молекулярных масс (1000–20 000 г/моль) и низкой полидисперсностью (1,1–1,2) [12]. В развитие этих исследований в настоящей работе предлагается оригинальный подход, заключающийся в контролируемой катионной полимеризации ИБ на иницирующей системе инициатор/ $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4'\text{PrOH}$  (где инициатор –  $\text{CumCl}$ ,  $\text{DiCumCl}$  и  $\text{TriCumCl}$ ) с последующим введением комплекса кислоты Льюиса с фенолом и образованием ПИБ-ОН (рис. 2).

Как правило, алкилирование осуществляется при низких температурах (до  $-80^\circ\text{C}$ ) [25] для предотвращения побочных реакций перегруппировки и миграции заряда по цепи, приводящих к уменьшению  $M_n$  и уширению молекулярно-массового распределения (см. рис. 2) [26]. Следует отметить, что растворимость фенола при таких температурах крайне низкая, что в сочетании с высокой вязкостью полимерных растворов существенно замедляет процесс алкилирования.

Учитывая вышесказанное, нами было предложено проводить реакцию алкилирования при комнатной температуре. Кроме того, в рамках данного исследования изучено влияние на процесс алкилирования различных кислот Льюиса ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) и кислоты Бренстеда ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), а также разных вариантов ввода фенола (раздельно и в комплексе с кислотой) в систему. Несмотря на выбор более сильных кислот Льюиса, чем  $\text{TiCl}_4$ , использование которого описано в работе [22], полидисперсность образцов, полученных в процессе алкилирования *in situ*, практически не изменяется. Это указывает на минимизацию побочных реакций, приводящих к уменьшению длины цепи при комнатной температуре (табл. 1).

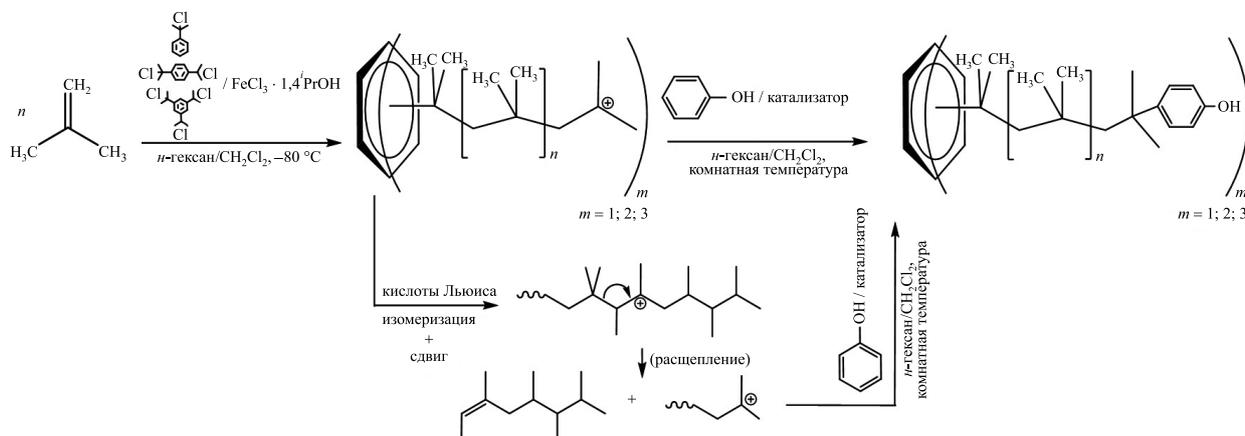


Рис. 2. Схема синтеза ПИБ-ОН различной функциональности без стадии выделения полимера  
Fig. 2. Scheme of PIB-OH synthesis with different functionalities without the polymer isolation

При раздельном вводе фенола и дополнительной порции  $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$  в систему модификация ПИБ за 5 ч протекает на 53 %, затем реакция алкилирования останавливается (см. табл. 1, опыт 1). Это может быть связано с наличием донорно-акцепторного взаимодействия молекулы изопропилового спирта со свободными  $d$ -орбиталями атома Fe в  $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$ , что снижает каталитическую активность комплекса [12]. Алкилирование фенола ПИБ в присутствии серной кислоты (в 4-кратном избытке по отношению к макромолекулам ПИБ) за 2 сут проходит лишь на 42 %, что подтверждает низкую каталитическую активность кислот Бренстеда в реакции Фриделя – Крафтса (см. табл. 1, опыт 2) [22; 24].

Таблица 1

Результаты алкилирования ароматических соединений ПИБ  
с использованием различных катализаторов

Table 1

Results of aromatic compounds alkylation with PIB  
using different catalysts

| Номер опыта | Катализатор, метод ввода фенола                    | [LA] : [PhOH] : [PIB] | Время алкилирования, ч | $M_n$ , г/моль | $M_w/M_n$ | Функциональность по конечным группам, мол. % |                 |
|-------------|--|-----------------------|------------------------|----------------|-----------|--|-----------------|
|             |  |                       |                        |                |           | Хлор   | 4-Гидроксифенил |
| 1           | $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$ , раздельно | –                     | 0                      | 1130           | 1,17      | 95   | 0               |
|             |  | 1 : 10 : 1            | 5                      | 1550           | 1,20      | 3  | 53              |
|             |  | 1 : 10 : 1            | 12                     | 1470           | 1,23      | 4  | 51              |
| 2           | $\text{H}_2\text{SO}_4$ , раздельно                | –                     | 0                      | 1240           | 1,15      | 93   | 0               |
|             |  | 4 : 10 : 1            | 48                     | 1670           | 1,16      | 1  | 42              |
| 3           | $\text{FeCl}_3 \cdot \text{PhOH}$ , в комплексе    | –                     | 0                      | 1350           | 1,15      | 97   | 0               |
|             |  | 0,5 : 5 : 1           | 8                      | 1430           | 1,15      | 0  | 72              |
|             |  | 0,5 : 5 : 1           | 12                     | 1560           | 1,17      | 0  | 73              |
| 4           | $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PhOH}$ , в комплексе    | –                     | 0                      | 6770           | 1,17      | 89   | 0               |
|             |  | 1 : 10 : 1            | 4                      | 5720           | 1,24      | 0  | 28              |
| 5*          | $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PhOCH}_3$ , в комплексе | –                     | 0                      | 6340           | 1,25      | 92   | 0               |
|             |  | 1 : 10 : 1            | 2                      | 5450           | 1,30      | 0  | 100             |

Примечания: 1. Условия полимеризации:  $T = -80$  °C;  $[\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}] = 19$  ммоль/л;  $[\text{ИБ}] = 1,2$  моль/л; растворитель –  $n$ -гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60 : 40 по объему); время – 2 мин. 2. Условия модификации: комнатная температура.

\*В качестве субстрата был использован анизол.

Приготовление комплекса кислоты Льюиса с фенолом в хлористом метиле с последующим вводом его в систему [27] позволяет значительно ускорить протекание процесса алкилирования. Использование комплекса  $\text{FeCl}_3$  с фенолом, по сравнению с раздельным введением компонентов модификации, позволяет достичь степени алкилирования 72 % даже при 5-кратном избытке субстрата, однако на этом процесс останавливается (см. табл. 1, опыт 3). Кроме того, пересаживание образцов не позволяет в полной мере избавиться от примесей, содержащих  $\text{FeCl}_3$ , ввиду комплексообразования хлорида железа(III) с фенолом,

что требует дополнительной стадии отмывки. Побочное взаимодействие фенольных групп с  $\text{FeCl}_3$  косвенно подтверждается отсутствием в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  характерного сигнала гидроксильной группы фенольного остатка (4,6 м. д.).

Хлорид алюминия отличается более сильной кислотностью по Льюису, чем хлорид железа(III) [28]. Однако при использовании комплекса  $\text{AlCl}_3$  с фенолом в процессе модификации ПИБ реакция останавливается на степени алкилирования 28 % (см. табл. 1, опыт 4). Более того, наблюдаются уширение молекулярно-массового распределения и снижение  $M_n$ , что может указывать на протекание процессов изомеризации и (или) расщепления цепи (см. табл. 1, опыт 4). Смена субстрата реакции Фриделя – Крафтса с фенола на анизол в присутствии  $\text{AlCl}_3$  приводит к получению ПИБ- $\text{OCH}_3$  с 100 % функциональностью всего за 2 ч (см. табл. 1, опыт 5, рис. 3), что подтверждает побочное взаимодействие фенола с присутствующим в реакторе соинициатором на основе  $\text{FeCl}_3$ .

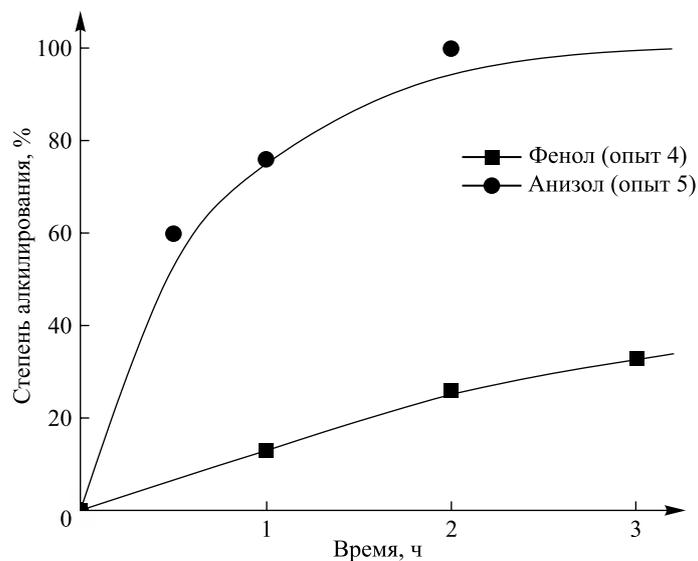


Рис. 3. Зависимость степени алкилирования субстрата ПИБ от времени для опытов 4 и 5 (см. табл. 1)

Fig. 3. The dependence of substrate alkylation rate with PIB vs time for entries 4 and 5 (see table 1)

В случае 20-кратного избытка фенола по отношению к ПИБ алкилирование в присутствии комплекса  $\text{AlCl}_3$  с фенолом полностью протекает за 9 ч (табл. 2, опыт 6). В случае же 40-кратного избытка фенола такого результата можно добиться всего за 2,5 ч (см. табл. 2, опыт 7). Несмотря на увеличение количества кислоты Льюиса в реакционной смеси, значительного повышения полидисперсности не наблюдается (см. табл. 2).

В случае 40-кратного избытка фенола по отношению к ПИБ при модификации ПИБ до ПИБ-ОН в присутствии  $\text{FeCl}_3$  степень алкилирования 100 % достигается всего за 1 ч (см. табл. 2, опыт 8). Однако исследование данного продукта реакции методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  затруднено парамагнитными примесями, природа которых была описана выше. Для удаления остатков железа полученный раствор ПИБ в *n*-гексане промывали разбавленной (0,1 моль/л) азотной кислотой, затем водой до нейтральной реакции универсальной индикаторной бумаги, что привело к сужению сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  и появлению сигнала гидроксильной группы (4,6 м. д.).

В целом использование  $\text{AlCl}_3$  в качестве катализатора реакции Фриделя – Крафтса ПИБ с фенолом более предпочтительно ввиду отсутствия потребности в дополнительной отмывке полимерных образцов.

Алкилирование фенола предварительно выделенным и очищенным ПИБ протекает с меньшей скоростью, чем алкилирование по методу, разработанному в настоящем исследовании (см. рис. 2 и табл. 2, опыты 9 и 10). При использовании ПИБ-Cl, полученного по методике, описанной в работе [12], степени алкилирования 98 % удается достичь лишь за 9 ч (см. табл. 2, опыт 9). В случае модификации концевых винилиденовых групп ПИБ до 4-гидроксифенильных (дифункциональный *экзо*-ПИБ, полученный по методике, описанной в работе [12]) фенол алкилируется *экзо*-ПИБ за 24 ч всего на 50 % (см. табл. 2, опыт 10). При этом в продукте наблюдается образование 18 мол. % концевых хлоридных групп (см. табл. 2, опыт 10), что согласуется с высказанным в работе [22] предположением о взаимодействии винилиденовых связей *экзо*-ПИБ с гидролизованым катализатором.

Таблица 2

Влияние концентрации субстрата на алкилирование фенола дифункциональным ПИБ  
с помощью различных кислот Льюиса

Table 2

Effect of substrate concentration on the alkylation of phenol  
with difunctional PIB using different Lewis acids

| Номер опыта | Кислота Льюиса    | [LA] : [PhOH] : [PIB] | Время алкилирования, ч | $M_n$ , г/моль | $M_w/M_n$ | Функциональность по концевым группам, мол. % |                 |
|-------------|-------------------|-----------------------|------------------------|----------------|-----------|--|-----------------|
|             |                   |                       |                        |                |           | Хлор   | 4-Гидроксифенил |
| 6           | AlCl <sub>3</sub> | –                     | 0                      | 4630           | 1,17      | 89   | 0               |
|             |                   | 2 : 20 : 1            | 5                      | 4510           | 1,17      | 0  | 64              |
|             |                   | 2 : 20 : 1            | 9                      | 4430           | 1,20      | 0  | 100             |
| 7           | AlCl <sub>3</sub> | –                     | 0                      | 4380           | 1,16      | 91   | 0               |
|             |                   | 4 : 40 : 1            | 2,5                    | 4610           | 1,18      | 0  | 100             |
| 8           | FeCl <sub>3</sub> | –                     | 0                      | 6600           | 1,16      | 94   | 0               |
|             |                   | 4 : 40 : 1            | 1                      | 6840           | 1,15      | 0  | 100             |
| 9*          | AlCl <sub>3</sub> | –                     | 0                      | 11 900         | 1,11      | 95   | 0               |
|             |                   | 4 : 40 : 1            | 9                      | 12 160         | 1,11      | 2  | 98              |
| 10*         | AlCl <sub>3</sub> | –                     | 0                      | 8240           | 1,14      | 0  | 0               |
|             |                   | 4 : 40 : 1            | 24                     | –              | –         | 18   | 50              |

Примечания: 1. Условия полимеризации:  $T = -80$  °C; [DiCumCl] = 9 ммоль/л; [FeCl<sub>3</sub> · 1,4'PrOH] = 19 ммоль/л; [ИБ] = 1,2 моль/л; растворитель – *n*-гексан/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 : 40 по объему); время – 2 мин. 2. Условия модификации: комнатная температура.

\*Фенол алкилировали выделенными дифункциональными ПИБ-Cl (опыт 9) и *экзо*-ПИБ (опыт 10) в схожих условиях.

Из данных спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H (см. табл. 2, рис. 4) следует, что принципиальное отличие процесса алкилирования фенола ПИБ *in situ* от модификации предварительно выделенного полимера заключается в практически полной ионизации «спящих» (т. е. хлоридных) концевых групп ПИБ. Такой вывод вытекает из почти полного исчезновения сигналов метильных и метиленовой групп концевого хлоридного фрагмента (1,96 и 1,69 м. д. соответственно) (см. рис. 4, буквы *h* и *g*) при вводе комплекса фенола к макрокатионам ПИБ и появления сигналов различных концевых олефиновых групп и 4-гидроксифенильного фрагмента (4,5–4,6 м. д.) (см. рис. 4, спектр 2). В свою очередь, при алкилировании выделенного ПИБ-Cl наблюдается постепенное уменьшение количества концевых хлоридных групп с пропорциональным возрастанием количества 4-гидроксифенильных групп (см. табл. 2, опыт 9).

Отсутствие в полностью модифицированном ПИБ любых сигналов концевых групп, кроме мнимых дуплетов (6,75 и 7,22 м. д.) в ароматической части спектра ЯМР <sup>1</sup>H, свидетельствует о том, что по выбранной методике фенол алкилируется ПИБ строго в *para*-положение по отношению к гидроксильной группе.

Эксклюзионные хроматограммы полученных образцов свидетельствуют о том, что синтезированные ПИБ-ОН обладают ярко выраженным унимодальным молекулярно-массовым распределением (рис. 5). Из данных гелепроникающей хроматографии заметно образование некоторого количества низкомолекулярных примесей в ходе побочных процессов изомеризации и миграции заряда по цепи при модификации ПИБ (см. рис. 5). Однако влияние этих процессов на полидисперсность образующихся ПИБ-ОН незначительно ( $M_w/M_n$  увеличивается с 1,16 до 1,18) (см. табл. 2, опыт 7).

Использование разработанного авторами подхода к модификации ПИБ позволяет синтезировать ПИБ-ОН различной функциональности (моно-, ди- и трифункциональные) (табл. 3 и рис. 6) с разной молекулярной массой (рис. 7) без изменения полидисперсности ПИБ, полученного контролируемой катионной полимеризацией (см. табл. 3).

Скорость и степень алкилирования фенола ПИБ по выбранной методике не зависят от молекулярной массы ПИБ. Скорость реакции алкилирования зависит только от заданного избытка субстрата. Так, в случае 40-кратного избытка фенола превращение всех концевых групп в 4-гидроксифенильные занимало одинаковое время (2,5 ч) (см. табл. 3 и рис. 7).

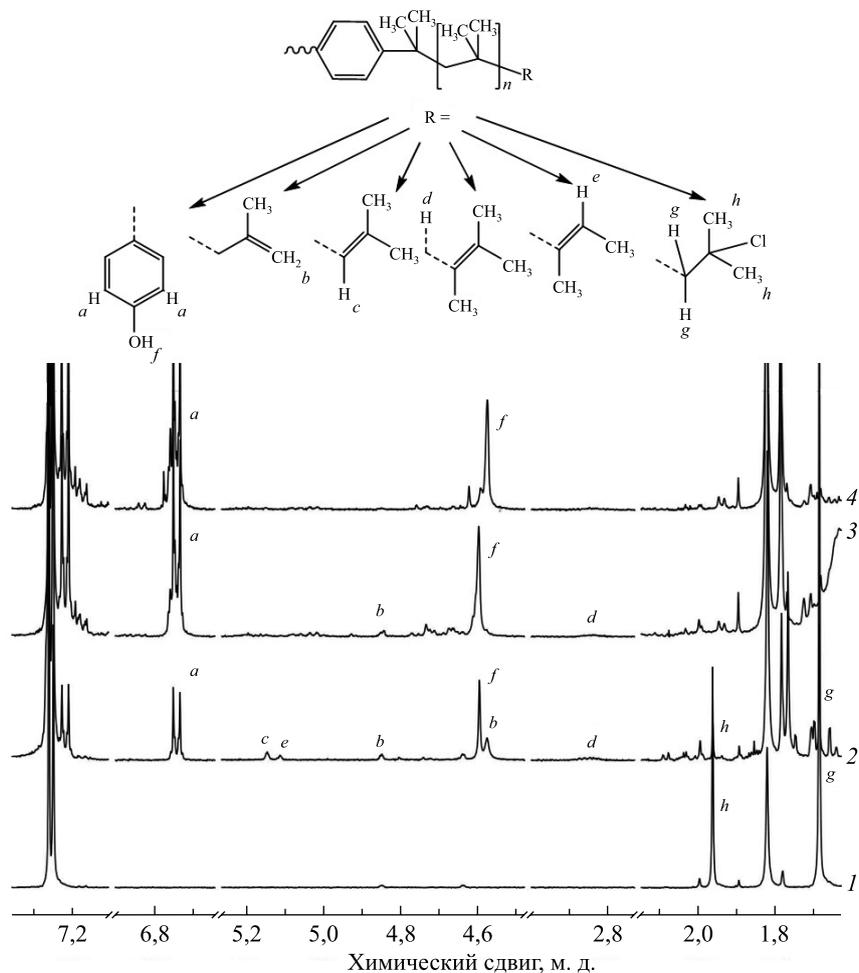


Рис. 4. Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  ПИБ-ОН с различной степенью алкилирования (1 – 0 %, 2 – 36 %, 3 – 58 %, 4 – 89 %)

Fig. 4. Fragments of  $^1\text{H}$  NMR spectra of PIB-OH with different degree of alkylation (1 – 0 %, 2 – 36 %, 3 – 58 %, 4 – 89 %)

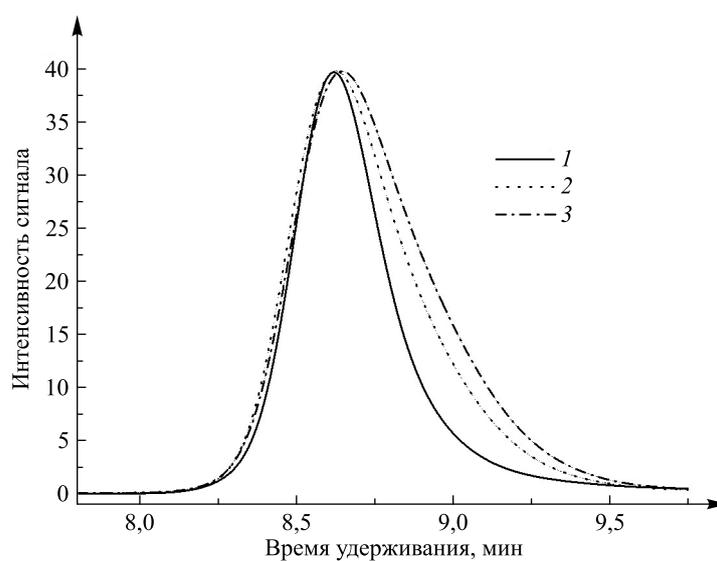


Рис. 5. Эксклюзионные хроматограммы ПИБ-ОН для опыта 7 (см. табл. 2).  
 Время алкилирования: 1 – 0 ч, 2 – 1 ч, 3 – 2 ч

Fig. 5. Size-exclusion chromatography curves of PIB-OH for entry 7 (see table 2).  
 Alkylation time: 1 – 0 h, 2 – 1 h, 3 – 2 h

Таблица 3

Алкилирование фенола ПИБ различной функциональности с помощью комплекса с хлоридом алюминия

Table 3

Alkylation of phenol with PIB of various functionalities using phenol complex with aluminium chloride

| Номер опыта | Функциональность ПИБ | $M_n$ , г/моль | $M_w/M_n$ | Функциональность по концевым группам, мол. % |                 |
|-------------|----------------------|----------------|-----------|--|-----------------|
|             |                      |                |           | Хлор   | 4-Гидроксифенил |
| 11          | Монофункциональный   | 1430           | 1,15      | 97   | 0               |
|             |                      | 1600           | 1,15      | 0  | 98              |
| 12          | Дифункциональный     | 6600           | 1,16      | 94   | –               |
|             |                      | 6840           | 1,15      | 0  | 100             |
| 13          | Трифункциональный    | 2900           | 1,17      | 74   | –               |
|             |                      | 3200           | 1,17      | 0  | 97              |

Примечания: 1. Условия полимеризации:  $T = -80\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $[\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}] = 19\text{ ммоль/л}$ ;  $[\text{ИБ}] = 1,2\text{ моль/л}$ ; функциональность и молекулярную массу ПИБ определяли инициаторы (CumCl, DiCumCl и TriCumCl для моно-, ди- и трифункционального ПИБ соответственно); растворитель – *n*-гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60 : 40 по объему); время – 2 мин. 2. Условия модификации: комнатная температура;  $[\text{AlCl}_3] : [\text{PhOH}] : [\text{ПИБ}] = 4 : 40 : 1$ ; время – 2,5 ч.

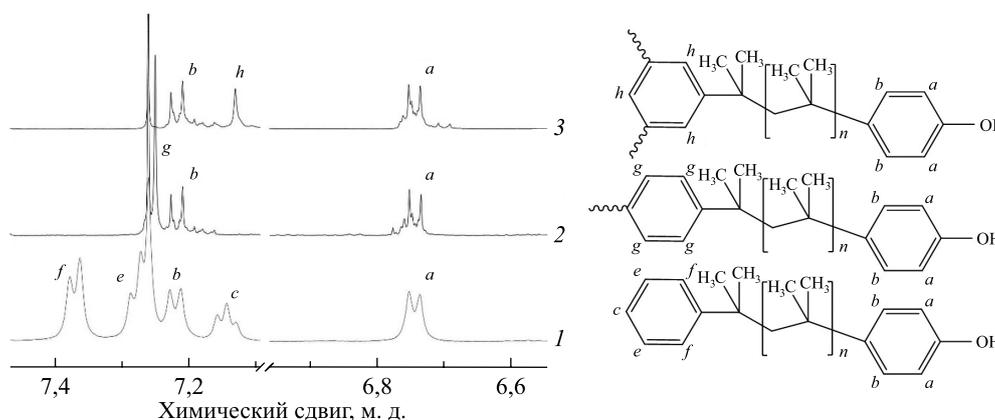


Рис. 6. Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  ПИБ-ОН различной функциональности (1 – монофункциональный, 2 – дифункциональный, 3 – трифункциональный)

Fig. 6. Fragments of  $^1\text{H}$  NMR spectra of PIB-OH with different functionalities (1 – monofunctional, 2 – difunctional, 3 – trifunctional)

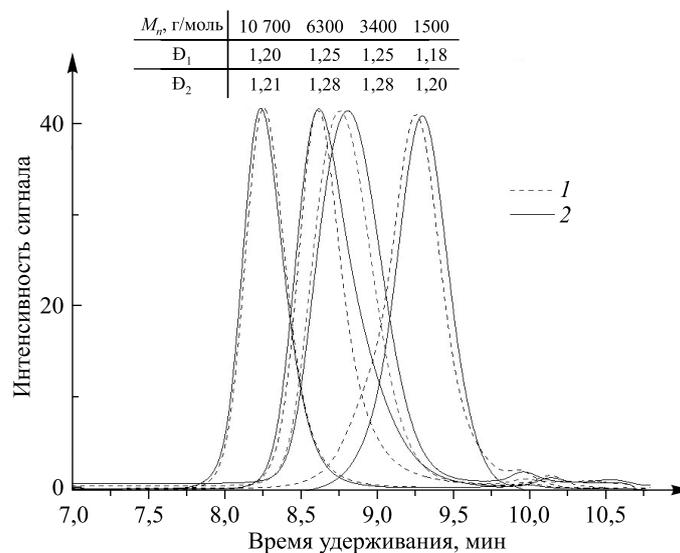


Рис. 7. Эксклюзионные хроматограммы (1 – до модификации, 2 – после модификации) ПИБ-ОН с различной молекулярной массой ( $\text{Đ}_1$  – полидисперсность до модификации,  $\text{Đ}_2$  – полидисперсность после модификации; время алкилирования – 2,5 ч)

Fig. 7. Size exclusion chromatography curves (1 – before the modification, 2 – after the modification) of PIB-OH with various molecular masses ( $\text{Đ}_1$  – polydispersity before the modification,  $\text{Đ}_2$  – polydispersity after the modification; alkylation time – 2,5 h)

## Заклучение

Предложен эффективный метод синтеза ПИБ-ОН без стадии выделения полимера. Разработанный метод заключается в совмещении стадий контролируемой катионной полимеризации ИБ и алкилирования фенола ПИБ при комнатной температуре. Показано, что наибольшей скорости модификации удастся достичь в присутствии кратных избытков комплексов состава  $LA \cdot PhOH$  ( $LA = AlCl_3, FeCl_3$ ) по отношению к ПИБ. В таких условиях минимизированы побочные реакции, приводящие к уменьшению длины цепи, а скорость модификации не зависит от молекулярной массы ПИБ. Были получены моно-, ди- и трифункциональные ПИБ-ОН с молекулярной массой в диапазоне 1000–10 000 г/моль и низкой полидисперсностью ( $M_w/M_n = 1,2$ ).

## Библиографические ссылки

1. Brandrup J, Immergut EH, McDowell W, editors. *Polymer handbook*. 2<sup>nd</sup> edition. New York: John Wiley & Sons; 1975. [1408 p.].
2. Le Floch P, Meixuanzi S, Tang J, Liu J, Suo Z. Stretchable seal. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2018;10(32):27333–27343. DOI: 10.1021/acsami.8b08910.
3. Pinchuk L, Wilson GJ, Barry JJ, Schoephoerster RT, Parel J-M, Kennedy JP. Medical applications of poly(styrene-*block*-isobutylene-*block*-styrene) («SIBS»). *Biomaterials*. 2008;29(4):448–460. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.09.041.
4. Wang KS, Osborne JL, Hunt JA, Nelson MK, inventors; Alza Corporation, assignee. *Polyisobutylene adhesives for transdermal devices*. United States patent US 5508038. 1996 April 16.
5. Zirbs R, Binder W, Gahleitner M, Machl D. «Grafting from»-living cationic polymerization of poly(isobutylene) from silica-nanoparticle surfaces. *Macromolecular Symposia*. 2007;254:93–96. DOI: 10.1002/masy.200750814.
6. Puskas JE, Chen Y, Dahman Y, Padavan D. Polyisobutylene-based biomaterials. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2004;42(13):3091–3109. DOI: 10.1002/pola.20114.
7. Tripathy R, Ojha U, Faust R. Polyisobutylene modified bisphenol A diglycidyl ether based epoxy resins possessing improved mechanical properties. *Macromolecules*. 2011;44(17):6800–6809. DOI: 10.1021/ma201081y.
8. Guo A-R, Yang X-J, Yan P-F, Wu Y-X. Synthesis of highly reactive polyisobutylenes with *exo*-olefin terminals via controlled cationic polymerization with  $H_2O/FeCl_3/PrOH$  initiating system in nonpolar hydrocarbon media. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2013;51(19):4200–4212. DOI: 10.1002/pola.26834.
9. Kumar R, Dimitrov P, Bartelson KJ, Emert J, Faust R. Polymerization of isobutylene by  $GaCl_3$  or  $FeCl_3$ /ether complexes in nonpolar solvents. *Macromolecules*. 2012;45(21):8598–8603. DOI: 10.1021/ma3017585.
10. Kumar R, De P, Zheng B, Huang K-W, Emert J, Faust R. Synthesis of highly reactive polyisobutylene with  $FeCl_3$ /ether complexes in hexane; kinetic and mechanistic studies. *Polymer Chemistry*. 2015;6(2):322–329. DOI: 10.1039/C4PY01039F.
11. Yan P-F, Guo A-R, Liu Q, Wu Y-X. Living cationic polymerization of isobutylene cointiated by  $FeCl_3$  in the presence of isopropanol. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2012;50(16):3383–3392. DOI: 10.1002/pola.26126.
12. Bohdan M, Shiman DI, Nikishau PA, Vasilenko IV, Kostjuk SV. Quasiliving carbocationic polymerization of isobutylene using  $FeCl_3$  as an efficient and water-tolerant Lewis acid: synthesis of well-defined telechelic polyisobutylenes. *Polymer Chemistry*. 2022;13(42):6010–6021. DOI: 10.1039/D2PY01106A.
13. Szabó Á, Wacha A, Thomann R, Szarka G, Bóta A, Béla Iván. Synthesis of poly(methyl methacrylate)-poly(poly(ethylene glycol) methacrylate)-polyisobutylene ABCBA pentablock copolymers by combining quasiliving carbocationic and atom transfer radical polymerizations and characterization thereof. *Journal of Macromolecular Science. Part A, Pure and Applied Chemistry*. 2015;52(4):252–259. DOI: 10.1080/10601325.2015.1007268.
14. Di Serio M, Garaffa R, Santacesaria E. Hydroformylation of polyisobutene. *Journal of Molecular Catalysis*. 1991;69(1):1–14. DOI: 10.1016/0304-5102(91)80099-O.
15. Storey RF, Lee Y. Sulfonation of *tert*-alkyl chlorides: application to the *tert*-chloride-terminated polyisobutylene system. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 1991;29(3):317–325. DOI: 10.1002/pola.1991.080290304.
16. Zhang C-L, Wu Y-X, Xu X, Li Y, Feng L, Wu G-Y. Synthesis of polyisobutylene with arylamino terminal group by combination of cationic polymerization with alkylation. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2008;46(3):936–946. DOI: 10.1002/pola.22437.
17. Boileau S, Mazeaud-Henri B, Blackborow R. Reaction of functionalised thiols with oligoisobutenes via free-radical addition: some new routes to thermoplastic crosslinkable polymers. *European Polymer Journal*. 2003;39(7):1395–1404. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00388-9.
18. Kulai I, Karpus A, Bergbreiter DE, Al-Hashimi M, Bazzi HS. Organocatalytic Michael addition as a method for polyisobutylene chain-end functionalization. *Macromolecular Rapid Communications*. 2020;41(17):2000382. DOI: 10.1002/marc.202000382.
19. Páztói B, Trötschler TM, Szabó Á, Szarka G, Kerschler B, Mühlaupt R, et al. Synthesis of tosyl- and nosyl-ended polyisobutylenes with high extent of functionalities: the effect of reaction conditions. *Polymers*. 2020;12(11):2504. DOI: 10.3390/polym12112504.
20. Samunual P, Bergbreiter DE.  $S_N2$  reactions in hydrocarbon solvents using ammonium-terminated polyisobutylene oligomers as phase-solubilizing agents and catalysts. *The Journal of Organic Chemistry*. 2018;83(18):11101–11107. DOI: 10.1021/acs.joc.8b01718.
21. Castano M, Alvarez A, Becker ML, Puskas JE. Synthesis of polyisobutylene-polycaprolactone block copolymers using enzyme catalysis. *Express Polymer Letters*. 2016;10(8):693–700. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2016.62.
22. Никишев ПА, Ксендзов ЕА, Шиман ДИ, Гапоник ЛВ, Костюк СВ. Синтез функционализированного полиизобутилена и его блок-сополимеров с D,L-лактидом. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:40–50. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-40-50.
23. Toth K, Kecec NC, Nugay N, Kennedy JP. Polyisobutylene-based polyurethanes. VIII. Polyurethanes with —O—S—PIB—S—O— soft segments. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2016;54(8):1119–1131. DOI: 10.1002/pola.27951.

24. Prudnikau A, Shiman DI, Ksendzov E, Harwell J, Bolotina EA, Nikishau PA, et al. Design of cross-linked polyisobutylene matrix for efficient encapsulation of quantum dots. *Nanoscale Advances*. 2021;3(5):1443–1454. DOI: 10.1039/D0NA01012J.
25. Morgan DL, Storey RF. End-quenching of quasi-living isobutylene polymerizations with alkoxybenzene compounds. *Macromolecules*. 2009;42(18):6844–6847. DOI: 10.1021/ma901479n.
26. Dimitrov P, Emert J, Hua J, Keki S, Faust R. Mechanism of isomerization in the cationic polymerization of isobutylene. *Macromolecules*. 2011;44(7):1831–1840. DOI: 10.1021/ma102645w.
27. Lange A, Csihony S, Kleiner M, inventors; BASF SE, assignee. *Process for preparing functionalized polyisobutenes and derivatives thereof*. United States patent US 2015/0315309 A1. 2015 November 5.
28. Gaffen JR, Bentley JN, Torre LC, Chu C, Baumgartner T, Caputo CB. A simple and effective method of determining Lewis acidity by using fluorescence. *Chem*. 2019;5(6):1567–1583. DOI: 10.1016/j.chempr.2019.03.022.

## References

1. Brandrup J, Immergut EH, McDowell W, editors. *Polymer handbook*. 2<sup>nd</sup> edition. New York: John Wiley & Sons; 1975. [1408 p.].
2. Le Floch P, Meixuanzi S, Tang J, Liu J, Suo Z. Stretchable seal. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2018;10(32):27333–27343. DOI: 10.1021/acsami.8b08910.
3. Pinchuk L, Wilson GJ, Barry JJ, Schoephoerster RT, Parel J-M, Kennedy JP. Medical applications of poly(styrene-*block*-isobutylene-*block*-styrene) («SIBS»). *Biomaterials*. 2008;29(4):448–460. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.09.041.
4. Wang KS, Osborne JL, Hunt JA, Nelson MK, inventors; Alza Corporation, assignee. *Polyisobutylene adhesives for transdermal devices*. United States patent US 5508038. 1996 April 16.
5. Zirbs R, Binder W, Gahleitner M, Machl D. «Grafting from»-living cationic polymerization of poly(isobutylene) from silica-nanoparticle surfaces. *Macromolecular Symposia*. 2007;254:93–96. DOI: 10.1002/masy.200750814.
6. Puskas JE, Chen Y, Dahman Y, Padavan D. Polyisobutylene-based biomaterials. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2004;42(13):3091–3109. DOI: 10.1002/pola.20114.
7. Tripathy R, Ojha U, Faust R. Polyisobutylene modified bisphenol A diglycidyl ether based epoxy resins possessing improved mechanical properties. *Macromolecules*. 2011;44(17):6800–6809. DOI: 10.1021/ma201081y.
8. Guo A-R, Yang X-J, Yan P-F, Wu Y-X. Synthesis of highly reactive polyisobutylenes with *exo*-olefin terminals via controlled cationic polymerization with H<sub>2</sub>O/FeCl<sub>3</sub>/PrOH initiating system in nonpolar hydrocarbon media. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2013;51(19):4200–4212. DOI: 10.1002/pola.26834.
9. Kumar R, Dimitrov P, Bartelson KJ, Emert J, Faust R. Polymerization of isobutylene by GaCl<sub>3</sub> or FeCl<sub>3</sub>/ether complexes in nonpolar solvents. *Macromolecules*. 2012;45(21):8598–8603. DOI: 10.1021/ma3017585.
10. Kumar R, De P, Zheng B, Huang K-W, Emert J, Faust R. Synthesis of highly reactive polyisobutylene with FeCl<sub>3</sub>/ether complexes in hexane; kinetic and mechanistic studies. *Polymer Chemistry*. 2015;6(2):322–329. DOI: 10.1039/C4PY01039F.
11. Yan P-F, Guo A-R, Liu Q, Wu Y-X. Living cationic polymerization of isobutylene coinitiated by FeCl<sub>3</sub> in the presence of isopropanol. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2012;50(16):3383–3392. DOI: 10.1002/pola.26126.
12. Bohdan M, Shiman DI, Nikishau PA, Vasilenko IV, Kostjuk SV. Quasiliving carbocationic polymerization of isobutylene using FeCl<sub>3</sub> as an efficient and water-tolerant Lewis acid: synthesis of well-defined telechelic polyisobutylenes. *Polymer Chemistry*. 2022;13(42):6010–6021. DOI: 10.1039/D2PY01106A.
13. Szabó Á, Wacha A, Thomann R, Szarka G, Bóta A, Béla Iván. Synthesis of poly(methyl methacrylate)-poly(poly(ethylene glycol) methacrylate)-polyisobutylene ABCBA pentablock copolymers by combining quasiliving carbocationic and atom transfer radical polymerizations and characterization thereof. *Journal of Macromolecular Science. Part A, Pure and Applied Chemistry*. 2015;52(4):252–259. DOI: 10.1080/10601325.2015.1007268.
14. Di Serio M, Garaffa R, Santacesaria E. Hydroformylation of polyisobutene. *Journal of Molecular Catalysis*. 1991;69(1):1–14. DOI: 10.1016/0304-5102(91)80099-O.
15. Storey RF, Lee Y. Sulfonation of *tert*-alkyl chlorides: application to the *tert*-chloride-terminated polyisobutylene system. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 1991;29(3):317–325. DOI: 10.1002/pola.1991.080290304.
16. Zhang C-L, Wu Y-X, Xu X, Li Y, Feng L, Wu G-Y. Synthesis of polyisobutylene with arylamino terminal group by combination of cationic polymerization with alkylation. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2008;46(3):936–946. DOI: 10.1002/pola.22437.
17. Boileau S, Mazeaud-Henri B, Blackborow R. Reaction of functionalised thiols with oligoisobutenes via free-radical addition: some new routes to thermoplastic crosslinkable polymers. *European Polymer Journal*. 2003;39(7):1395–1404. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00388-9.
18. Kulai I, Karpus A, Bergbreiter DE, Al-Hashimi M, Bazzi HS. Organocatalytic Michael addition as a method for polyisobutylene chain-end functionalization. *Macromolecular Rapid Communications*. 2020;41(17):2000382. DOI: 10.1002/marc.202000382.
19. Pásztói B, Trötschler TM, Szabó Á, Szarka G, Kerschler B, Mühlaupt R, et al. Synthesis of tosyl- and nosyl-ended polyisobutylenes with high extent of functionalities: the effect of reaction conditions. *Polymers*. 2020;12(11):2504. DOI: 10.3390/polym12112504.
20. Samunual P, Bergbreiter DE. S<sub>N</sub>2 reactions in hydrocarbon solvents using ammonium-terminated polyisobutylene oligomers as phase-solubilizing agents and catalysts. *The Journal of Organic Chemistry*. 2018;83(18):11101–11107. DOI: 10.1021/acs.joc.8b01718.
21. Castano M, Alvarez A, Becker ML, Puskas JE. Synthesis of polyisobutylene-polycaprolactone block copolymers using enzyme catalysis. *Express Polymer Letters*. 2016;10(8):693–700. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2016.62.
22. Nikishau PA, Ksendzov EA, Shiman DI, Gaponik LV, Kostjuk SV. Synthesis of functionalized polyisobutylene and its block copolymers with D,L-lactide. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:40–50. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-40-50.
23. Toth K, Kecec NC, Nugay N, Kennedy JP. Polyisobutylene-based polyurethanes. VIII. Polyurethanes with —O—S—PIB—S—O— soft segments. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2016;54(8):1119–1131. DOI: 10.1002/pola.27951.
24. Prudnikau A, Shiman DI, Ksendzov E, Harwell J, Bolotina EA, Nikishau PA, et al. Design of cross-linked polyisobutylene matrix for efficient encapsulation of quantum dots. *Nanoscale Advances*. 2021;3(5):1443–1454. DOI: 10.1039/D0NA01012J.

25. Morgan DL, Storey RF. End-quenching of quasi-living isobutylene polymerizations with alkoxybenzene compounds. *Macromolecules*. 2009;42(18):6844–6847. DOI: 10.1021/ma901479n.

26. Dimitrov P, Emert J, Hua J, Keki S, Faust R. Mechanism of isomerization in the cationic polymerization of isobutylene. *Macromolecules*. 2011;44(7):1831–1840. DOI: 10.1021/ma102645w.

27. Lange A, Csihony S, Kleiner M, inventors; BASF SE, assignee. *Process for preparing functionalized polyisobutenes and derivatives thereof*. United States patent US 2015/0315309 A1. 2015 November 5.

28. Gaffen JR, Bentley JN, Torre LC, Chu C, Baumgartner T, Caputo CB. A simple and effective method of determining Lewis acidity by using fluorescence. *Chem*. 2019;5(6):1567–1583. DOI: 10.1016/j.chempr.2019.03.022.

Получена 22.12.2023 / принята 25.01.2024.

Received 22.12.2023 / accepted 25.01.2024.

## АДСОРБЦИОННЫЕ И ФАРМАКОПЕЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ ВИДОВ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А. В. ЛИШАЙ<sup>1)</sup>, ЛИ МЭНВЕЙ<sup>1)</sup>, Н. А. МЕЛЕХОВЕЦ<sup>2)</sup>, Н. Г. ЦЫГАНКОВА<sup>2)</sup>,  
Т. А. САВИЦКАЯ<sup>1)</sup>, Д. Д. ГРИНШПАН<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

Проведены исследования как физико-химических (адсорбционная способность; рН), так и фармацевтических (кислотность; щелочность; растворимость; содержание сульфидов; потеря в массе при высушивании; содержание золы, флуоресцирующих веществ и веществ, растворимых в 96 % спирте; наличие неорганических катионов (медь, свинец, цинк) и анионов (цианиды, хлориды, сульфаты)) свойств новых видов углей, полученных путем термохимического синтеза из целлюлозо- и лигнинсодержащего сырья. Дана оценка соответствия их характеристик требованиям Государственной фармакопеи Республики Беларусь, а также государственных фармакопей других стран.

**Ключевые слова:** адсорбция; активированный уголь; феназон; метиленовый голубой; метиловый оранжевый; цианокобаламин; иод; фармацевтические свойства.

### Образец цитирования:

Лишай АВ, Ли Мэнвей, Мелеховец НА, Цыганкова НГ, Савицкая ТА, Гриншпан ДД. Адсорбционные и фармакопейные характеристики новых видов активированных углей, полученных путем термохимического синтеза из различных видов растительного сырья. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;1:63–75.  
EDN: WWMITS

### For citation:

Lishai NV, Li Mengwei, Melekhovets NA, Tsyhankova NG, Savitskaya TA, Hrynshpan DD. Adsorptional and pharmacopoeial characteristics of new types of activated carbon obtained by thermochemical synthesis from various types of plant raw materials. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;1:63–75. Russian.  
EDN: WWMITS

### Авторы:

**Анастасия Викторовна Лишай** – старший преподаватель кафедры физической химии химического факультета.

**Ли Мэнвей** – аспирант кафедры физической химии химического факультета. Научный руководитель – Д. Д. Гриншпан.

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

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

**Татьяна Александровна Савицкая** – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры физической химии.

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

### Authors:

**Nastassia V. Lishai**, senior lecturer at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

*nastassia.lishai@gmail.com*

<https://orcid.org/0000-0002-5977-4022>

**Li Mengwei**, postgraduate student at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

*limengwei107@gmail.com*

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

*melekhovets.na@gmail.com*

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

*ngtsyg@mail.ru*

**Tatsiana A. Savitskaya**, doctor of science, full professor; professor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

*savitskayaTA@bsu.by*

<https://orcid.org/0000-0003-4151-3614>

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

*grinshpan@bsu.by*

<https://orcid.org/0000-0003-4151-3614>

## ADSORPTIONAL AND PHARMACOPOEIAL CHARACTERISTICS OF NEW TYPES OF ACTIVATED CARBON OBTAINED BY THERMOCHEMICAL SYNTHESIS FROM VARIOUS TYPES OF PLANT RAW MATERIALS

*N. V. LISHAI<sup>a</sup>, LI MENGWEI<sup>a</sup>, N. A. MELEKHOVETS<sup>b</sup>, N. G. TSYHANKOVA<sup>b</sup>,  
T. A. SAVITSKAYA<sup>a</sup>, D. D. HRYNSHPAN<sup>b</sup>*

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

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

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

The studies were carried out on both physico-chemical (adsorption capacity; pH) and pharmaceutical (acidity alkalinity; solubility in acid; sulfide content; weight loss on drying; content of ash, fluorescent substances and substances soluble in 96 % alcohol; presence of cations (copper, lead, zinc) and anions (cyanides, chlorides, sulfates)) properties of new types of active carbons obtained by thermochemical synthesis of cellulose- and lignin-containing raw materials. An assessment of their compliance with the requirements of the state pharmacopoeias of the Republic of Belarus and other countries is given.

**Keywords:** adsorption; activated carbon; phenazone; methylene blue; methyl orange; cyanocobalamin; iodine; pharmaceutical properties.

### Введение

Всемирная организация здравоохранения ежегодно в мире регистрирует более 2 млрд случаев заражения людей острыми кишечными инфекциями. Для эффективного лечения кишечных детоксикаций и их профилактики требуется разработка новых препаратов [1]. Сегодня для энтеросорбции, как одного из методов эфферентной терапии, в медицинской практике используют многочисленные углеродные сорбенты. Они поглощают в желудочно-кишечном тракте газы, органические токсины, соли тяжелых металлов и продукты метаболизма лекарств. Наиболее часто применяемыми препаратами этой группы являются активированные угли (АУ)<sup>1</sup>. По анатомо-терапевтическо-химической (АТХ) классификации АУ относят к кишечным адсорбентам (А07ВА).

В медицине наиболее важными характеристиками АУ считаются величина удельной поверхности, рН и зольность. Эти характеристики определяются в первую очередь химическим составом углеродсодержащего предшественника, в качестве которого используются различные растительные материалы, отличающиеся по содержанию основных компонентов: целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз и др. При выборе прекурсора во внимание принимается также их доступность, стоимость и т. д.

Параметры качества АУ, которые необходимо определять при проведении фармакопейного анализа, представлены в государственных фармакопеях различных стран<sup>2</sup>. Во всех фармакопеях указано, что качество АУ необходимо оценивать по их адсорбционной активности. Расходятся требования фармакопей различных стран только в выборе веществ-маркеров. Так, в государственных фармакопеях Республики Беларусь (ГФ РБ) и Российской Федерации, а также в Европейской фармакопее в качестве маркера используют феназон, в Международной фармакопее и фармакопеях США, Японии и Китая – сульфат стрихнина и метиленовый голубой (МГ).

<sup>1</sup>АТC/DDD Index 2024 / WHO Collaborating Centre for Drug Statistics Methodology // Norwegian Institute of Public Health : website. URL: [https://www.whocc.no/atc\\_ddd\\_index](https://www.whocc.no/atc_ddd_index) (date of access: 10.10.2023).

<sup>2</sup>Контроль качества субстанций для фармацевтического использования и лекарственного растительного сырья. Т. 2 / под ред. С. И. Марченко. Молодечно : Тип. «Победа», 2016. 1368 с. (Государственная фармакопея Республики Беларусь) ; Государственная фармакопея XV онлайн [Электронный ресурс] // Фармакопей.рф : сайт. URL: <http://pharmacopoeia.ru> (дата обращения: 01.11.2023) ; European pharmacopoeia. Vol. 1–2 / Council of Europe, Eur. Director. for the Qual. of Med. and Healthc. 8<sup>th</sup> ed. Strasbourg : Council of Europe, 2013. 3513 p. ; British pharmacopoeia – 2013, version 17.0 [Электронный ресурс]. Электрон. текстовые дан. и прогр. (4 Гб). Norwich, 2012. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM) ; Japanese pharmacopoeia / Society of Japanese Pharmacopoeia. 17<sup>th</sup> ed. Tokyo : Maruzen Co., 2016. 2629 p. ; Pharmacopoeia of the People's Republic of China. Vol. 1–3 / Chin. Pharmacopoeia Comm. Beijing : People's Med. Publ. House, 2005. 274 p. ; International pharmacopoeia [Electronic resource] / World Health Organisation. 7<sup>th</sup> ed. 2022. URL: <https://digicollections.net/phint/2022/index.html#p/home> (date of access: 23.10.2023) ; The United States Pharmacopoeia (USP 38 – NF 33) / The United States Pharmacopoeial Convention. Rockville : United States Pharmacopoeial, 2015. 5612 p.

Кроме того, во всех фармакопеях контроль качества АУ дополнительно осуществляется и по другим параметрам: кислотности и щелочности; растворимости в кислоте; содержанию сульфидов; потере в массе при высушивании; содержанию сульфатной золы, флуоресцирующих веществ и веществ, растворимых в 96 % спирте; наличию катионов (медь, свинец, цинк) и анионов (цианиды, хлориды, сульфаты).

Настоящее исследование проводится для определения адсорбционных и фармакопейных характеристик АУ, полученных из различных видов целлюлозо- и лигнинсодержащих материалов путем термохимического синтеза, заключающегося в активации растительного сырья ортофосфорной кислотой, с последующей термической обработкой. Данный способ, позволяющий получать мезопористый АУ с очень большой удельной поверхностью (1000–1500 м<sup>2</sup>/г), разработан в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем БГУ [2]. В качестве сырья использовали гидролизный лигнин, отходы деревопереработки (кора, опилки), отходы первичной переработки льна (пакля) и целлюлозу, полученную из бамбука. Экспериментальные АУ сравнивали с самым массовым промышленно выпускаемым активированным углем марки ОУ-А (ОАО «Сорбент», Россия), получаемым из древесины березы методом парогазовой активации, а также с другими производимыми мировой фармацевтической промышленностью энтеросорбентами.

### Материалы и методы исследования

Перечень исследованных АУ и сорбентов представлен в табл. 1, а основные характеристики веществ-маркеров – в табл. 2. С помощью нижеприведенных методик устанавливали адсорбционные и фармацевтические характеристики образцов сорбентов.

**Определение адсорбционной активности АУ по феназону** (в соответствии с требованиями ГФ РБ). Испытуемый образец массой 0,3 г помещали в коническую колбу (емкость 100 см<sup>3</sup>) со стеклянной притертой пробкой. Прибавляли 25,0 см<sup>3</sup> свежеприготовленного раствора феназона, полученного растворением 0,5 г вещества в 50 см<sup>3</sup> воды. Интенсивно встряхивали в течение 15 мин. Фильтровали, первые 5,0 см<sup>3</sup> фильтрата отбрасывали. К 5,0 см<sup>3</sup> фильтрата прибавляли 0,5 г бромата калия и 10 см<sup>3</sup> 7,3 % раствора хлороводородной кислоты. Титровали 0,0167 моль/дм<sup>3</sup> раствором бромата калия до исчезновения красного окрашивания, в качестве индикатора использовали 0,1 см<sup>3</sup> раствора метилового красного. В конце титрования титровали медленно (1 капля в 15 с). Проводили контрольный опыт с применением 5,0 см<sup>3</sup> раствора феназона.

Количество адсорбированного АУ феназона (Г) рассчитывали (в мг/г) по формуле

$$\Gamma = 9,43 \frac{(a - b)}{m},$$

где  $a$  – количество 0,0167 моль/дм<sup>3</sup> раствора бромата калия, израсходованного на титрование в контрольном опыте, см<sup>3</sup>;  $b$  – количество 0,0167 моль/дм<sup>3</sup> раствора бромата калия, израсходованного на титрование испытуемого образца, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески испытуемого образца, г; 9,43 – титр 0,0167 моль/дм<sup>3</sup> раствора бромата калия по феназону; АУ в количестве 100 г (в пересчете на сухое вещество) должен адсорбировать не менее 40 г феназона.

**Адсорбционная активность АУ по иодному числу** (на основании ГОСТ 6217-74<sup>3</sup>). Навеску АУ массой 0,2 г (точность взвешивания 0,0001 г) помещали в коническую колбу объемом 100 см<sup>3</sup>, добавляли 20 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора иода в иодиде калия, приготовленного из фиксанала, выдерживали в течение 30 мин при температуре (298,0 ± 0,5) К и периодически встряхивали. Затем из колбы отбирали 5 см<sup>3</sup> раствора и титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, приготовленного из фиксанала, в конце титрования добавляли 1–2 капли 0,5 мас. % раствора крахмала до исчезновения окраски раствора. Адсорбционную активность (в мг/г) по иоду рассчитывали следующим образом:

$$\Gamma = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0127V_0}{5m} \cdot 10^3,$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н. раствора натрия тиосульфата, израсходованного на титрование 5 см<sup>3</sup> исходного раствора иода, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – объем 0,1 н. раствора натрия тиосульфата, израсходованного на титрование 5 см<sup>3</sup> раствора иода после контакта с АУ, см<sup>3</sup>; 0,0127 – масса иода, соответствующая 1 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г;  $m$  – масса АУ, г;  $V_0$  – объем исходного раствора иода, см<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. М. : Изд-во стандартов, 1974. 8 с.

## Сорбенты и их характеристики

Table 1

## Studied sorbents

| Образец                            | Условное обозначение | Производитель   | Примечание   |
|------------------------------------|----------------------|---|--|
| <i>Углерододержащие сорбенты</i>   |                      |   |  |
| АУ из гидролизного лигнина         | АУ-1                 | Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Беларусь | Используются лабораторные образцы в виде порошков  |
| АУ из бамбуковой целлюлозы         | АУ-2                 |   |  |
| АУ из пакли льна                   | АУ-3                 |   |  |
| АУ из опилок сосны                 | АУ-4                 |   |  |
| Древесный уголь марки ОУ-А         | АУ-5                 | ОАО «Сорбент», Россия   | Изготавливается методом парогазовой активации из древесины березы  |
| *Уголь активированный – УБФ        | АУ-6                 | ОАО «Уралбиофарм», Россия (упаковано ОАО «Экзон», Беларусь)               | Лекарственная форма – таблетки черного цвета. Основной компонент – уголь марки ОУ-А, вспомогательное вещество – крахмал                |
| <i>Неуглерододержащие сорбенты</i> |                      |   |  |
| Полифам                            | Э-1                  | ОДО «Радмедтех», Беларусь   | Содержит лигнин, являющийся продуктом гидролиза углеводных компонентов древесины. Темно-коричневый аморфный порошок без запаха и вкуса |
| Смекта                             | Э-2                  | <i>Beaufour Ipsen Industrie</i> , Франция                                 | Содержит диосмектит. Порошок от серовато-белого до серовато-желтого цвета  |
| Смектит Э                          | Э-3                  | ОАО «Экзон», Беларусь   | Содержит диосмектит. Порошок от белого до светло-бежевого цвета  |
| Смектика                           | Э-4                  | Иностранное унитарное предприятие «Мединтерпласт», Беларусь               | Содержит диосмектит. Порошок от серовато-белого до серовато-желтого цвета  |
| *Белый сорбент экстра              | Э-5                  | ООО «Биогерра», Беларусь  | Содержит целлюлозу микрокристаллическую и кремния диоксид (аэросил)  |
| Энтеросгель                        | Э-6                  | ООО «ГНК Силма», Россия   | Содержит полиметилсилоксана полигидрат. Однородная пастообразная масса от белого до почти белого цвета без запаха                      |

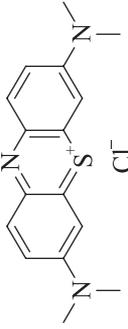
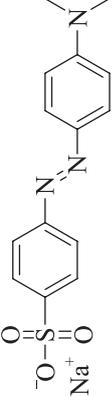
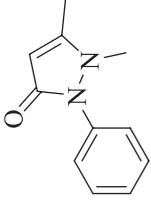
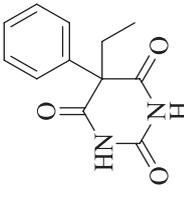
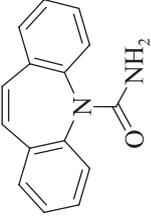
\*Образцы были измельчены до порошкообразного состояния и подвергнуты сухому просеиванию.

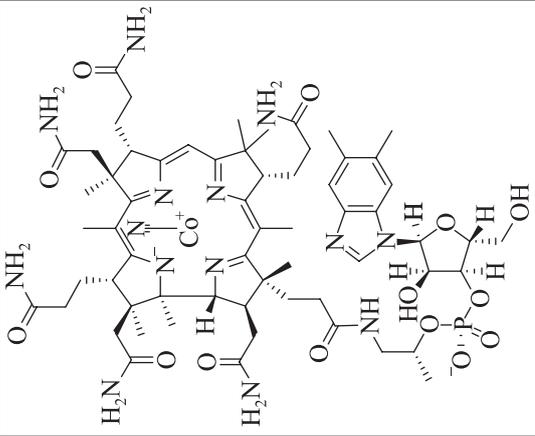
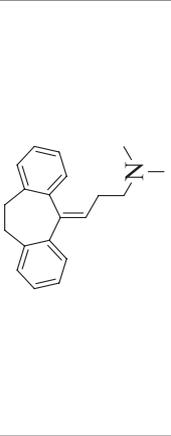
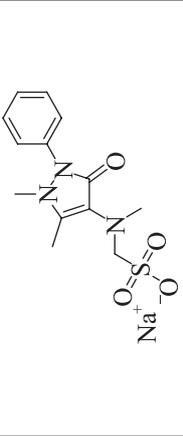
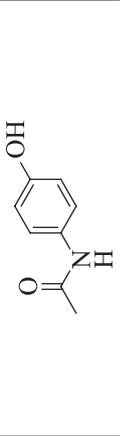
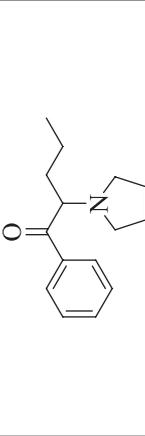
Таблица 2

## Характеристика веществ-маркеров

Table 2

## Characteristics of marker substances

| Наименование по ИЮПАК<br>(синонимы, торговые наименования)                               | Структурная формула  | Молярная масса,<br>г/моль | Линейные<br>размеры, нм          | $\omega_{\text{мр}}$ , нм <sup>2</sup> | $V_{\text{мр}}$ , нм <sup>3</sup> |
|--|--|---------------------------|----------------------------------|--|-----------------------------------|
| 3,7-Бис(диметиламино)фенотиазониий-5-хлорид<br>(метиленовый голубой, метиленовый синий)  |    | 320                       | $\sim 1,4 \times 0,6 \times 0,2$ | 0,84                                   | 0,17                              |
| 4-[[4(Диметиламино)фенил]азо]бензолсульфонат натрия<br>(метиловый оранжевый, метилоранж) |    | 327                       | $\sim 1,5 \times 0,5 \times 0,4$ | 0,75                                   | 0,30                              |
| 1,2-Дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3H-пиразол-3-он<br>(феназон, антипирин)                  |   | 188                       | $\sim 0,9 \times 0,7 \times 0,2$ | 0,63                                   | 0,13                              |
| Иод  | I—I  | 254                       | $\sim 0,5 \times 0,3 \times 0,3$ | 0,15                                   | 0,05                              |
| 5-Этил-5-фенил-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-пиримидинтрион<br>(фенобарбитал, люминал)              |  | 232                       | $\sim 0,9 \times 0,7 \times 0,6$ | 0,63                                   | 0,38                              |
| Бензо[b][1]бензазепин-11-карбоксамид (карбамазепин)                                      |  | 236                       | $\sim 0,9 \times 0,7 \times 0,3$ | 0,63                                   | 0,19                              |

| Наименование по ИЮПАК<br>(синонимы, торговые наименования)  | Структурная формула  | Молярная масса,<br>г/моль | Линейные<br>размеры, нм | $\omega_{\text{МР}}$ , нм <sup>2</sup> | $K_{\text{МР}}$ , нм <sup>3</sup> |
|---|--|---------------------------|-------------------------|--|-----------------------------------|
| $\alpha$ -(5,6-Диметилбензимидазол-1-ил)кобальмид цианид<br>(цианкобаламин, витамин В <sub>12</sub> )                                   |    | 1355                      | ~2,0 × 2,0 × 2,0        | 4,00                                   | 8,00                              |
| 5-(3-Диметиламинопропилен)-10,11-дигидродибензоциклопентен<br>(амитриптилин)  |    | 277                       | ~1,1 × 0,8 × 0,8        | 0,88                                   | 0,70                              |
| Натриевая соль (2,3-дигидро-1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-1H-пиразол-4-ил)метилано) метансульфоной кислоты<br>(анальгин, метамизол натрия) |   | 311                       | ~1,2 × 0,6 × 0,5        | 0,72                                   | 0,36                              |
| N-(4-Гидроксифенил)ацетамид<br>(парацетамол, ацетаминофен)  |  | 151                       | ~0,9 × 0,5 × 0,2        | 0,45                                   | 0,09                              |
| 1-Фенил-2-(пирролидин-1-ил)пентан-1-он<br>( $\alpha$ -PVP, $\alpha$ -пирролидиновалерофенон)  |  | 231                       | ~1,0 × 0,8 × 0,5        | 0,8                                    | 0,4                               |

**Адсорбционная активность АУ по отношению к метиловому оранжевому (МО)** (на основании ГОСТ 4453-74<sup>4</sup>). Навеску исследованного образца массой 0,2 г (точность взвешивания 0,000 1 г) в течение 30 мин перемешивали с 25 см<sup>3</sup> раствора МО концентрацией 0,15 г/л на орбитальном шейкере KS-130 basic (IKA, Германия) с интенсивностью 240 об/мин. Далее суспензии центрифугировали и готовили 50-кратное разведение центрифугата. Измеряли оптическую плотность исходного раствора и растворов, полученных при длине волны 500 нм в кювете толщиной 1 см, в качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду.

**Адсорбционная активность АУ по отношению к цианокобаламину [3].** Исследуемый образец массой 0,1 г (точность взвешивания 0,000 2 г) помещали в коническую колбу (емкость 100 см<sup>3</sup>) с притертой пробкой, прибавляли 25 см<sup>3</sup> раствора витамина В<sub>12</sub> концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup>, закрывали пробкой и оставляли на 24 ч, периодически встряхивали. Затем содержимое колбы центрифугировали в течение 10 мин при 7000 об/мин. Центрифугат объемом 10 см<sup>3</sup> помещали в мерную колбу емкостью 50 см<sup>3</sup>, доводили объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивали. Измеряли оптическую плотность полученного раствора при длине волны 364 нм в кювете с толщиной слоя 1 см, в качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду.

**Адсорбционная активность сорбентов в отношении извлечения лекарственных препаратов (ЛП) (фенобарбитал, карбамазепин, амитриптилин, α-PVP, анальгин, парацетамол) из биоматериала (крови).** При определении концентрации ЛП в биоматериале через хроматографические колонки в виде стеклянных трубок диаметром 2 см и длиной 20 см, заполненные на ¼ исследованным образцом, пропускали кровь в объеме 2 см<sup>3</sup>. Количество сорбированного вещества рассчитывали по разности концентраций в исходном и конечном растворах. Для количественного определения концентрации исследуемых веществ использовали газовый хроматограф с масс-селективным детектированием 7890B (Agilent Technologies, США); колонку капиллярную (30 м × 0,25 мм, ΔF = 0,25 мкм (фаза HP-5MS UI)); термостат колонок (90 °С; 1,3 мин; 11 град/мин; 315 °С; 8,3 мин); газ-носитель (гелий, 1,5 мл/мин); инжектор Splitless (280 °С); температуру transfer line (300 °С). Задавали следующие условия детектирования: масс-селективный детектор 5977A (Agilent Technologies), тип «квадруполь»; интервал сканируемых масс 40–570 m/z; температуры детектора: MS source – 230 °С, MS quad – 150 °С; gain 1,0; при идентификации пиков веществ допускался временной интервал поиска ± 2 %.

Дополнительно, кроме адсорбционной способности, в соответствии с требованиями ГФ РБ для АУ оценивали следующие параметры.

**Кислотность и щелочность.** К 2,0 г испытуемого образца прибавили 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и кипятили в течение 5 мин, далее охладили, затем фильтровали. Первые 20 см<sup>3</sup> фильтрата отбрасывали. К 10 см<sup>3</sup> полученного фильтрата прибавляли 0,25 см<sup>3</sup> раствора бромтимолового синего (3',3'-дибромтимолсульфоталеин) и 0,25 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия концентрацией 0,02 моль/дм<sup>3</sup>. При этом раствор должен приобрести синее окрашивание. Затем прибавляли не более 0,75 см<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты концентрацией 0,02 моль/дм<sup>3</sup>. В результате должно появиться желтое окрашивание.

**Вещества, растворимые в кислоте.** К 1,0 г испытуемого образца прибавляли 25 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты концентрацией 1,98 моль/дм<sup>3</sup> и кипятили в течение 5 мин. Горячий раствор фильтровали через стеклянный пористый фильтр, который промыли 10 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды. Объединенный фильтрат и промывные растворы выпаривали досуха на водяной бане, затем к остатку прибавляли 1 см<sup>3</sup> концентрированной хлороводородной кислоты, выпаривали досуха. Остаток высушивали до постоянной массы при температуре от 100 до 105 °С. По требованиям ГФ РБ масса остатка должна быть не более 0,03 г.

**Окрашенные вещества, растворимые в щелочи.** К 0,25 г испытуемого образца прибавляли 8,5 % раствор гидроксида натрия в количестве 10 см<sup>3</sup> и затем кипятили в течение 1 мин. Охлаждали, фильтровали, фильтрат доводили водой до объема 10 см<sup>3</sup>. В соответствии с ГФ РБ окраска полученного раствора не должна быть интенсивнее окраски зеленовато-желтого эталона цветности (GY(зеленовато-желтый)<sub>4</sub>).

**Вещества, растворимые в 96 % спирте.** К 2,0 г испытуемого образца прибавили 96 % этанол в количестве 50 см<sup>3</sup> и кипятили с обратным холодильником в течение 10 мин. Затем отфильтровали, охладили и довели 96 % этанолом до объема 50 см<sup>3</sup>. По требованиям ГФ РБ окраска полученного раствора не должна быть интенсивнее окраски желтого эталона цветности (Y(желтый)<sub>6</sub>) или коричневатого-желтого эталона цветности (BY(коричневатого-желтый)<sub>6</sub>). После этого 40 см<sup>3</sup> фильтрата упарили и сушили до постоянной массы при температуре от 100 до 105 °С. В соответствии с ГФ РБ масса остатка должна быть не более 0,008 г.

<sup>4</sup>ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М. : Изд-во стандартов, 1993. 23 с.

**Флуоресцирующие вещества.** Испытуемый образец массой 10,0 г обрабатывали 100 см<sup>3</sup> циклогексана в течение 2 ч в аппарате для периодической экстракции (аппарат Сокслета). Собрали жидкость и довели циклогексаном до объема 100 см<sup>3</sup>. Полученные растворы исследовали в ультрафиолетовом свете при длине волны 365 нм. Интенсивность флуоресценции раствора не должна превышать интенсивность флуоресценции раствора хинина, который получали путем растворения  $83 \cdot 10^{-5}$  г хинина в 1000 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с концентрацией 0,005 моль/дм<sup>3</sup>.

**Сульфиды.** Испытуемый образец массой 1,0 г помещали в коническую колбу и прибавляли 5 см<sup>3</sup> раствора 25 % хлороводородной кислоты и 20 см<sup>3</sup> воды. Нагревали до кипения. По требованиям ГФ РБ образующиеся пары не должны окрашивать в коричневый цвет свинцово-ацетатную бумагу.

**Испытания на содержание примесей металлов.** Для проведения испытаний готовили следующий исходный раствор: 2,0 г испытуемого образца помещали в коническую колбу с притертым горлышком и прибавляли 50 см<sup>3</sup> раствора 7,3 % хлороводородной кислоты. Полученный раствор осторожно кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч, фильтровали, промывали фильтр раствором 7,3 % хлороводородной кислоты. Объединенный фильтрат и промывные растворы выпаривали досуха на водяной бане, остаток растворяли в растворе хлороводородной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и доводили этим же растворителем до объема 50 см<sup>3</sup>. Определение металлов проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра Zeenit-700 (*Analytik Jena*, Германия).

**Медь.** Готовили растворы сравнения, содержащие  $2 \cdot 10^{-5}$ ;  $1 \cdot 10^{-5}$  и  $0,2 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup> меди, путем доведения соответственно 2; 1 и 0,2 см<sup>3</sup> стандартного раствора меди ( $20 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>) раствором хлороводородной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до 20 см<sup>3</sup>. Для определения меди применяли лампу с полым катодом. Длина волны составила 325,0 нм. Генератором атомного пара являлось воздушно-ацетиленовое пламя.

**Цинк.** Для испытаний использовали раствор, приготовленный так же, как и раствор для испытаний на содержание меди. Дополнительно готовили (как описано выше для определения меди) растворы сравнения из стандартного раствора цинка ( $20 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>). Для определения цинка применяли лампу с полым катодом. Длина волны составила 214,0 нм. Генератором атомного пара являлось воздушно-ацетиленовое пламя.

**Свинец.** Для испытаний использовали раствор, приготовленный так же, как и раствор для испытаний на содержание меди. Дополнительно готовили (как описано выше для определения меди) растворы сравнения из стандартного раствора свинца. Для определения свинца применяли лампу с полым катодом. Длина волны составила 283,3 нм (217,0 нм в зависимости от прибора). Генератором атомного пара являлось воздушно-ацетиленовое пламя.

**Потеря в массе при высушивании.** Испытуемый образец массой 1,000 г сушили при температуре 120 °С в течение 4 ч.

**Сульфатная зола.** Испытуемый образец массой 1,0 г помещали в предварительно прокаленный тигель, смачивали 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и осторожно, избегая сильного вспенивания, нагревали на пламени, песчаной бане или электрической плитке с закрытым нагревательным элементом и терморегулятором до обугливания. После охлаждения остаток смачивали 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и осторожно нагревали до удаления паров серной кислоты. Затем тигель помещали в муфельную печь и прокаливали при температуре 550–650 °С до тех пор, пока остаток полностью не превратился в золу. При этом следует избегать появления пламени, сплавления золы и спекания ее со стенками тигля. По окончании прокаливания тигель охлаждали в эксикаторе, взвешивали и рассчитывали процентное содержание остатка, которое по требованиям ГФ РБ должно быть не более 5,0 %.

В случае получения результата, превышающего допустимый предел, остаток вновь смачивали концентрированной серной кислотой, сжигали в течение 30 мин, прокаливали до постоянной массы или до тех пор, пока два последовательных результата взвешивания отличались не более чем на  $5 \cdot 10^{-4}$  г.

**Величина рН водной вытяжки образцов.** Определение величины рН водной вытяжки образцов АУ проводили на универсальном иономере Thermo Orion (Германия). Навеску исследуемого образца массой 2,5 г (точность взвешивания 0,000 2 г) заливали деионизованной свободной от угольной кислоты водой в объеме 50 см<sup>3</sup> и кипятили в течение 5 мин. Затем раствор охлаждали, фильтровали через бумажный фильтр «Синяя лента» и определяли рН фильтрата.

### Результаты и их обсуждение

Установление величин гиббсовской адсорбции исследованными сорбентами различных маркеров позволило смоделировать их адсорбционную активность по отношению к токсическим веществам различной молекулярной массы – низко- и среднемолекулярным (200–500 Да) катионогенным (феназон, МГ) и неионогенным веществам, средняя молекулярная масса которых составляет 500–1500 Да (витамин В<sub>12</sub>).

Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что все полученные нами угли по величине адсорбции феназона соответствуют требованиям ГФ РБ (более 400 мг/г). Однако выяснилось, что промышленно выпускаемый АУ марки ОУ-А по этому параметру не всегда соответствует фармакопейным требованиям.

Таблица 3

Адсорбционная способность АУ по отношению к феназону и МГ

Table 3

Adsorption capacity of activated carbons for phenazone and methylene blue

| Образец АУ | Объем пор, см <sup>3</sup> /г |                    | Адсорбционная способность, мг/г |     |
|------------|-------------------------------|--------------------|---------------------------------|-----|
|            | $V_{\text{мезо}}$             | $V_{\text{микро}}$ | Феназон                         | МГ  |
| АУ-1       | 0,80                          | 0,00               | 430                             | 580 |
| АУ-2       | 1,20                          | 0,08               | 530                             | 580 |
| АУ-3       | 0,84                          | 0,12               | 420                             | 550 |
| АУ-4       | 0,78                          | 0,21               | 450                             | 610 |
| АУ-5       | 0,26                          | 0,24               | 290                             | 360 |

Примечание. Феназон – маркер адсорбционной способности согласно фармакопейной статье ГФ РБ (требуется больше 400 мг/г); МГ – маркер адсорбционной способности, регламентируемый ГОСТ 4453-74 (для угля марки ОУ-А (АУ-5) требуется не менее 210 мг/г).

На рис. 1 представлены данные по определению иодного числа (величина адсорбции иода), указывающего на количество иода в граммах, которое способно связаться с 100 г исследуемого вещества. Этот параметр косвенно характеризует количество микропор сорбента диаметром до 1,0 нм [4; 5].

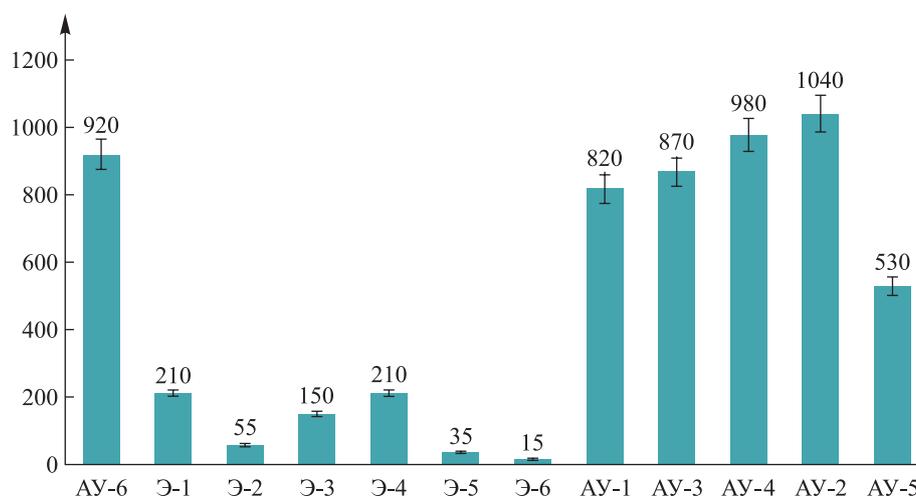


Рис. 1. Адсорбционная способность сорбентов по отношению к иоду, мг/г

Fig. 1. Adsorption capacity of sorbents for iodine, mg/g

Как следует из данных рис. 1, все экспериментальные образцы АУ, являясь преимущественно мезопористыми (см. табл. 3), также показали высокие значения адсорбции иода, что указывает на наличие в них наряду с мезопорами значительного количества микропор. Энтеросорбенты неуглеводного происхождения Э-1, Э-2, Э-5, Э-6 практически не проявили способность сорбировать маленькие молекулы иода (254 Да), что свидетельствует об отсутствии у них микропор, и этим можно объяснить их низкую терапевтическую эффективность. Только у ЛПП Э-3 и Э-4, в которых действующим веществом является смектит диоктаэдрический, можно констатировать наличие небольшого количества микропор.

Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что экспериментальные образцы АУ имеют значительно более высокую адсорбционную способность по отношению к цианокобаламину, чем неугольные энтеросорбенты. При этом наибольшей активностью обладает АУ, полученный из целлюлозы бамбука (АУ-2). Сорбционная активность препарата «Полифам» (Э-1) по витамину В<sub>12</sub> оказалась в 6 раз меньше, чем сорбционная активность бамбукового АУ, что указывает на нецелесообразность использования этого препарата в процессах детоксикации для сорбции больших молекул токсинов. Другой

неуглеродный сорбент «Энтеросгель» (Э-6) сорбирует еще меньше молекул этого калибранта, что свидетельствует о его практической непригодности для выведения токсических веществ с большой молекулярной массой.

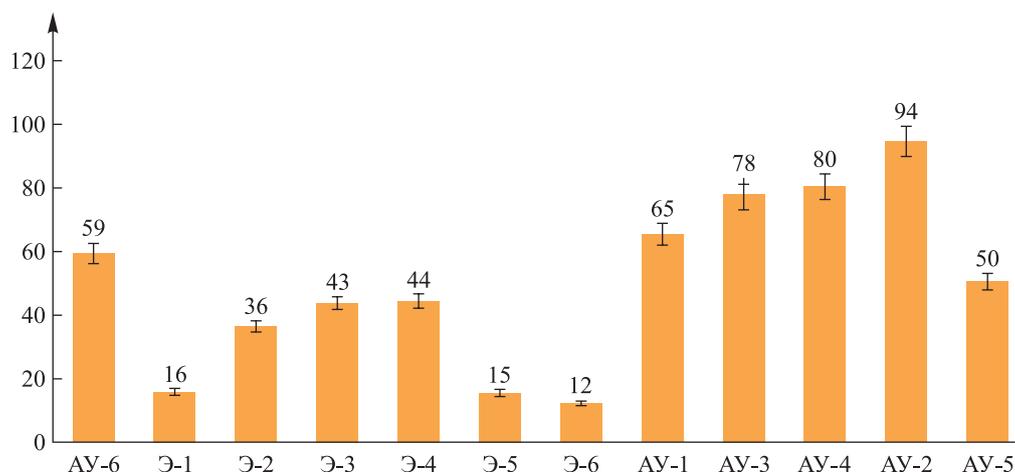


Рис. 2. Адсорбционная способность сорбентов по отношению к В<sub>12</sub>, мг/г  
Fig. 2. Adsorption capacity of sorbents in relation to B<sub>12</sub>, mg/g

Исходя из совокупности всех исследованных характеристик сорбентов, наиболее перспективным представляется АУ, полученный из гидролизного лигнина. Такой АУ имеет наибольшую адсорбционную способность по отношению к МО. Данный маркер моделирует анионогенные токсины с высокой молекулярной массой (до 500 Да), которые адсорбируются в мезопорах сорбента, и может использоваться для определения адсорбционной способности АУ по ГОСТ 4453-74 наравне с МГ.

Полученные результаты представлены на рис. 3.

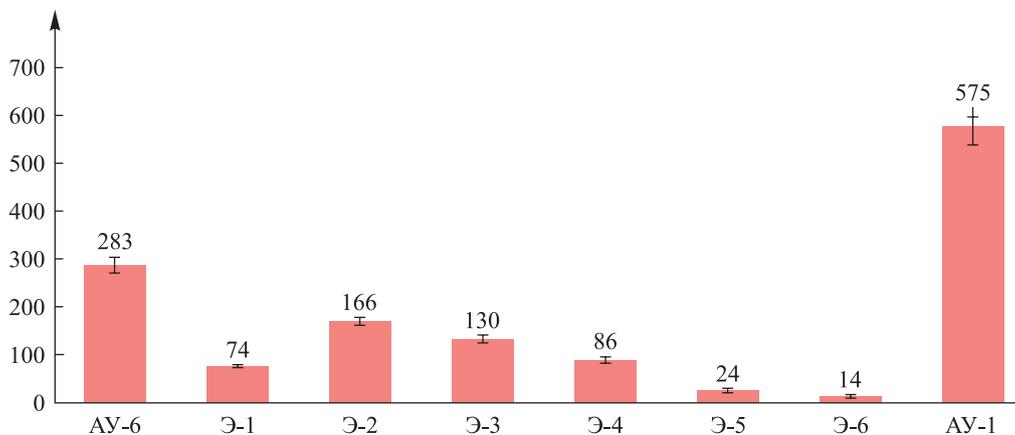


Рис. 3. Адсорбционная способность сорбентов по отношению к МО, мг/г  
Fig. 3. Adsorption capacity of sorbents in relation to MO, mg/g

Другие исследованные неуглеродные сорбенты также имеют значительно меньшую поглощательную способность к токсинам с молекулярной массой до 500 Да, что предполагает их низкую терапевтическую активность при детоксикации организма.

Высокая реальная эффективность исследованных углеродных энтеросорбентов была подтверждена на примере извлечения ими таких фармацевтически активных ингредиентов, как фенобарбитал, карбамазепин, амитриптилин,  $\alpha$ -РVP, анальгин, парацетамол, из реального биологического материала (крови) (табл. 4). Для сравнения приведены аналогичные данные по сорбции этих веществ неуглеродным сорбентом Э-1.

Все экспериментальные образцы АУ прошли испытания на соответствие требованиям ГФ РБ и по таким параметрам, как потеря в массе при высушивании, содержание сульфатной золы, содержание веществ, растворимых в кислоте и в 96 % спирте (рис. 4).

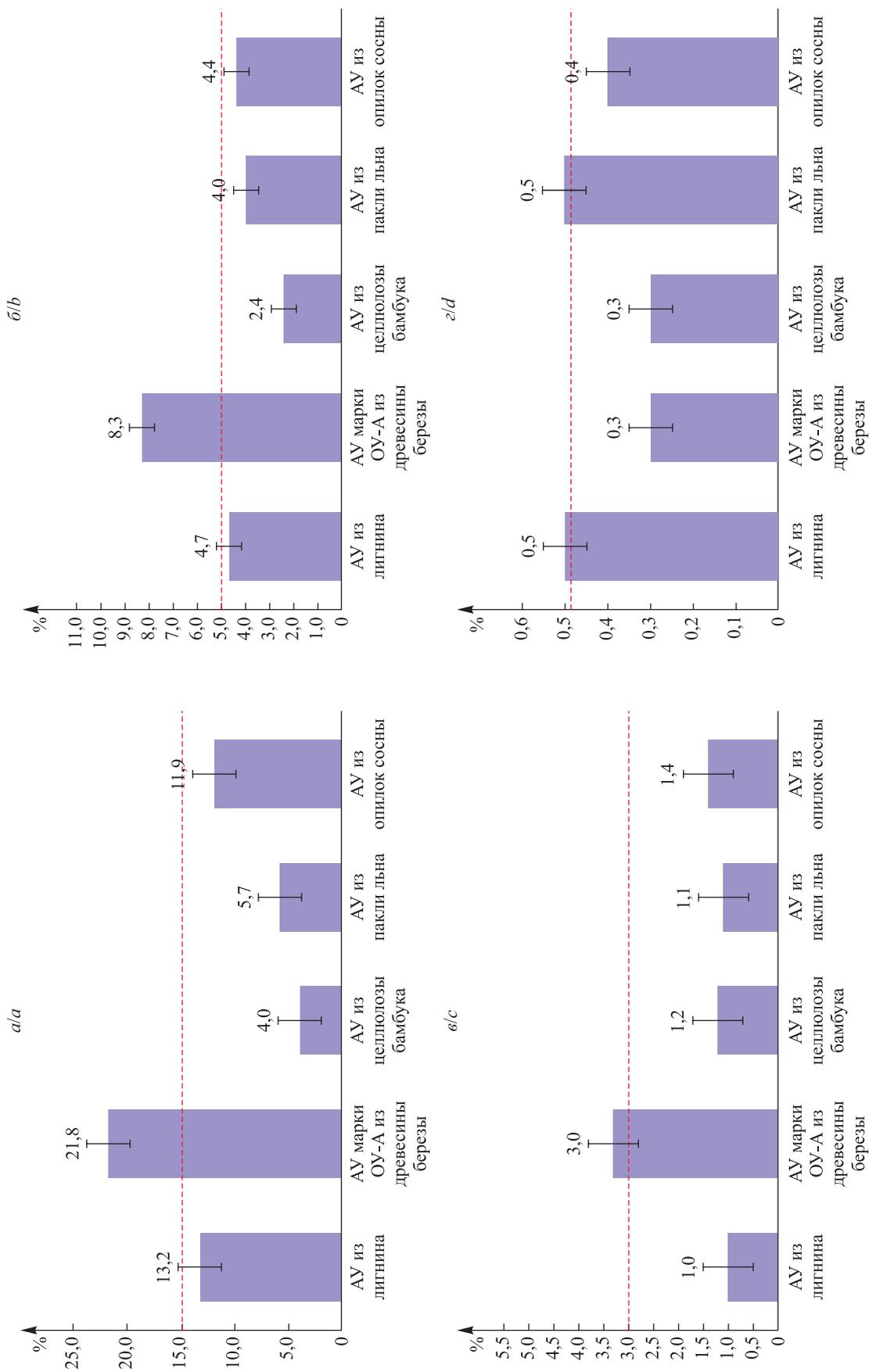


Рис. 4. Результаты испытаний АУ по следующим параметрам: потеря в массе при высушивании (а), содержание сульфатной золы (б), содержание веществ, растворимых в кислоте (в), содержание веществ, растворимых в 96 % спирте (г). Красная линия обозначает требования фармакопейной статьи ГФ РБ

Fig. 4. AC test results for loss in mass on drying (a), sulfated ash (b), substances soluble in acid (c), substances soluble in 96 % alcohol (d). The red line indicates the requirements of the pharmacopoeial article of the State Pharmacopoeia of the Republic of Belarus

Таблица 4

Сорбционная активность АУ-1 и АУ-5, Э-1  
по отношению к токсикантам, находящимся в крови

Table 4

Sorption activity of AU-1 and AU-5, E-1  
for toxicants in the blood

| Токсикант    | Степень извлечения, % |        |        |
|--------------|-----------------------|--------|--------|
|              | АУ-1                  | АУ-5   | Э-1    |
| Фенобарбитал | 99 ± 2                | 90 ± 2 | 35 ± 2 |
| Карбамазепин | 95 ± 2                | 83 ± 2 | 24 ± 2 |
| Амитриптилин | 92 ± 2                | 85 ± 2 | 27 ± 2 |
| α-PVP        | 84 ± 2                | 73 ± 2 | 23 ± 2 |
| Анальгин     | 95 ± 2                | 93 ± 2 | 43 ± 2 |
| Парацетамол  | 90 ± 2                | 87 ± 2 | 37 ± 2 |

В соответствии с данными, представленными в табл. 5, все экспериментальные образцы АУ соответствуют требованиям ГФ РБ по показателю «кислотность и щелочность» (табл. 5). Этот показатель относят к критериям чистоты, поскольку кислотные и щелочные примеси могут влиять на рН желудка.

Таблица 5

Результаты испытания АУ по показателю «кислотность и щелочность»

Table 5

Activated carbon test results for acidity and alkalinity

| Образец АУ | Требование                     |                               | Величина рН<br>водной вытяжки |
|------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|            | При добавлении<br>0,25 мл NaOH | При добавлении<br>0,75 мл HCl |                               |
| АУ-1       | Синий раствор                  | Желтый раствор                | 6,29 ± 0,04                   |
| АУ-2       |                                |                               | 7,60 ± 0,04                   |
| АУ-3       |                                |                               | 8,10 ± 0,04                   |
| АУ-4       |                                |                               | 6,38 ± 0,07                   |
| АУ-5       |                                |                               | 7,10 ± 0,14                   |

Экспериментальные образцы также полностью соответствовали требованиям фармакопейной статьи ГФ РБ по содержанию меди (не более 25 ppm), цинка (не более 25 ppm) и свинца (не более 10 ppm). Эти результаты являются очень важными, так как попадание металлов в организм может вызвать тяжелые токсические эффекты. Данный показатель имеет значение при приеме больших количеств энтеросорбентов.

Экспериментальные образцы выдерживают требования и по компонентам (окрашенные вещества, растворимые в щелочи; флуоресцирующие вещества; сульфиды), которые могут снизить терапевтическую активность препаратов.

### Заключение

Установлено, что АУ, полученные из различных видов целлюлозно-лигнинового растительного сырья по технологии термохимического синтеза с использованием ортофосфорной кислоты, превосходят известные неуглеродные аналоги по адсорбционной способности в отношении таких маркеров, как феназон, иод, МГ и витамин В<sub>12</sub>. Все синтезированные образцы АУ соответствуют требованиям фармакопейной статьи ГФ РБ «Уголь активированный». Сравнение адсорбционной активности экспериментальных сорбентов с активностью промышленно выпускаемых АУ и неугольных сорбентов свидетельствует об их значительно большей адсорбционной эффективности.

Адсорбционные и фармакопейные характеристики экспериментальных образцов АУ, полученных с помощью термохимического синтеза из сосновых опилок, льняной пакли, соломы злаковых, бамбуковой целлюлозы и гидролизного лигнина, позволяют предложить их для использования в составе лекарственных средств.

## Библиографические ссылки

1. Sabahi A, Asadi F, Shadnia S, Rabiei R, Hosseini A. Minimum data set for a poisoning registry: a systematic review. *IJ Pharmaceutical Research*. 2021;20(2):473–485. DOI: 10.22037/ijpr.2020.113869.14538.
2. Гриншпан ДД, Цыганкова НГ, Савицкая ТА, Мелеховец НА, Макаревич СЕ, Сонец ПН и др., авторы; учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», правообладатель. *Способ получения активированного мезопористого угля из лигнинсодержащего сырья*. Патент ЕА039799. 15 марта 2022 г.
3. Невар ТН. *Коллоидно-химические свойства суспензий активированных углей, модифицированных водорастворимыми полимерами* [диссертация]. Минск: Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ; 2007. 145 с.
4. Лузянина ЛС. *Технология получения мезопористого углеродного сорбента для применения в медицинских целях* [диссертация]. Омск: Институт проблем переработки углеводов СО РАН; 2018. 141 с.
5. 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 and Technology*. 2000;18(1):27–42. DOI: 10.1260/0263617001493251.

## References

1. Sabahi A, Asadi F, Shadnia S, Rabiei R, Hosseini A. Minimum data set for a poisoning registry: a systematic review. *IJ Pharmaceutical Research*. 2021;20(2):473–485. DOI: 10.22037/ijpr.2020.113869.14538.
2. Grinshpan DD, Tsygankova NG, Savitskaya TA, Melekhovets NA, Makarevich SE, Sonets PN, et al., authors; Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, inventor. *Sposob polucheniya aktivirovannogo mezoporistogo uglya iz ligninsoderzhashchego syr'ya* [Method for producing activated mesoporous carbon from lignin-containing raw materials]. Patent EA039799. 2022 March 15. Russian.
3. Nevar TN. *Kolloidno-khimicheskie svoistva suspenzii aktivirovannykh uglei, modifitsirovannykh vodorastvorimymi polimerami* [Colloidal chemical properties of suspensions of activated carbons modified with water-soluble polymers] [dissertation]. Minsk: Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University; 2007. 145 p. Russian.
4. Luzyanina LS. *Tekhnologiya polucheniya mezoporistogo uglerodnogo sorbenta dlya primeneniya v meditsinskikh tselyakh* [Technology for producing mesoporous carbon sorbent for medical use] [dissertation]. Omsk: Institut problem pererabotki uglevodorodov SO RAN; 2018. 141 p. Russian.
5. 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 and Technology*. 2000;18(1):27–42. DOI: 10.1260/0263617001493251.

Получена 29.12.2023 / исправлена 25.01.2024 / принята 25.01.2024.  
Received 29.12.2023 / revised 25.01.2024 / accepted 25.01.2024.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

|   |    |
|---|----|
| <i>Фомина Е. К., Климовцова И. А., Гринюк Е. В., Ласминская М. В., Кудрявский Д. Л., Федоренко А. А., Шиман Д. И., Якименко О. В.</i> Получение привитых сополимеров картофельного крахмала с акриламидом и их сорбционные свойства.....                              | 3  |
| <i>Шевченко Г. П., Варанай Н. В., Журавков В. А., Абрамович Е. А., Ковель Е. А., Бокшиц Ю. В.</i> Особенности коллоидно-химического синтеза люминофоров на основе алюмината стронция, активированного ионами церия и марганца.....                                    | 15 |
| <i>Галуза М. Г., Воробьева Т. Н.</i> Электроосажденные покрытия медь – олово как катализаторы при электролизе воды в щелочных растворах .....   | 23 |
| <i>Салих Ф. А., Новаковский А. Д., Зайцева Ю. Г., Егоров В. В.</i> Высокочувствительный сенсор с поливинилхлоридной ионообменной мембраной и его использование для определения винпоцетина в лекарственных средствах .....  | 33 |
| <i>Войтехович С. В., Григорьев Ю. В., Ивашкевич О. А.</i> Синтез и некоторые свойства солей поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия.....  | 46 |
| <i>Богдан Н. С., Шиман Д. И., Гапоник Л. В., Костюк С. В.</i> Синтез моно-, ди- и трифункциональных полиизобутиленов с концевыми гидроксильными группами .....  | 51 |
| <i>Лишай А. В., Ли Мэнвей, Мелеховец Н. А., Цыганкова Н. Г., Савицкая Т. А., Гриншпан Д. Д.</i> Адсорбционные и фармакопейные характеристики новых видов активированных углей, полученных путем термохимического синтеза из различных видов растительного сырья ..... | 63 |

## CONTENTS

### ORIGINAL PAPERS

|   |    |
|---|----|
| <i>Fomina E. K., Klimovtsova I. A., Grinyuk E. V., Lasminskaya M. V., Kudryavsky D. L., Fedorenko A. A., Shiman D. I., Yakimenko O. V.</i> Synthesis and absorption properties of acrylamide-grafted potato starch...   | 3  |
| <i>Shevchenko G. P., Varapay N. V., Zhuravkov V. A., Abramovich E. A., Kovel E. A., Bokshyts Yu. V.</i> Features of colloid-chemical synthesis of luminophors based on strontium aluminates activated by cerium and manganese ions.....                                       | 15 |
| <i>Galuzha M. G., Vorobyova T. N.</i> Electrodeposited copper – tin coatings as catalysts for electrolysis of water in alkaline solutions .....   | 23 |
| <i>Salih F. A., Novakovskii A. D., Zaitseva Yu. G., Egorov V. V.</i> Highly sensitive ion-exchanger based polyvinyl chloride membrane sensor for determination of vinctocetine and its use in drugs analysis .....  | 33 |
| <i>Voitekovich S. V., Grigoriev Y. V., Ivashkevich O. A.</i> Synthesis and some properties of poly-5-vinyl-N,N'-dimethyltetrazolium salts .....   | 46 |
| <i>Bohdan M. S., Shiman D. I., Gaponik L. V., Kostjuk S. V.</i> Synthesis of mono-, di- and trifunctional hydroxyl-terminated polyisobutylenes.....   | 51 |
| <i>Lishai N. V., Li Mengwei, Melekhovets N. A., Tsyhankova N. G., Savitskaya T. A., Hrynshpan D. D.</i> Adsorptional and pharmacopoeial characteristics of new types of activated carbon obtained by thermochemical synthesis from various types of plant raw materials ..... | 63 |

*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. 2024**

Учредитель:  
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,  
220030, г. Минск, Республика Беларусь.  
Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,  
220030, г. Минск, Республика Беларусь.  
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).

Редакторы *М. А. Подголина, О. А. Семенец*  
Технический редактор *М. М. Баулина*  
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 29.02.2024.  
Тираж 70 экз. Заказ 319.

Республиканское унитарное предприятие  
«СтройМедиаПроект».  
ЛП № 02330/71 от 23.01.2014.  
Ул. В. Хоружей, 13/61, 220123,  
г. Минск, Республика Беларусь.

© БГУ, 2024

**Journal  
of the Belarusian State University. Chemistry.  
No. 1. 2024**

Founder:  
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliezhnasci Ave.,  
Minsk 220030, Republic of Belarus.  
Correspondence address: 4 Niezaliezhnasci Ave.,  
Minsk 220030, Republic of Belarus.  
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).

Editors *M. A. Podgolina, O. A. Semenets*  
Technical editor *M. M. Baulina*  
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 29.02.2024.  
Edition 70 copies. Order number 319.

Republic Unitary Enterprise  
«StroiMediaProekt».  
License for publishing No. 02330/71, 23 January, 2014.  
13/61 V. Haruzhaj Str.,  
Minsk 220123, Republic of Belarus.

© BSU, 2024