



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

2017

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **ИВАШКЕВИЧ О. А.** – доктор химических наук, академик НАН Беларуси; первый проректор Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: ivashkevicho@bsu.by

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

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

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief **IVASHKEVICH O. A.**, doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus; deputy vice chancellor of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: ivashkevicho@bsu.by

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

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

УДК 541.124.128.67.135-1+546.824-31

ВЛИЯНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОТРУБОК ДИОКСИДА ТИТАНА

*А. М. МАЛЬТАНОВА¹⁾, С. К. ПОЗНЯК¹⁾, Н. ШАРНАГЛ²⁾,
М. И. ИВАНОВСКАЯ¹⁾, Т. В. ГАЕВСКАЯ¹⁾*

¹⁾ Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь

²⁾ Исследовательский центр материалов и прибрежных технологий им. Гельмгольца,
ул. Макса Планка, 1, 21502, Гестахт, Германия

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследовано влияние фторид-ионов на микроструктуру пленок диоксида титана, полученных электрохимическим анодированием титана. Установлено, что при нагреве в условиях ограниченного массопереноса под воздействием фторид-ионов происходит разрушение трубчатой наноструктуры пленок TiO₂; рассмотрен механизм протекающих процессов. Допирование диоксида титана фторид-ионами приводит к снижению перенапряжения реакции электровосстановления кислорода на TiO₂-электродах.

Ключевые слова: диоксид титана; нанотрубки; допирование; фторид-ионы; электровосстановление кислорода.

Образец цитирования:

Мальтанова А. М., Позняк С. К., Шарнагл Н., Ивановская М. И., Гаевская Т. В. Влияние фторид-ионов на микроструктуру и электрокаталитические свойства нанотрубок диоксида титана // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 3–9.

For citation:

Maltanova H. M., Poznyak S. K., Scharnagl N., Ivanovskaya M. I., Gaevskaya T. V. Effect of fluoride ions on the structure and electrocatalytic properties of titanium dioxide nanotubes. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 3–9 (in Russ.).

Авторы:

Анна Михайловна Мальтанова – кандидат химических наук; научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Сергей Кондратьевич Позняк – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Нико Шарнагл – кандидат химических наук; научный сотрудник.

Мария Ивановна Ивановская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Authors:

Hanna Maltanova, PhD (chemistry); researcher at the laboratory of thin films chemistry.

annamaltanova@gmail.com

Sergey Poznyak, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

poznyak@bsu.by

Nico Scharnagl, PhD (chemistry); researcher.

nico.scharnagl@hzg.de

Maria Ivanovskaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

ivanovskaya@bsu.by

Tatiana Gaevskaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

gaevskayatv@bsu.by

EFFECT OF FLUORIDE IONS ON THE STRUCTURE AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES

*H. M. MALTANAVA^a, S. K. POZNYAK^a, N. SCHARNAGL^b,
M. I. IVANOVSKAYA^a, T. V. GAEVSKAYA^a*

^a*Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Leningradskaya street, 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus*

^b*Helmholtz-Zentrum Geesthacht Centre for Materials and Coastal Research,
Max-Planck street, 1, 21502, Geesthacht, Germany*

Corresponding author: poznyak@bsu.by

Effect of fluoride ions on the structure of titanium dioxide films prepared by anodization has been studied using X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray analysis and scanning electron microscopy. Under the action of fluoride ions, tubular nanostructure of the TiO₂ films was found to be destroyed at annealing in the limited mass transfer conditions. The mechanism of the processes is proposed. Fluoride doping of titanium dioxide leads to lowering the overvoltage of the oxygen electroreduction reaction on the TiO₂ electrodes.

Key words: titanium dioxide; nanotubes; doping; fluoride; oxygen electroreduction.

Введение

Реакция восстановления кислорода (РВК) имеет большое значение для электрохимической технологии, поскольку является основным катодным процессом в топливных элементах, а также играет важную роль в коррозии металлов, будучи в большинстве случаев лимитирующей стадией суммарного коррозионного процесса [1–3]. Низкая скорость этой реакции в обычных условиях определяет необходимость оптимального выбора электрокаталитически активного электрода. Известно, что наилучший электрокатализатор для этой реакции – платина, широкое применение которой ограничено ее высокой стоимостью [2; 4]. Для увеличения каталитической эффективности платинового катализатора и одновременного сокращения его стоимости используют сплавы на основе Pt [5] либо проводят диспергирование благородного металла с последующим нанесением наночастиц на подложки с развитой поверхностью [6; 7]. При применении второго подхода очень важен выбор материала – носителя активной фазы, который должен сочетать такие свойства, как высокая проводимость, химическая стойкость и относительно низкая стоимость. В связи с этим весьма актуальны исследования, направленные на поиск новых подложек для разработки каталитически активных систем.

Наноструктурированные пленки диоксида титана привлекают большое внимание как перспективный материал для создания металлооксидных каталитически активных систем благодаря их развитой поверхности и уникальным физико-химическим свойствам [8]. Известно, что активность TiO₂ зависит от метода получения и определяется фазовым составом, дефектностью, размером кристаллитов, пористой структурой пленок [8–11]. Разработаны методы электрохимического формирования пористых пленок TiO₂ со структурой нанотрубок (НТ) [12]. Такие пленки являются рентгеноаморфными после получения и включают в свой состав компоненты электролита и продукты их электрохимического превращения (F- и C-содержащие компоненты). При нагревании происходит кристаллизация нанотрубок TiO₂ и в зависимости от условий прогрева (температуры, газовой среды) структурно-фазовое состояние и свойства пленок могут существенно различаться. Имеются данные о том, что при наличии фторид-ионов трубчатая структура пленок TiO₂ может разрушаться [13; 14]. Такая реструктуризация слоев TiO₂ с нанотрубчатой структурой зачастую приводит к существенным изменениям их свойств.

Цель настоящей работы – установление влияния фторид-ионов, внедряющихся в объем пленок при их формировании, на морфологию и электрокаталитическую активность нанопористых пленок TiO₂ при разных условиях их термообработки.

Материалы и методы исследования

Пленки, состоящие из слоев вертикально расположенных нанотрубок TiO₂, получали методом анодного окисления химически полированных Ti-электродов в этиленгликолевом электролите, содержащем NH₄F (0,75 мас. %) и H₂O (1,8 мас. %). Анодное окисление осуществляли при линейном изменении напряжения от 0 до 40 В со скоростью 0,2 В/с с последующей выдержкой при $U = 40$ В

в течение 1 ч. Окисленные образцы пластин промывали в этаноле для удаления остатков электролита и прогревали при 450 °С в течение 3 ч для получения кристаллической структуры анатаза. Прогрев осуществляли в трубчатой печи на воздухе двумя способами – в потоке воздуха (образец 1 – НТ диоксида титана) и в ампуле с одним открытым для доступа воздуха концом (образец 2 – наночастицы (НЧ) диоксида титана). Прогрев проводили таким образом, чтобы выявить эффекты, связанные с участием внедренных в пленку компонентов электролита (H_2O , F^- -ионы, этиленгликоль), а также продуктов их термостимулируемых превращений в формировании микроструктуры пленок TiO_2 . Низкая интенсивность массообмена при втором способе приводит к более длительному нахождению продуктов побочных реакций внутри трубок, что повышает вероятность их взаимодействия с TiO_2 .

Морфологические особенности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi-4100 (Япония). Фазовый состав и размер кристаллитов определяли с помощью рентгенограмм, снятых на приборе PANalytical Empyrean (Германия) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0,1540$ нм) в диапазоне 2θ , равном 10–80°. Идентификацию фаз проводили с помощью картотеки JCPDS. Расчет размеров кристаллитов осуществляли по формуле Шеррера [15]. Состав и химическое состояние элементов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре Kratos DLD Ultra (Великобритания) с излучением AlK_α ($E = 1486,6$ эВ). Записывали спектры до и после бомбардировки поверхности образцов ионами Ag^+ разной продолжительности. Для калибровки спектров по энергии связи (E_{cb}) использовали линию $C1s$ с $E_{cb} = 284,8 \pm 0,2$ эВ.

Результаты исследований и их обсуждение

Представленная на рис. 1, а, СЭМ-микрофотография поверхности пленки до прогрева, полученной электрохимическим окислением титана в указанных выше условиях, демонстрирует открытую пористую структуру поверхности пленки с упорядоченными, вертикально расположенными нанотрубками TiO_2 , имеющими внутренний диаметр пор 60 ± 5 нм и толщину стенок 12 ± 2 нм. После термической обработки в потоке воздуха образец 1 имеет серый цвет и сохраняет упорядоченную трубчатую структуру (рис. 1, б), хорошо видимую на микрофотографии скола пленки (рис. 1, в). Высота нанотрубок, как следует из рис. 1, в, составляет 10 ± 1 мкм. При прогреве в условиях ограниченного массопереноса получен образец 2, который имеет белесый цвет. По данным СЭМ (рис. 1, г), при этом наблюдается существенное изменение морфологии пленки: происходит разрушение регулярной пористой структуры по всей длине нанотрубок (рис. 1, д), отмечается хаотическое расположение нанокристаллитов TiO_2 , которые заметно укрупняются и частично агрегируются. Диаметр мелких одиночных кристаллитов составляет около 50 ± 2 нм, агломератов – 150...200 нм. Следует отметить, что средний размер кристаллитов в нанотрубках после прогрева при 450 °С, оцененный по данным рентгенофазового анализа (РФА), составляет около 5 нм. Можно предположить, что укрупнение частиц с разрушением пористой структуры происходит в результате реструктуризации TiO_2 с участием компонентов электролита.

Согласно данным РФА пленки до прогрева являются рентгеноаморфными. После термической обработки они становятся поликристаллическими и имеют структуру анатаза с параметрами элементарной ячейки, соответствующими справочным данным картотеки JCPDS 21-1272. Данные РФА свидетельствуют об изменении текстуры пленок TiO_2 после прогрева в разных условиях. В НТ наблюдается высокая степень упорядоченного расположения кристаллитов TiO_2 с преимущественной их ориентацией в направлении [001], перпендикулярном подложке титана и совпадающему с осью роста нанотрубок. Соотношение интенсивности (I) рефлексов от плоскостей (004) и (101) на рентгенограмме образца 1 с нанотрубчатой структурой составляет $I_{004}/I_{101} = 3,4$, в то время как в случае поликристаллического TiO_2 $I_{004}/I_{101} = 0,2$ (согласно данным JCPDS 21-1272). На рентгенограмме образца 2 с разрушенной структурой нанотрубок величина I_{004}/I_{101} практически соответствует данным указанной картотеки для порошка анатаза.

Примесь фторид-ионов в виде отдельных кристаллических фаз ($TiOF_2$, $TiOF$), появление которых можно было ожидать при термообработке анодно полученных во фторидсодержащем электролите образцов TiO_2 , методом РФА не выявлена.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) анализировали состояния элементов по линиям $Ti2p$, $O1s$, $C1s$ и $F1s$. Из полученных данных следует, что содержание кислорода на поверхности превышает стехиометрическое для TiO_2 . Это вполне ожидаемо с учетом наличия на поверхности оксидов адсорбированных форм кислорода и CO_x функциональных групп. После обработки поверхности ионами Ag^+ соотношение O/Ti уменьшается и становится ближе к стехиометрическому ($O/Ti = 2,05$). Изменение соотношения O/Ti наблюдается в течение 60 с травления поверхности Ag^+ , дальнейшая бомбардировка поверхности (300 и 600 с) не вызывает

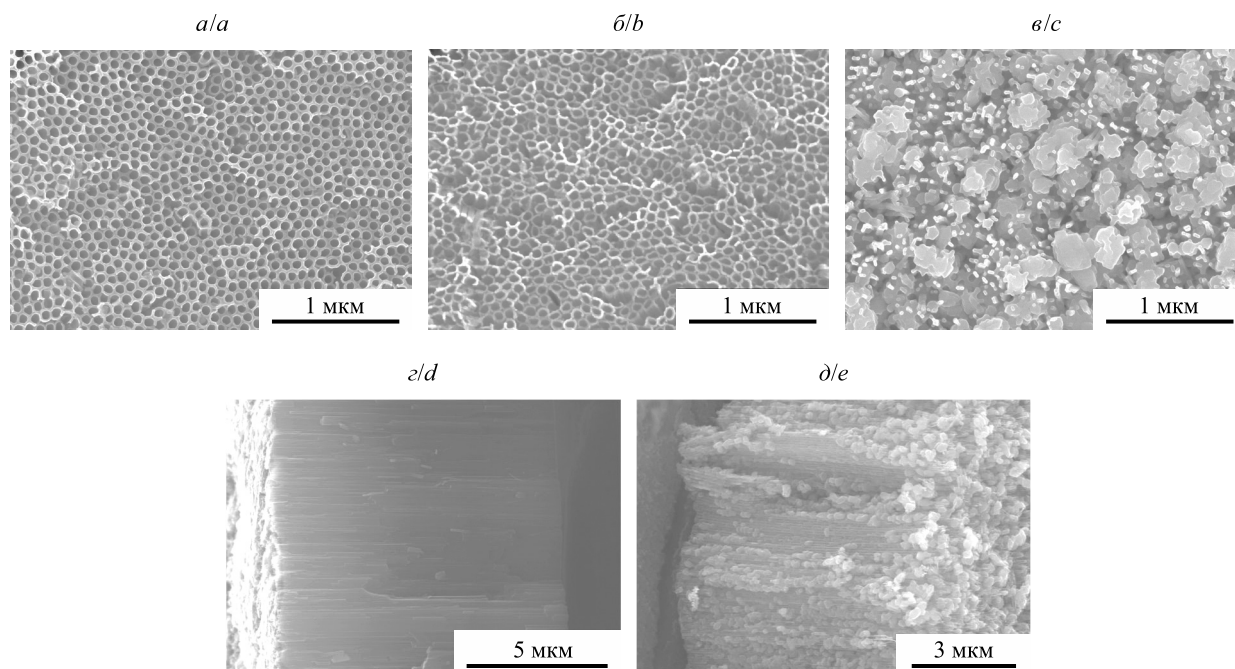


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии поверхности (а–в) и скола (з, д) упорядоченных слоев нанотрубок TiO_2 до (а) и после (б, з) прогрева в потоке воздуха и в условиях ограниченного массопереноса (в, д)

Fig. 1. SEM images: the surface (a–c) and cross-section views (d, e) of TiO_2 nanotubular layers before (a) and after (b, d) annealing in air stream and under limited air access (c, e)

заметных изменений в содержании O и Ti. Спектры $\text{Ti}2p$ и $\text{O}1s$ в образцах 1 и 2 практически одинаковы. Положение максимумов пиков соответствует справочным данным для состояний Ti^{4+} (458,8; 464,5 эВ) и O^{2-} (530,1 эВ) в TiO_2 . Линии достаточно узкие, ширина пиков на половине высоты составляет: $\text{Ti}2p_{3/2}$ – 1,0...1,1 эВ; $\text{O}1s$ – 1,1...1,2 эВ. Пик $\text{O}1s$ содержит «плечо» с положением максимума при $E_{\text{св}} = 531,7 \pm 0,2$ эВ, которое может быть обусловлено наличием адсорбированного кислорода, OH- и CO_x -групп.

В отличие от состояний основных элементов (Ti и O) в спектрах $\text{C}1s$ и $\text{F}1s$ исследованных образцов как до обработки Ar^+ , так и после нее имеются существенные различия. Содержание углерода выше на поверхности образца 2 по сравнению с образцом 1. После обработки ионами аргона содержание углерода в обоих образцах уменьшается, но в образце 2 оно остается выше примерно в два раза (около 5 ат. %). Из сказанного следует, что при разрушении нанотрубчатой структуры имеет место более интенсивное выделение углерода на поверхность, но окисление его на поверхности и в объеме затруднено при прогреве в условиях ограниченного воздухообмена. Прогрев в потоке воздуха обеспечивает эффективное сгорание углеродсодержащих продуктов и их удаление из зоны образца.

Спектры $\text{C}1s$ достаточно широкие и имеют сложный профиль. Их можно аппроксимировать тремя пиками с энергиями связи, характерными для состояний углерода C—C, C—O, COO. При этом доля окисленных состояний в образце 1 (НТ) выше, чем в образце 2 с разрушенной нанотрубчатой структурой, что подтверждает сказанное выше. Детальный анализ всех состояний углерода и титана в объеме образцов (после бомбардировки ионами аргона) требует отдельного рассмотрения и не входит в задачу данного исследования.

От поверхности образцов регистрируются спектры $\text{F}1s$ с полушириной линий 2 эВ в образце 1 и 2,3 эВ – в образце 2 и положением максимума $E_{\text{св}} = 685,3 \pm 0,2$ эВ (рис. 2). После обработки поверхности ионами Ar^+ наблюдается неодинаковое изменение в спектрах $\text{F}1s$: в спектре образца 1 интенсивность линии уменьшается примерно в 4,5 раза (см. рис. 2, а), а в спектре образца 2 – возрастает в 2,5 раза, при этом наблюдается уширение пика со стороны больших значений $E_{\text{св}}$ (см. рис. 2, б). Это позволяет предположить наличие в образце 2 дополнительного состояния F-ионов с энергией связи $\text{F}1s$, равной 687,1 эВ. Это состояние составляет около 20 % относительно общего содержания фтора в образце 2. Повышенная концентрация F^- -ионов в глубине пленки относительно поверхности и наличие нового состояния фтора с большей энергией связи $\text{F}1s$ -уровня в образце 2 свидетельствуют о более глубоком взаимодействии F^- -ионов с TiO_2 и их участии в разрушении трубчатой структуры при нагревании.

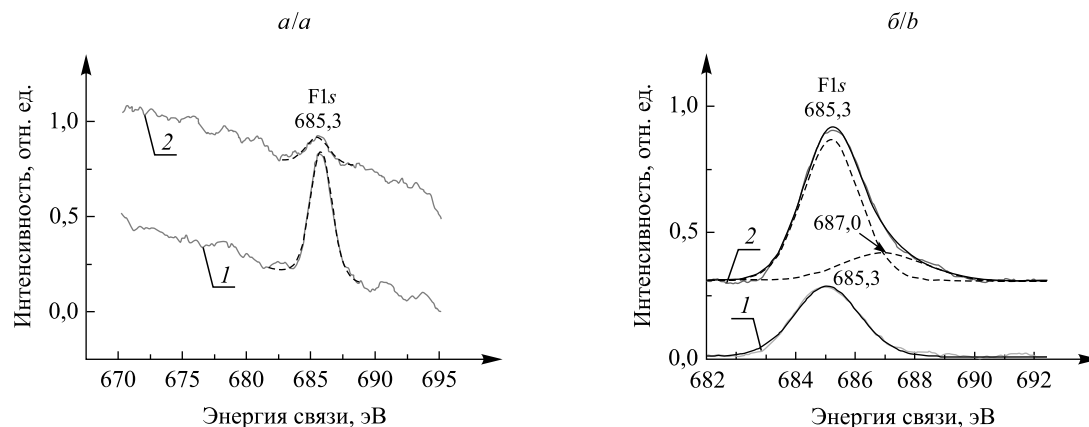


Рис. 2. Рентгенофотоэлектронные спектры уровня F1s слоев нанотрубок TiO₂ после прогрева в потоке воздуха (а) и в условиях ограниченного массопереноса (б): 1 – до травления Ar⁺; 2 – после травления Ar⁺

Fig. 2. XPS spectra of F1s for TiO₂ nanotubular layers after annealing in air flow (a) and for TiO₂ nanoparticles (b) formed at limited air access condition: 1 – before Ar⁺ etching; 2 – after Ar⁺ etching

Состояние с энергией связи 685,3 эВ может относиться к ионам F⁻, легирующим диоксид титана. Это состояние некоторые авторы [16; 17] характеризуют как терминальные связи Ti—F на поверхности TiO₂. Наличие в объеме образца состояния с более высокой энергией связи (687 эВ) F1s-уровня может отражать состояние фторид-ионов с некоторой долей ковалентности связи относительно чисто ионных соединений фтора. Продуктом взаимодействия TiO₂ с ионами F⁻ может быть соединение TiOF₂, имеющее кубическую структуру (группа *Pm3m*), в котором возможна более низкая ионность связи Ti—F по сравнению с TiO₂, легированным фтором. В основе структуры TiOF₂ находятся октаэдры [TiO₂F₄], в которых связь Ti—F длиннее (0,204 нм), чем в октаэдрах [TiO₅F] легированного фтором диоксида титана. При замещении кислорода в аксиальных позициях анатаза длина связи Ti—F составляет 0,19 нм [18]. Следует отметить, что содержание TiOF₂ в образце 2, согласно данным РФЭС, недостаточно (около 0,19 мол. %) для его обнаружения методом РФА.

Включение фторид-ионов в состав анодно полученной пленки оксида титана происходит в процессе формирования трубчатой структуры и составляет $0,7 \pm 0,1$ ат. %. Наличие градиента содержания фторид-ионов по глубине и более высокая их концентрация после прогрева в объеме образца 2, по сравнению с образцом 1, объясняются тем, что из образца 2 затруднено удаление фторсодержащих продуктов (TiF₆²⁻, HF, NH₄F). Их длительное нахождение в контакте с диоксидом титана и высокая химическая активность способствуют при термообработке более глубокому химическому взаимодействию с рентгеноаморфным TiO₂ · nH₂O, что приводит к разрушению регулярной упорядоченной трубчатой структуры пленки и способствует укрупнению частиц оксида, легированию TiO₂ фторид-ионами и формированию фазы TiOF₂.

Проведенное нами электрохимическое исследование показало, что включение фторид-ионов в структуру TiO₂ приводит к изменениям его электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода (РВК).

На рис. 3 показаны циклические вольтамперограммы восстановления кислорода в щелочном растворе на слоях высокоупорядоченных НТ (образец 1) и на НЧ TiO₂ (образец 2). На вольт-амперной кривой, характеризующей восстановление молекулярного кислорода на НТ, наблюдаются две хорошо выраженные катодные волны при отрицательных значениях потенциала ниже -0,7 В. Следует отметить, что вторая волна при более отрицательных потенциалах наблюдается только на пленках из нанотрубок TiO₂ и отсутствует на монокристаллических образцах и плотных поликристаллических пленках оксида. Природа второй волны пока неясна и требует дополнительных исследований. Вольт-амперная кривая восстановления кислорода на образце 2 характеризуется наличием лишь одной волны при потенциале ~0,68 В, тогда как вторая катодная волна практически отсутствует. Следует отметить, что потенциал переднего фронта волны восстановления кислорода в случае НЧ смещается приблизительно на 0,05 В в положительном направлении. Снижение перенапряжения восстановления кислорода в образце 2 может быть связано с включением F⁻-ионов в структуру TiO₂. Допирование фторид-ионами приводит к формированию дополнительных поверхностных состояний, вызванных необходимостью компенсации отрицательного заряда [19]. При замещении решеточных O²⁻-ионов на ионы F⁻ компенсация заряда в кристаллической решетке диоксида титана достигается за счет превращения Ti⁴⁺

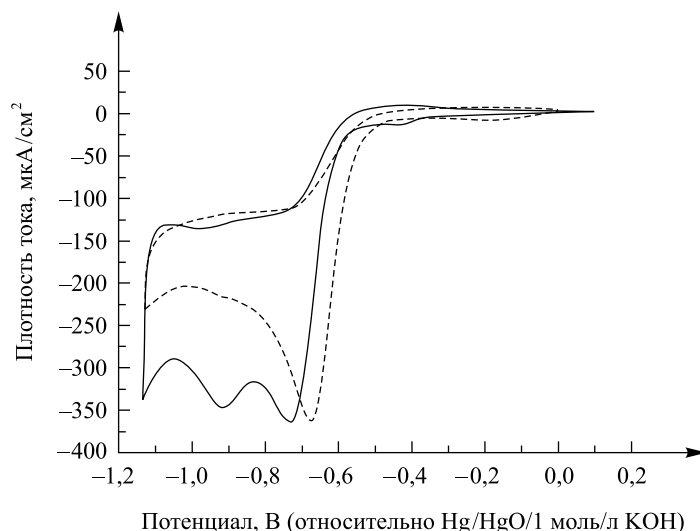
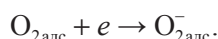
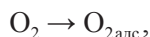


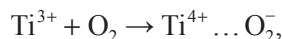
Рис. 3. Циклические вольтамперограммы РВК на НТ диоксида титана после прогрева в потоке воздуха (НТ) и в условиях ограниченного массопереноса (НЧ) в растворе КОН концентрацией 0,1 моль/л: — НТ; - - - - - НЧ

Fig. 3. CV curves of ORR on nanotubular TiO₂ layers after heating in air flow (nanotubes) and with limited air access (nanoparticles) in 0,1 mol/l KOH solution: — nanotubes; - - - - - nanoparticles

в Ti³⁺. Как известно [20], реакцию многостадийного процесса электрохимического восстановления кислорода на диоксиде титана инициирует адсорбция молекулярного кислорода, а лимитирующей стадией является перенос первого электрона:



Генерируемые фторид-ионами центры Ti³⁺ в диоксиде титана могут выступать в качестве центров активации кислорода с переносом заряда [21]:



что в результате и приводит к снижению перенапряжения восстановления кислорода.

Заключение

Таким образом, методом электрохимического анодирования получены высокоупорядоченные слои НТ диоксида титана, которые в зависимости от условий прогрева могут сохранять свою структуру либо трансформироваться в НЧ. Показано, что прогрев в условиях ограниченного массопереноса под воздействием фторид-ионов приводит к разрушению трубчатой структуры пленок диоксида титана. Методами РФА, РФЭС, СЭМ исследованы различия в морфологии и химическом составе пленок из НТ и НЧ, и на основании полученных данных предложен механизм процессов, приводящих к разрушению упорядоченной структуры НТ и их последующей реструктуризации в НЧ. Показано, что включение фторид-ионов в структуру TiO₂ приводит к увеличению его электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода за счет формирования Ti³⁺-состояний, выступающих в качестве центров активации молекулы O₂.

Библиографические ссылки

1. Baez V. B., Graves J. E., Pletcher D. The reduction of oxygen on titanium oxide electrodes // J. Electroanal. Chem. 1992. Vol. 340. P. 273–286.
2. Lipkowski J., Ross P. N. Electrocatalysis. N. Y., 1998.
3. Pletcher D., Walsh F. C. Industrial Electrochemistry. Lond., 1990.
4. Tarasevich M. R., Sadkowsky A., Yeager E. Comprehensive Treatise in Electrochemistry. N. Y., 1983.
5. Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt–Ni and Pt–Co Alloy Catalyst / U. A. Paulus [et al.] // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 4181–4191.
6. Curnic O. J., Mendes P. M., Pollet B. G. Enhanced durability of a Pt/C electrocatalyst derived from Nafion-stabilised colloidal platinum nanoparticles // Electrochem. Commun. 2010. Vol. 12. P. 1017–1020.

7. Beard B. C., Ross P. N. Characterization of a Titanium-Promoted Supported Platinum Electrocatalyst // *J. Electrochem. Soc.* 1986. Vol. 133. P. 1839–1845.
8. Khataee A., Mansoori G. A. Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications. Singap., 2012.
9. Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 2891–2959.
10. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. P. 735–758.
11. Park N.-G., van de Lagemaat J., Frank A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 8989–8994.
12. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy / V. Zwillling [et al.] // *Surf. Interf. Anal.* 1999. Vol. 27. P. 629–637.
13. Alivov Y., Fan Z. Y. A Method for Fabrication of Pyramid-Shaped TiO₂ Nanoparticles with a High {001} Facet Percentage // *J. Phys. Chem. C Lett.* 2009. Vol. 113. P. 12954–12957.
14. Alivov Y., Fan Z. Y. A TiO₂ nanostructure transformation: from ordered nanotubes to nanoparticles // *Nanotechnology.* 2009. Vol. 20. P. 1–6.
15. Patterson A. L. The Scherrer Formula for X-ray Particle Size Determination // *Phys. Rev.* 1939. Vol. 56. P. 978–982.
16. The Nature of Defects in Fluorine-Doped TiO₂ / A. M. Czoska [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112. P. 8951–8956.
17. Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N–F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations / D. Li [et al.] // *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178. P. 3293–3302.
18. Лучинский Г. П. Химия титана. М., 1971.
19. Effects of F⁻ Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders / J. C. Yu [et al.] // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 3808–3816.
20. Тарасевич М. Р., Хрущева Е. И., Шумилова Н. А. Электрокатализ реакции восстановления кислорода на окисных катализаторах // *Итоги науки и техники. Сер.: Электрохимия.* 1978. Т. 13. С. 47–93.
21. Mentus S. V. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 50. P. 27–32.

References

1. Baez V. B., Graves J. E., Pletcher D. The reduction of oxygen on titanium oxide electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 1992. Vol. 340. P. 273–286.
2. Lipkowski J., Ross P. N. *Electrocatalysis.* N. Y., 1998.
3. Pletcher D., Walsh F. C. *Industrial Electrochemistry.* Lond., 1990.
4. Tarasevich M. R., Sadkowski A., Yeager E. *Comprehensive Treatise in Electrochemistry.* N. Y., 1983.
5. Paulus U. A., Wokaun A., Scherer G. G., et al. Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt–Ni and Pt–Co Alloy Catalyst. *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106. P. 4181–4191.
6. Curnic O. J., Mendes P. M., Pollet B. G. Enhanced durability of a Pt/C electrocatalyst derived from Nafion-stabilised colloidal platinum nanoparticles. *Electrochem. Commun.* 2010. Vol. 12. P. 1017–1020.
7. Beard B. C., Ross P. N. Characterization of a Titanium-Promoted Supported Platinum Electrocatalyst. *J. Electrochem. Soc.* 1986. Vol. 133. P. 1839–1845.
8. Khataee A., Mansoori G. A. Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications. Singap., 2012.
9. Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 2891–2959.
10. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. P. 735–758.
11. Park N.-G., van de Lagemaat J., Frank A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 8989–8994.
12. Zwillling V., Darque-Ceretti E., Boutry-Forveille A., et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surf. Interf. Anal.* 1999. Vol. 27. P. 629–637.
13. Alivov Y., Fan Z. Y. A Method for Fabrication of Pyramid-Shaped TiO₂ Nanoparticles with a High {001} Facet Percentage. *J. Phys. Chem. C Lett.* 2009. Vol. 113. P. 12954–12957.
14. Alivov Y., Fan Z. Y. A TiO₂ nanostructure transformation: from ordered nanotubes to nanoparticles. *Nanotechnology.* 2009. Vol. 20. P. 1–6.
15. Patterson A. L. The Scherrer Formula for X-ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 1939. Vol. 56. P. 978–982.
16. Czoska A. M., Livraghi S., Chiesa M., et al. The Nature of Defects in Fluorine-Doped TiO₂. *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112. P. 8951–8956.
17. Li D., Ohashi N., Hishita S., et al. Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N–F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations. *J. Solid State Chem.* 2005. Vol. 178. P. 3293–3302.
18. Luchinskii G. P. *Химия титана [Titanium Chemistry].* Mosc., 1971 (in Russ.).
19. Yu J. C., Yu J., Ho W., et al. Effects of F⁻ Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders. *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 3808–3816.
20. Tarasevich M. R., Khrushcheva E. I., Shumilova N. A. Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on oxide catalysts. *Итоги науки и техники. Сер.: Электрохимия.* 1978. Vol. 13. P. 47–93 (in Russ.).
21. Mentus S. V. Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide. *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 50. P. 27–32.

Статья поступила в редколлегию 04.10.2016.
Received by editorial board 04.10.2016.

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНАЯ РЕЛАКСАЦИОННАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ / ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНАЯ ОБОЛОЧКА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ

Т. Г. ШУТОВА¹), В. В. ПАНЬКОВ²), К. С. ЛИВОНОВИЧ¹), Д. А. КОТИКОВ²),
Е. Г. ПЕТРОВА²), В. О. НАТАРОВ²), Ю. В. БОГАЧЕВ³), А. В. НИКИТИНА³),
А. А. КОСТИНА³), В. А. САБИТОВА³)

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси,
ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Республика Беларусь

²Белорусский государственный университет,

пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), ул. проф. Попова, 5, 197376, г. Санкт-Петербург, Россия

Исследована ядерная магнитно-резонансная релаксация протонов водных растворов наночастиц ферритов $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$, на поверхности которых адсорбирован поли(диаллилдиметиламмоний хлорид). Показано, что поперечная релаксационная эффективность r_2 значительно выше продольной релаксационной эффективности r_1 и зависит от состава и способа синтеза феррита. Установлено, что при сравнимых размерах наночастицы

Образец цитирования:

Шутова Т. Г., Паньков В. В., Ливонович К. С., Котиков Д. А., Петрова Е. Г., Натаров В. О., Богачев Ю. В., Никитина А. В., Костина А. А., Сабитова В. А. Ядерная магнитно-резонансная релаксационная эффективность композитных магнитных наночастиц $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ / полиэлектролитная оболочка для медицинской диагностики // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 10–15.

For citation:

Shutava T. G., Pankov V. V., Livanovich K. S., Kotsikau D. A., Petrova E. G., Natarov V. O., Bogachev Y. V., Nikitina A. V., Kostina A. A., Sabitova V. A. Nuclear magnetic resonance relaxation efficiency of composite magnetic nanoparticles $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ / polyelectrolyte shell for medical diagnostics. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 10–15 (in Russ.).

Авторы:

Татьяна Геннадьевна Шутова – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник.

Владимир Васильевич Паньков – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой физической химии химического факультета.

Константин Сергеевич Ливонович – аспирант. Научный руководитель – Т. Г. Шутова.

Дмитрий Анатольевич Котиков – кандидат химических наук; доцент кафедры физической химии химического факультета.

Елена Геннадьевна Петрова – аспирантка кафедры физической химии химического факультета. Научный руководитель – В. В. Паньков.

Валентин Олегович Натаров – магистрант кафедры физической химии химического факультета. Научный руководитель – В. В. Паньков.

Юрий Викторович Богачев – кандидат физико-математических наук, доцент; заместитель заведующего кафедрой физики по научной работе факультета электроники.

Анастасия Валерьевна Никитина – студентка факультета информационно-измерительных и биотехнических систем. Научный руководитель – Ю. В. Богачев.

Александра Алексеевна Костина – студентка факультета информационно-измерительных и биотехнических систем. Научный руководитель – Ю. В. Богачев.

Виктория Айратовна Сабитова – студентка факультета информационно-измерительных и биотехнических систем. Научный руководитель – Ю. В. Богачев.

Authors:

Tatsiana Shutava, PhD (chemistry); leading researcher.

tshutova@yahoo.com

Vladimir Pankov, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

pankov@bsu.by

Kanstantsin Livanovich, postgraduate student.

konstantin.livanovich@yandex.by

Dzmitry Kotsikau, PhD (chemistry); associate professor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

kotsikau@bsu.by

Elena Petrova, postgraduate student at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

petrovaeg@bsu.by

Valentin Natarov, master's degree student at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

val_natarov@mail.ru

Yury Bogachev, PhD (physics and mathematics), docent; deputy head of the department of physics on scientific affairs, faculty of electronics.

yu.bogachev@mail.ru

Anastasiya Nikitina, student at the faculty of information measurement and biotechnical systems.

Aleksandra Kostina, student at the faculty of information measurement and biotechnical systems.

Viktoriya Sabitova, student at the faculty of information measurement and biotechnical systems.

$Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$, синтезированные с карбонатом, обладают более высокими значениями r_2 и r_1 , чем ферриты, полученные соосаждением со щелочью. Сделан вывод о том, что магнитные наночастицы, стабилизированные полиэлектролитной оболочкой, могут быть использованы при разработке негативных контрастирующих агентов для магнитно-резонансной диагностики.

Ключевые слова: магнитные наночастицы; феррит; полиэлектролитная оболочка; релаксационная эффективность; контрастирующий агент для магнитно-резонансной диагностики.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X15MC-018).

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE RELAXATION EFFICIENCY OF COMPOSITE MAGNETIC NANOPARTICLES $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ / POLYELECTROLYTE SHELL FOR MEDICAL DIAGNOSTICS

T. G. SHUTAVA^a, V. V. PANKOV^b, K. S. LIVANOVICH^a, D. A. KOTSIKAU^b,
E. G. PETROVA^b, V. O. NATAROV^b, Y. V. BOGACHEV^c,
A. V. NIKITINA^c, A. A. KOSTINA^c, V. A. SABITOVA^c

^a*Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Science of Belarus,
F. Skoriny street, 36, 220141, Minsk, Republic of Belarus*

^b*Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus*

^c*Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»,
Professora Popova street, 5, 197376, Saint Petersburg, Russia*

Corresponding author: tshutova@yahoo.com

Nuclear magnetic resonance relaxation of protons in aqueous solutions of $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ ferrite nanoparticles, on the surface of which poly(diallyldimethylammonium chloride) is adsorbed, has been investigated. It was shown that the transverse relaxivity r_2 is significantly higher than the longitudinal relaxivity r_1 and depends on the composition and synthetic method of ferrites. Being of comparable sizes, $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ nanoparticles synthesized with carbonate possess higher values of r_2 and r_1 as compared with ferrites obtained by coprecipitation with base. It was concluded that magnetic nanoparticles stabilized with a polyelectrolyte shell can be used in development of negative contrast agents for magnetic resonance imaging diagnostics.

Key words: magnetic nanoparticles; ferrite; polyelectrolyte shell; relaxivity; contrast agent for magnetic resonance imaging diagnostics.

Acknowledgements. The work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant number X15MC-018).

Введение

Магнитные наночастицы (МНЧ) в настоящее время находят все более широкое применение в медицине и биологии для диагностики, магнитной сепарации, гипертермии и т. д. [1–6]. Особый интерес вызывает использование МНЧ в магнитно-резонансной (МР) диагностике как *in vivo* [1–4], так и *in vitro* [5; 7]. Для этого наночастицы (НЧ) должны обладать определенными магнитными характеристиками, быть стабильными (иметь низкую агрегационную способность), биосовместимыми, нетоксичными, а их поверхность – содержать реакционно-способные группы, пригодные для функционализации целевыми молекулами и связывания с определенными биологическими объектами.

Традиционно применяемые для МР-диагностики НЧ представляют собой суперпарамагнитные частицы оксида железа в матрицах декстрана, карбоксидекстрана, модифицированного полиэтиленгликолем полисахарида [1; 3; 8; 9], а также оксида кремния [10]. На магнитные свойства НЧ влияют степень кристалличности и размер магнитного ядра, зависящие от способа синтеза частиц, и состав и толщина оболочки, определяющие также диспергируемость, устойчивость частиц в водных растворах и их взаимодействие с биологическими объектами [4; 6].

Наночастицы ферритов и функциональные системы на их основе являются перспективными материалами для МР-диагностики. Соосаждением карбонатом натрия из растворов солей получены

однофазные кристаллические ферриты $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ со структурой шпинели [11], которые при ультразвуковом диспергировании в присутствии полиэлектролита образуют коллоидные растворы, устойчивые до 45 дней.

Цель настоящей работы – изучение ядерной магнитно-резонансной (ЯМР) релаксационной эффективности протонов водных растворов наночастиц ферритов $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$, покрытых оболочкой полиэлектролита.

Материалы и методы исследования

Порошки ферритов $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ синтезировали методами совместного гидролиза солей железа, цинка и магния в растворах карбоната или гидроксида натрия [11]. Исходные реагенты брали в стехиометрическом соотношении ($Fe^{3+} : Fe^{2+} : Mg^{2+} : Zn^{2+} = 2 : 1 - x - y : x : y$ моль). Синтез проводили в атмосфере азота для предотвращения окисления ионов Fe^{2+} . В качестве осадителя использовали концентрированный раствор NaOH или Na_2CO_3 с pH 11. Растворы прекурсоров и осадителя сливали при комнатной температуре при интенсивном перемешивании. В случае карбонатного соосаждения смесь быстро нагревали до 90 °С и прекращали нагрев. Полученный магнитный осадок отмывали от сопутствующих синтезу ионов методом магнитной декантации с использованием постоянного магнита (индукция ~2 Тл). Раствор, оставшийся после отделения магнитной фазы, тестировали на отсутствие ионов Zn^{2+} и Mg^{2+} .

Коллоидные растворы НЧ ферритов получали методом ультразвукового диспергирования суспензий в присутствии поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) (ПДДА) с молекулярной массой 100–200 кДа (*Sigma*) [11]. Раствор (~20 мл), содержащий 0,1–0,3 мг/мл феррита и 10 мг ПДДА на 1 мг дисперсной фазы, подвергали обработке в течение 2 мин в ультразвуковой ванне «Сапфир» (Россия) при рабочей частоте 33 кГц, 4–5 раз по 45 с погружным диспергатором УЗГ13-0,1/22 (Россия) при рабочей частоте $22,00 \pm 1,65$ кГц, затем 2 мин – в ультразвуковой ванне. Для предотвращения перегрева образца при ультразвуковой обработке смесь охлаждали на ледяной бане. Модифицированные НЧ отделяли от раствора стабилизатора центрифугированием на центрифуге Z36НК (*Hermle*, Германия) при 22 000 об/мин, 20 °С в течение 10 мин, после чего диспергировали в дистиллированной воде.

Средний гидродинамический диаметр частиц Z_{av} , индекс полидисперсности (PDI) и ζ -потенциал наночастиц магнетита определяли на приборе ZetaSizer NanoZS (*Malvern*, USA). Распределение НЧ ферритов по размерам получали с использованием стандартного программного обеспечения прибора (размер фракции, максимально представленной в образцах, обозначен символами d_N).

Номенклатура исследуемых образцов приведена в таблице.

Физико-химические характеристики наночастиц ферритов со слоем ПДДА
Physicochemical characteristics of ferrite nanoparticles with a PDDA layer

№ образца	Состав феррита	Способ синтеза	Z_{av} , нм	PDI	d_N , нм	Эффективность релаксации, л · ммоль ⁻¹ · с ⁻¹		r_2/r_1
						r_2	r_1	
1	Fe_3O_4	Соосаждение с карбонатом	$125,6 \pm 10,5$	$0,263 \pm 0,043$	68,1	160,6	–	–
2	$Mg_{0,1}Fe_{2,9}O_4$		$147,4 \pm 6,4$	$0,229 \pm 0,006$	58,8	302,4	33,9	8,9
3	$Mg_{0,1}Zn_{0,2}Fe_{2,7}O_4$		$251,8 \pm 35,7$	$0,365 \pm 0,045$	58,8	260,9	43,1	6,1
4	$Mg_{0,12}Zn_{0,08}Fe_{2,8}O_4$		$200,7 \pm 27,1$	$0,315 \pm 0,008$	78,8	79,4	–	–
5	$Mg_{0,1}Fe_{2,9}O_4$	Соосаждение со щелочью	$119,7 \pm 25,1$	$0,250 \pm 0,081$	68,1	77,9	15,4	5,1
6	$Mg_{0,12}Zn_{0,08}Fe_{2,8}O_4$		$236,5 \pm 60,8$	$0,490 \pm 0,100$	78,8	146,5	31,7	4,6

Измерения времени ЯМР-релаксации были выполнены на ЯМР-анализаторе низкого разрешения СПИН ТРЭК (Россия) с величиной индукции магнитного поля 0,33 Тл. Резонансная частота на ядрах протонов 14 МГц. Для измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 использовалась импульсная последовательность инверсия – восстановление $180^\circ - \tau - 90^\circ$ (длительность 90° импульса 2,6 мкс; длительность 180° импульса 5,2 мкс). Для измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 применяли импульсную последовательность Карра – Парселла – Мейбума – Гилла (КПМГ) (длительность 90° импульса 2,6 мкс; длительность 180° импульса 5,2 мкс). Отрезки времени релаксации рассчитывались из кривых восстановления намагниченности образца. Потенциальную эффективность контрастирования

МР-изображений растворами НЧ ферритов характеризовали с помощью релаксационной эффективности r , величина которой обратно пропорциональна времени релаксации и прямо пропорциональна контрастирующей способности образца при магнитно-резонансной томографии. Исследования релаксационной эффективности суперпарамагнитных наночастиц оксида железа проводили на базе учебной научной лаборатории магнитного резонанса Санкт-Петербургского электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина).

Массовую концентрацию магнетита в образцах дисперсий определяли, используя методику измерения концентрации общего железа с *o*-фенантролином [12]. Предварительно наночастицы магнетита (0,1 мл) растворяли в 0,4 мл раствора HCl с концентрацией 5 моль/л при нагревании до 70 °С, кислоту нейтрализовали раствором NaOH до pH 4–5. Спектры растворов в видимой области записывали на спектрофлуориметре CM2203 (*Solar*, Беларусь).

Результаты исследований и их обсуждение

Наночастицы ферритов, покрытые слоем ПДДА, характеризуются узким распределением по размерам (см. таблицу). В образцах в наибольшей степени представлена фракция НЧ с диаметром d_N , равным 60–80 нм. Средний диаметр НЧ по светорассеянию Z_{av} не превышает 250 нм. Наблюдаемые различия между d_N и Z_{av} в полидисперсных образцах связаны с усилением вклада крупных НЧ в рассеяние света. Наночастицы ферритов характеризуются высоким положительным значением ζ -потенциала (+30 ... +50 мВ), указывающим на то, что слой ПДДА прочно адсорбирован на поверхности наночастиц.

Толщина адсорбированного на поверхности слоя ПДДА не превышает 1 нм [13]. Полиэлектролитные слои проницаемы для низкомолекулярных соединений [14], поэтому влияние ПДДА на диффузию молекул воды к поверхности МНЧ, по-видимому, незначительно.

Были определены скорости продольной R_1 и поперечной R_2 ЯМР-релаксации протонов в водных растворах в зависимости от концентрации магнитных наночастиц ферритов C_{Fe} (рисунок).

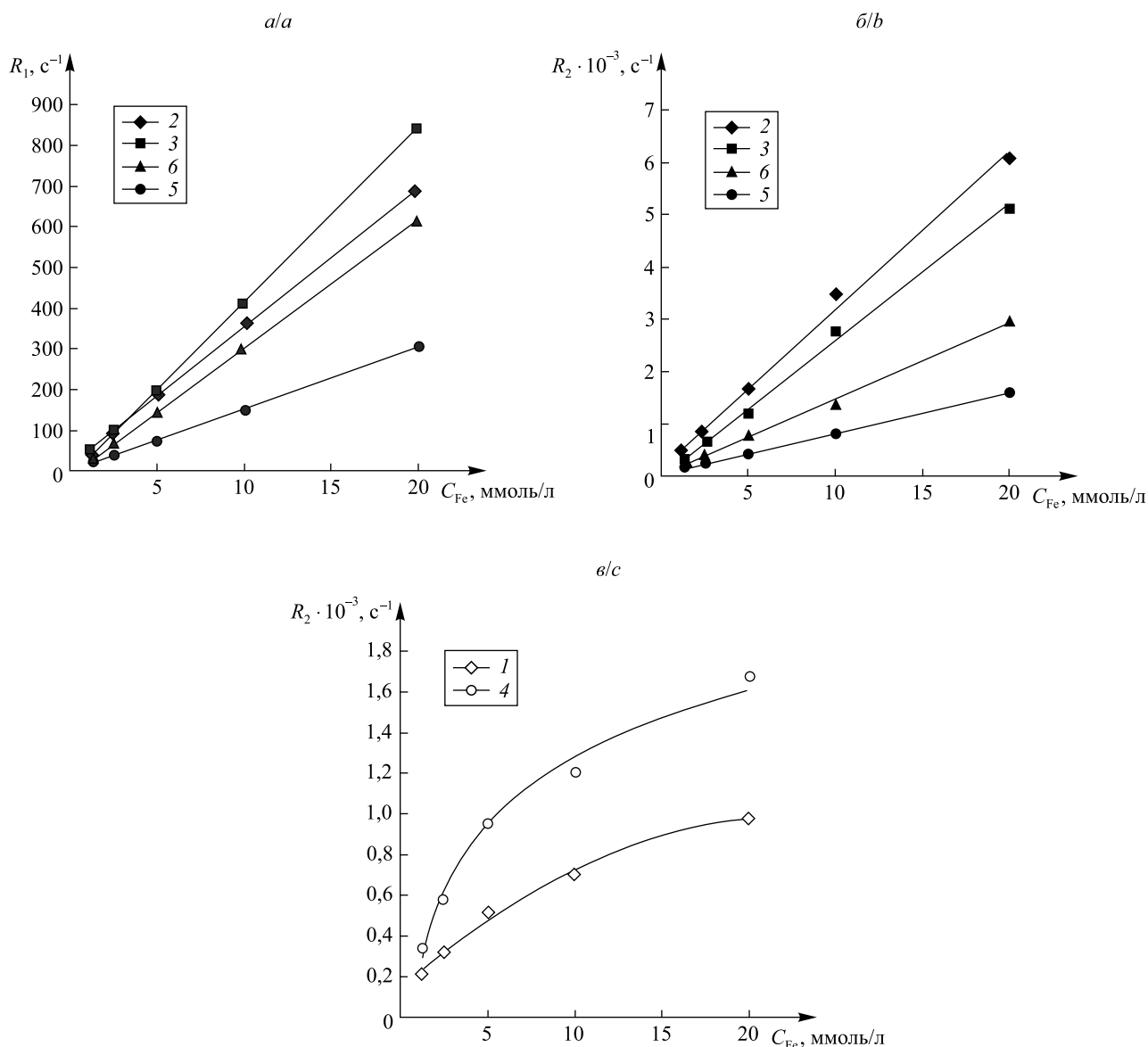
Анализ концентрационных зависимостей R_i позволяет найти коэффициент релаксационной эффективности r_i как производную функции экспериментальной зависимости $R_i = f(C_{Fe})$ в данной точке [10]. Для образцов 2, 3, 5 и 6 концентрационные зависимости скоростей релаксации соответствуют линейной зависимости общего вида $R_i = r_i \cdot C_{Fe} + A$, где C_{Fe} – концентрация магнитных наночастиц, ммоль/л; A – константа, определяемая скоростью релаксации протонов воды в отсутствие магнитных наночастиц; r_i – коэффициент релаксационной эффективности.

Для образцов ферритов 1 и 4, синтезированных карбонатным методом, концентрационные зависимости скоростей поперечной релаксации R_2 протонов воды являются нелинейными. При увеличении концентрации данных МНЧ в растворе их релаксационная эффективность r_2 уменьшается. В концентрированных растворах этих МНЧ при увеличении времени нахождения образца в магнитном поле ЯМР-релаксометра усиливается кластеризация НЧ, что наблюдается для данных образцов визуально.

Для всех исследованных ферритов $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ независимо от способа синтеза релаксационные эффективности r_2 значительно выше, чем релаксационные эффективности r_1 (таблица). Типичные контрастные агенты с отношением r_2/r_1 от 2 до 40 рассматриваются как T_2 -контрастные агенты, в то время как для T_1 -контрастных агентов это отношение меньше [10]. Из этого следует, что МНЧ на основе синтезированных ферритов могут быть использованы для негативного контрастирования изображений МРТ.

При сравнимых размерах НЧ $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$, синтезированные с карбонатом (см. рисунок, образцы 2 и 3), обладают более высокими значениями r_2 и r_1 , чем ферриты, полученные соосаждением со щелочью (без нагревания) (образцы 5 и 6). Для этих НЧ при одинаковом элементном составе образцов также характерны более высокие отношения r_2/r_1 , чем для полученных соосаждением со щелочью ферритов. По релаксационным характеристикам МНЧ ферритов $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ сравнимы (а некоторые составы даже превосходят) с применяемыми на практике контрастными агентами на основе суперпарамагнитных частиц оксида железа, такими как Feridex (размер частиц 120–190 нм, $r_2 = 98,3 \text{ л} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $r_2/r_1 = 4,1$) и Resovist (размер частиц 40–60 нм, $r_2 = 150 \text{ л} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $r_2/r_1 = 5,9$) [3]. По-видимому, это связано с большим размером магнитных ядер в МНЧ ферритов, поскольку величины релаксивностей r_2 и r_1 возрастают с увеличением размеров магнитного ядра [15]. Размеры кристаллов ядер оксида железа в Feridex и Resovist составляют 4,2–5,6 нм [2; 3], а у более крупных НЧ значение способности намагничивания выше, контрастирующий эффект сильнее [6].

Введение Zn в состав феррита, независимо от способа его синтеза, увеличивает значение продольной релаксационной эффективности r_1 и уменьшает отношение r_2/r_1 . Однако изменение абсолютного значения r_2 зависит от способа синтеза феррита. Для образцов, синтезированных карбонатным методом, r_2 уменьшается для ферритов, содержащих Zn, а щелочным методом – увеличивается.



Зависимость продольной (а) и поперечной (б, в) ЯМР-релаксации протонов от концентрации наночастиц ферритов $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ / ПДДА в воде. Нумерация образцов аналогична нумерации в таблице

Dependence of longitudinal (a) and transverse (b, c) NMR relaxation of protons on the concentration of ferrite $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ / PDDA nanoparticles in water. The numbering of the samples is similar to table

Заключение

Таким образом, исследования ЯМР-релаксации протонов водных растворов композитных МНЧ оксида железа показывают, что их релаксационная эффективность r_2 значительно выше релаксационной эффективности r_1 и зависит от состава и способа синтеза МНЧ. Стабилизированные полиэлектролитной оболочкой МНЧ могут быть использованы при разработке негативных контрастирующих агентов для МР-диагностики.

Библиографические ссылки

1. Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles / R. Hao [et al.] // Adv. Mater. 2010. Vol. 22, № 25. P. 2729–2742.
2. Wang Y. J., Hussain S. M., Krestin G. P. Superparamagnetic iron oxide contrast agents: physicochemical characteristics and applications in MR imaging // Eur. Radiol. 2001. Vol. 11, № 11. P. 2319–2331.
3. Wang Y. J. Superparamagnetic iron oxide based MRI contrast agents: Current status of clinical application // Quant. Imaging Med. Surg. 2011. Vol. 1, № 1. P. 35–40.

4. Stephen Z. R., Kievit F. M., Zhang M. Magnetite nanoparticles for medical MR imaging // *Mater. Today*. 2011. Vol. 14, № 7/8. P. 331–338.
5. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles as MRI contrast agents for non-invasive stem cell labeling and tracking / L. Li [et al.] // *Theranostics*. 2013. Vol. 3, № 8. P. 595–615.
6. Na H. B., Hyeon T. MRI contrast agents based on inorganic nanoparticles. In *Nanoplatfrom-based molecular imaging*. Ed. X. Chen. N. Y., 2011.
7. Magnetic layer-by-layer coated particles for efficient MRI of dendritic cells and mesenchymal stem cells / M. de Temmerman [et al.] // *Nanomedicine*. 2014. Vol. 9, № 9. P. 1363–1376.
8. PEG coating reduces NMR relaxivity of $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Gd_{0.02}Fe_{1.98}O_4$ hyperthermia nanoparticles / B. Issa [et al.] // *J. Magn. Reson. Imaging*. 2011. Vol. 34, № 5. P. 1192–1198.
9. Coating thickness of magnetic iron oxide nanoparticles affects R_2 relaxivity / L. E. W. LaConte [et al.] // *J. Magn. Reson. Imaging*. 2007. Vol. 26, № 6. P. 1634–1641.
10. Design of water-based ferrofluids as contrast agents for magnetic resonance imaging / M. F. Casula [et al.] // *J. Colloid Interface. Sci*. 2011. Vol. 357, № 1. P. 50–55.
11. Наночастицы $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$: синтез, магнитные свойства, функционализация поверхности / В. В. Паньков [и др.] // *Вестні НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. 2017. № 2. В печати.
12. *Меньшикова В. Л.* Химический анализ в энергетике : в 5 кн. М., 2008. Кн. 1 : Фотометрия ; кн. 2 : Титриметрия и гравиметрия.
13. Zhang L., Longo M. L., Stroeve P. Mobile Phospholipid Bilayers Supported on a Polyion/Alkylthiol Layer Pair // *Langmuir*. 2000. Vol. 16, № 11. P. 5093–5099.
14. Polyelectrolyte microcapsules for biomedical applications / B. G. de Geest [et al.] // *Soft Matter*. 2009. Vol. 5, № 2. P. 282–291.
15. Particle size dependence of relaxivity for silica-coated iron oxide nanoparticles / T. Ahmad [et al.] // *Curr. Appl. Phys*. 2012. Vol. 12, № 3. P. 969–974.

References

1. Hao R., Xing R., Xu Z., et al. Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles. *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22, No. 25. P. 2729–2742.
2. Wang Y. J., Hussain S. M., Krestin G. P. Superparamagnetic iron oxide contrast agents: physicochemical characteristics and applications in MR imaging. *Eur. Radiol.* 2001. Vol. 11, No. 11. P. 2319–2331.
3. Wang Y. J. Superparamagnetic iron oxide based MRI contrast agents: Current status of clinical application. *Quant. Imaging Med. Surg.* 2011. Vol. 1, No. 1. P. 35–40.
4. Stephen Z. R., Kievit F. M., Zhang M. Magnetite nanoparticles for medical MR imaging. *Mater. Today*. 2011. Vol. 14, No. 7/8. P. 331–338.
5. Li L., Jiang W., Luo K., et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles as MRI contrast agents for non-invasive stem cell labeling and tracking. *Theranostics*. 2013. Vol. 3, No. 8. P. 595–615.
6. Na H. B., Hyeon T. MRI contrast agents based on inorganic nanoparticles. In *Nanoplatfrom-based molecular imaging*. Ed. X. Chen. N. Y., 2011. DOI: 10.1002/9780470767047.ch13.
7. De Temmerman M., Soenen S. J., Symens N., et al. Magnetic layer-by-layer coated particles for efficient MRI of dendritic cells and mesenchymal stem cells. *Nanomedicine*. 2014. Vol. 9, No. 9. P. 1363–1376.
8. Issa B., Qadri S., Obaidat I. M., et al. PEG coating reduces NMR relaxivity of $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Gd_{0.02}Fe_{1.98}O_4$ hyperthermia nanoparticles. *J. Magn. Reson. Imaging*. 2011. Vol. 34, No. 5. P. 1192–1198.
9. LaConte L. E. W., Nitin N., Zurkiya O., et al. Coating thickness of magnetic iron oxide nanoparticles affects R_2 relaxivity. *J. Magn. Reson. Imaging*. 2007. Vol. 26, No. 6. P. 1634–1641.
10. Casula M. F., Corrias A., Arosio P., et al. Design of water-based ferrofluids as contrast agents for magnetic resonance imaging. *J. Colloid Interface. Sci*. 2011. Vol. 357, No. 1. P. 50–55.
11. Pan'kov V. V., Shutova T. G., Livonovich K. S., et al. Nanochastitsy $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$: sintez, magnitnye svoistva, funktsionalizatsiya poverkhnosti [Nanoparticles $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$: synthesis, magnetic properties, surface functionalization]. *Vestsi NAN Belarusi. Ser. khim. navuk*. 2017. No. 2 (in Russ.). Forthcoming.
12. Men'shikova V. L. Khimicheskii analiz v energetike [Chemical Analysis in Energetics] : in 5 books. Mosc., 2008. Book 1 : Fotometriya [Photometry] ; book 2 : Titrimetriya i gravimetriya [Titrimetry and Gravimetry] (in Russ.).
13. Zhang L., Longo M. L., Stroeve P. Mobile Phospholipid Bilayers Supported on a Polyion/Alkylthiol Layer Pair. *Langmuir*. 2000. Vol. 16, No. 11. P. 5093–5099.
14. De Geest B. G., De Koker S., Sukhorukov G. B., et al. Polyelectrolyte microcapsules for biomedical applications. *Soft Matter*. 2009. Vol. 5, No. 2. P. 282–291.
15. Ahmad T., Bae H., Rhee I., et al. Particle size dependence of relaxivity for silica-coated iron oxide nanoparticles. *Curr. Appl. Phys*. 2012. Vol. 12, No. 3. P. 969–974.

Статья поступила в редколлегию 06.09.2016.
Received by editorial board 06.09.2016.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ РЕГЕНЕРИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СИСТЕМЕ $H_3PO_4 + (C_4H_9O)_3PO + P_2O_5$

Н. К. ЮРКШТОВИЧ¹⁾, Н. В. ГОЛУБ¹⁾, Т. Л. ЮРКШТОВИЧ¹⁾,
В. О. МИРОНЧИК¹⁾, В. А. АЛИНОВСКАЯ¹⁾, Ф. Н. КАПУЦКИЙ¹⁾

¹⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь

Исследованы закономерности реакции этерификации целлюлозы в системе ортофосфорная кислота – трибутилфосфат – оксид фосфора(V) при различных соотношениях реагентов, температуре и времени реакции. С помощью уравнения полихронной кинетики представлена количественная оценка кинетического процесса. На основании параметров уравнения, значений энергии активации сделан вывод о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия. Этерификация целлюлозы происходит в гетерогенной среде, и скорость диффузии реагента в структуру целлюлозного волокна зависит не только от температурного режима и состава реакционной смеси, но и от структурных особенностей модифицируемого материала, определяющих доступность гидроксильных групп для этерифицирующих реагентов. Оптимизированы условия получения фосфатов целлюлозы в виде гидрогелей с содержанием фосфорнокислых групп до 11,2 %.

Ключевые слова: целлюлоза; биополимер; гидрогель; химическая модификация; этерификация; фосфорилирующая смесь; уравнение Ерофеева – Колмогорова.

Образец цитирования:

Юркштович Н. К., Голуб Н. В., Юркштович Т. Л., Мирончик В. О., Алиновская В. А., Капуцкий Ф. Н. Исследование кинетики процесса фосфорилирования регенерированной целлюлозы в системе $H_3PO_4 + (C_4H_9O)_3PO + P_2O_5$ // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 16–24.

For citation:

Yurkshtovich N. K., Golub N. V., Yurkshtovich T. L., Mironchik V. O., Alinovskaya V. A., Kaputsky F. N. Kinetics research of the process of phosphorylation of regenerated cellulose in the system phosphoric acid – tributyl phosphate – phosphorus oxide(V). *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 16–24 (in Russ.).

Авторы:

Николай Константинович Юркитович – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории структурно-химической модификации полисахаридов и лекарственных средств на их основе.

Наталья Васильевна Голуб – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории структурно-химической модификации полисахаридов и лекарственных средств на их основе.

Татьяна Лукинична Юркитович – кандидат химических наук; заведующий лабораторией структурно-химической модификации полисахаридов и лекарственных средств на их основе.

Виолетта Олеговна Мирончик – младший научный сотрудник лаборатории структурно-химической модификации полисахаридов и лекарственных средств на их основе.

Валентина Александровна Алиновская – научный сотрудник лаборатории структурно-химической модификации полисахаридов и лекарственных средств на их основе.

Федор Николаевич Капуцкий – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории структурно-химической модификации полисахаридов и лекарственных средств на их основе.

Authors:

Nikolai Yurkshtovich, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of structural and chemical modification of polysaccharides and drugs based on them.

yurkshtovich@tut.by

Natalia Golub, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of structural and chemical modification of polysaccharides and drugs based on them.

natali.golub@tut.by

Tatyana Yurkshtovich, PhD (chemistry); head of the laboratory of structural and chemical modification of polysaccharides and drugs based on them.

yurk@bsu.by

Violetta Mironchik, junior researcher at the laboratory of structural and chemical modification of polysaccharides and drugs based on them.

violetta.mironchik@gmail.com

Valentina Alinovskaya, researcher at the laboratory of structural and chemical modification of polysaccharides and drugs based on them.

alinovskaya@tut.by

Fedor Kaputsky, academician of the National Academy of Sciences; doctor of science (chemistry); principal researcher at the laboratory of structural and chemical modification of polysaccharides and drugs based on them.

KINETICS RESEARCH OF THE PROCESS OF PHOSPHORYLATION OF REGENERATED CELLULOSE IN THE SYSTEM PHOSPHORIC ACID – TRIBUTYL PHOSPHATE – PHOSPHORUS OXIDE(V)

*N. K. YURKSHTOVICH^a, N. V. GOLUB^a, T. L. YURKSHTOVICH^a,
V. O. MIRONCHIK^a, V. A. ALINOVSKAYA^a, F. N. KAPUTSKY^a*

^a*Research Institute for Physical Chemical problems of the Belarusian State University,
Leningradskaya street, 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus*

Corresponding author: yurkshtovich@tut.by

The regularities of the esterification reaction of cellulose in the system of phosphoric acid – tributyl phosphate – phosphorus oxide(V) with various ratios of reagents, reaction temperature and time were investigated. The quantitative assessment of the kinetic process was presented with the help of the polychronal kinetics equation. Based on the results of the equation, activation energy values, it was concluded that the rate-limiting step of the process is diffusion. Esterification of cellulose takes place in a heterogeneous environment and the rate of diffusion of agent to the cellulose fiber structure depends not only on the temperature and composition of the reaction mixture, but also on the structural features of the modified material, determining the availability of hydroxyl groups to esterification. Conditions for obtaining cellulose phosphate in the form of a hydrogel containing phosphate groups of up to 11,2 % were optimized.

Key words: cellulose; biopolymer; hydrogel; chemical modification; esterification; phosphorylation mixture; Yero-feyev – Kolmogorov's equation.

Введение

Продукты химической модификации целлюлозы благодаря уникальным свойствам, позволяющим использовать их в различных областях, в том числе связанных с медициной и биотехнологией, привлекают большое внимание исследователей. В литературе приведены примеры применения производных целлюлозы как компонентов систем с контролируемым выделением лекарственного вещества (монокарбоксилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и др.), вспомогательных веществ в производстве таблеток (ацетилфталилцеллюлоза и др.), глазных капель (гидроксипропилметилцеллюлоза, метилцеллюлоза), антиспаечных средств (карбоксиметилцеллюлоза) и т. п. [1–4]. Одним из перспективных производных целлюлозы является фосфат целлюлозы (ФЦ), который соответствует критериям биосовместимости, полностью рассасывается в тканях организма и не проявляет токсических свойств. Однако, несмотря на большой потенциал фосфата целлюлозы как биополимера, его использование в медицине в настоящее время ограничено применением в качестве мембран для очищения крови (гемодиализ), сорбентов для стабилизации донорской крови, а также для лечения заболеваний, вызванных нарушениями в метаболизме кальция [5]. В литературе не содержатся сведения об использовании фосфата целлюлозы в виде гидрогелей для создания адресных систем доставки лекарств. Между тем наличие в составе фосфата целлюлозы ионогенных групп, способных связывать активные вещества различной природы – белки, пептиды, противоопухолевые вещества, – определяет возможность получения новых пролонгированных форм лекарств на основе гидрогелей ФЦ и указывает на актуальность данного исследования.

Синтезу фосфатов целлюлозы посвящено значительное число работ, детальный анализ которых приведен в обзорах [5; 6]. Для этерификации целлюлозы используются такие соединения фосфора(V), как H_3PO_4 , P_2O_5 , органические фосфаты, $POCl_3$ и т. д. Приведенные данные показывают, что указанные этерифицирующие агенты позволяют получить фосфаты целлюлозы со степенью этерификации не более 1. Сведения о получении гидрогелей на основе высокозамещенных фосфатов в системе ортофосфорная кислота – триэтилфосфат – оксид фосфора приведены в [7; 8]. Полученный при оптимальном соотношении компонентов смеси гелеобразующий ФЦ со степенью замещения 2,5 представляет интерес в связи с возможностью использования для стимулирования костной регенерации и минерализации имплантатов в костной ткани.

Цель настоящей работы – исследование влияния содержания компонентов фосфорилирующей смеси ортофосфорная кислота – трибутилфосфат – оксид фосфора(V) на функциональный состав фосфатов целлюлозы, изучение кинетики реакции этерификации полисахарида в температурном интервале 303–323 К.

Кинетические исследования позволяют понять механизм реагирования, т. е. выяснить, из каких простых стадий состоит процесс и каким образом эти стадии могут быть взаимосвязаны друг с другом, что позволит направлять процесс по определенному пути и таким образом его оптимизировать.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлась регенерированная целлюлоза (РЦ) в виде вискозных волокон производства ПО «Химволокно» (г. Светлогорск, Беларусь). Все используемые химические реагенты имели квалификацию «х. ч.» и дополнительной очистке не подвергались.

Фосфорилирование РЦ осуществляли смесями ортофосфорной кислоты с концентрацией (c) 85,4 %, пятиоксида фосфора и трибутилфосфата с различными соотношениями реагентов. В качестве растворителя использовали трихлорметан. Измельченную РЦ диспергировали в трихлорметане (жидкостный модуль 1:5 г/мл) в течение 1–3 ч, добавляли фосфорилирующие смеси различных составов (табл. 1), выдерживали при периодическом перемешивании и заданных времени и температуре. Полученную фосфорилированную регенерированную целлюлозу (ФРЦ) отмывали последовательно трихлорметаном, этиловым спиртом, дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах реакции на неорганические фосфаты и сушили на воздухе при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния.

Выход гель-фракции (G , %) рассчитывали по формуле

$$G = \frac{m}{m_{\text{теор}}} \cdot 100,$$

где m – масса высушенной до постоянной массы ФРЦ после удаления золь-фракции фильтрацией, г; $m_{\text{теор}}$ – масса полимера при условии 100 % гелеобразования, г.

Анализ на содержание фосфора в образцах модифицированной целлюлозы проводили методом спектрофотометрии [9]. Степень замещения (СЗ) рассчитывали по формуле, приведенной в работе [10]:

$$\text{СЗ} = \frac{162 \cdot C_p}{3100 - 84 \cdot C_p},$$

где C_p – содержание фосфора.

Полную обменную емкость определяли методом потенциометрического титрования [11] с использованием в качестве титранта раствора гидроксида натрия в концентрации 0,05 моль/л (ионная сила 0,05).

Степень набухания определяли гравиметрически по разности массы (Q) набухшего и высушенного образцов [11]:

$$Q = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100,$$

где m_1 – масса набухшего образца, г; m_2 – масса абсолютно сухого образца, г.

ИК-спектры РЦ и ФРЦ в области 4000–400 см^{-1} записывали на инфракрасном спектрофотометре Thermo Nicolet FT-IR Nexus (Италия), и образцы препарировали методом прессования с бромидом калия.

Результаты исследования и их обсуждение

В ИК-спектрах продуктов модификации РЦ (рис. 1) исследованными фосфорилирующими смесями появляются полосы средней интенсивности при 1280; 1030; 970; 680; 450; 420 см^{-1} , которые согласно [5] относятся к колебаниям групп $\delta(\text{P—O—P})$, $\delta(\text{O—P—O})$, $\delta(\text{P—OH})_{\text{внел}}$ и $\delta(\text{P—OH})_{\text{деф}}$ и свидетельствуют об образовании фосфорнокислых эфиров целлюлозы. Сдвиг полосы валентных колебаний гидроксильных групп при 3650–3000 см^{-1} в область низких частот обусловлен перераспределением водородных связей между ОН-группами, а также появлением новых гидроксильных групп в макромолекуле, введенных в целлюлозу с остатками фосфорных кислот.

В табл. 1 приведены результаты, характеризующие влияние составов фосфорилирующих смесей при фиксированных температуре (303 К) и времени (24 ч) на содержание фосфора и степень замещения ФРЦ.

Используемые фосфорилирующие смеси являются многокомпонентными, в них протекают разнообразные процессы, что существенно затрудняет выявление основного фактора, определяющего состав и свойства продукта этерификации. Прежде всего следует рассматривать взаимодействие оксида фосфора(V) с водой, содержащейся в ортофосфорной кислоте ($c = 85,4$ %), и соответствующее изменение состава фосфорилирующей смеси по сравнению с исходными количествами P_2O_5 и H_3PO_4 . Кроме того, хорошо известно [12], что при добавлении оксида фосфора(V) к ортофосфорной кислоте протекает реакция конденсации с образованием полифосфорных кислот с общей формулой $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, являющихся эффективными этерифицирующими агентами. Далее, согласно [13] при смешении триалкилфосфатов с оксидом фосфора(V) образуются первичные или вторичные эфиры: RO—P(O)(OH)_2 , $(\text{RO})_2\text{P(O)—O—P(O)(OR)}_2$.

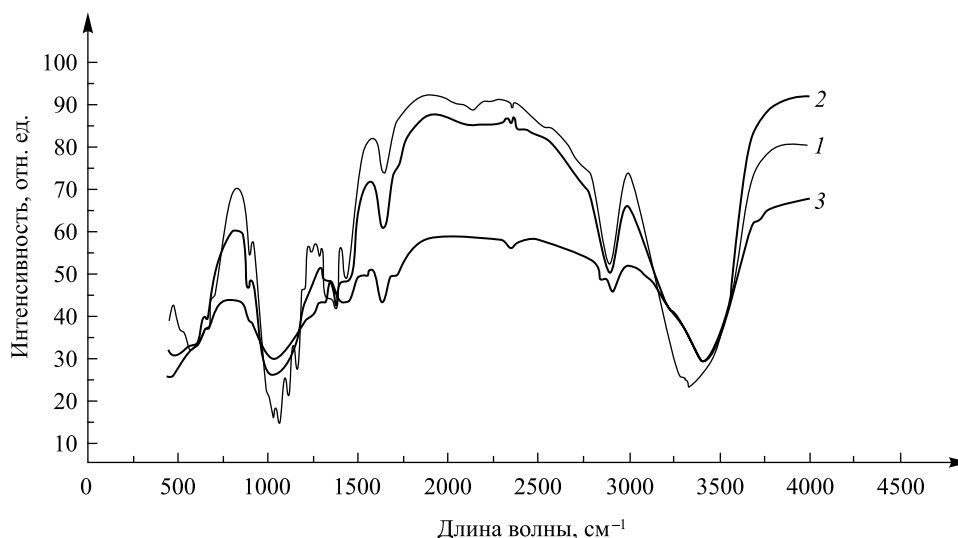


Рис. 1. ИК-спектры РЦ (1) и ФРЦ с содержанием фосфора 2,7 мас. % (2) и 9,1 мас. % (3)
Fig. 1. The IR spectras of the RC (1) and PhRC with phosphorus of 2.7 mass. % (2) and 9.1 mass. % (3)

Таблица 1

Влияние состава фосфорилирующей смеси на содержание фосфора в образцах ФРЦ (температура процесса фосфорилирования 303 К, продолжительность 24 ч)

Table 1

Influence of mixture composition on phosphorylation of phosphorus in the samples PhRC (phosphorylation process temperature of 303 K, duration 24 h)

№ п/п	Количество ортофосфорной кислоты и пятиокси фосфора в фосфорилирующей смеси*, г				Количество трибутилфосфата в фосфорилирующей смеси, г	Равновесное мольное соотношение ГПЗ : H ₃ PO ₄ : P ₂ O ₅	C _p , %	СЗ
	Исходное		Равновесное**					
	H ₃ PO ₄	P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄	P ₂ O ₅				
1	—	8,8	—	8,8	7,4	1,0 : 0,0 : 4,4 : 9,9	0,5	0,03
2	7,5		10,3	5,9		1,0 : 17,0 : 4,4 : 6,8	4,3	0,26
3	12,6		17,4	4,0		1,0 : 28,5 : 5,0 : 6,8	9,6	0,67
4	14,1		19,5	3,4	8,4	1,0 : 32,1 : 5,0 : 3,9	11,3	0,85
5	17,7		24,4	2,0		1,0 : 40,2 : 5,0 : 2,3	10,0	0,70
6	20,0		27,8	1,1		1,0 : 45,6 : 5,0 : 1,2	6,8	0,43
7	17,8	12,5	24,7	5,6	0,0	1,0 : 40,3 : 0,0 : 6,4	4,0	0,24
8					9,0	1,0 : 40,3 : 5,5 : 6,4	10,9	0,81
9					16,0	1,0 : 40,3 : 6,9 : 6,4	8,7	0,59

* На 1 г РЦ.

** Рассчитано с учетом взаимодействия P₂O₅ с водой, содержащейся в H₃PO₄ (c = 85,4 %). ГПЗ – глюкопиранозное звено.

Таким образом, используемые в настоящей работе фосфорилирующие смеси, кроме ортофосфорной кислоты, пятиокси фосфора и трибутилфосфата, на самом деле содержат полифосфорные кислоты, дибутилфосфат, бутилметафосфат, дибутилпирофосфат, монобутилфосфат, следовые количества воды и каждый из этих компонентов может влиять на ход реакции этерификации.

Фосфорилирования целлюлозы смесями (VbO)₃PO и P₂O₅, как видно из табл. 1, практически не происходит, т. е. наличие ортофосфорной кислоты в системе обязательно для образования ФРЦ, а предположительно образующиеся эфиры при взаимодействии триалкилфосфатов и пятиокси фосфора не являются этерифицирующими агентами для целлюлозы.

Для уточнения состава поликислот в присутствии трибутилфосфата, играющего в данном случае роль разбавителя, фосфорилирующие смеси обрабатывали водно-метанольным раствором гидроксида натрия, а образовавшийся осадок анализировали методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{31}P -спектроскопии.

Главным компонентом в используемых фосфорилирующих смесях, как следует из рис. 2, является пиррофосфат (основной химический сигнал в области -5 мас. %), а также присутствует небольшое количество фосфата (химический сигнал в области $+4$ мас. %). Химические сдвиги, характерные для полифосфатов со степенью полимеризации более 2 (-15 мас. % и ниже), в ЯМР ^{31}P -спектре отсутствуют.

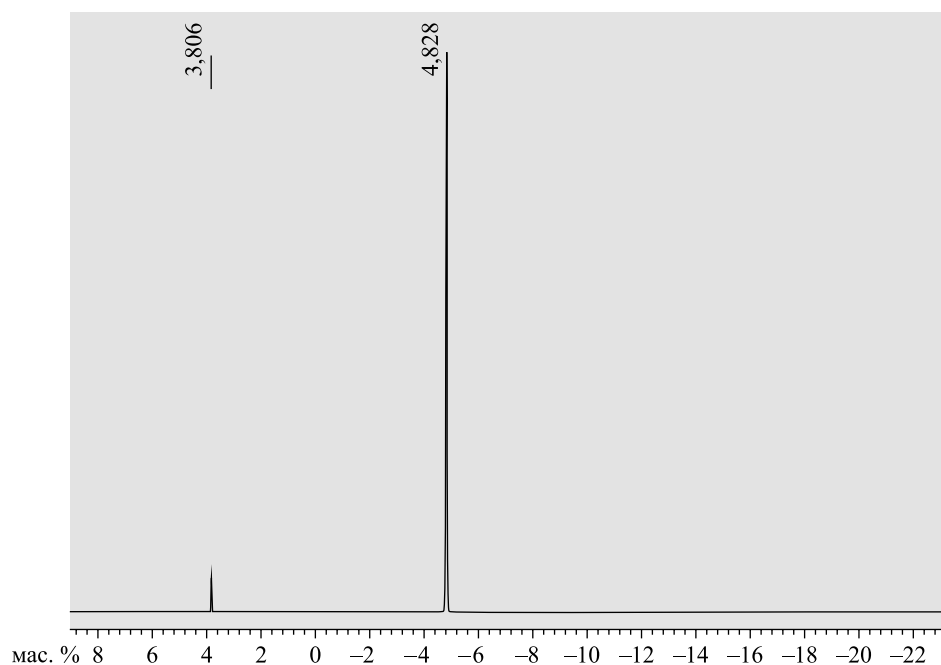


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{31}P осадка, выделенного из фосфорилирующей смеси $\text{Bu}_3\text{PO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{P}_2\text{O}_5$
Fig. 2. NMR spectrum of the precipitate derived from the phosphorylating mixture $\text{Bu}_3\text{PO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{P}_2\text{O}_5$

Рассматривая далее табл. 1, необходимо отметить следующее:

1) зависимость содержания фосфора в образцах ФРЦ от мольного соотношения ГПЗ : H_3PO_4 имеет экстремальный характер, а максимум C_p достигается при соотношении ГПЗ : $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,0 : 32,1$. При этом второй переменной в системе является содержание P_2O_5 , уменьшающееся с ростом количества добавляемой в систему ортофосфорной кислоты в концентрации 85,4 % из-за протекания реакции $3\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$. Уменьшение содержания фосфора в образцах ФРЦ при соотношении ГПЗ : $\text{H}_3\text{PO}_4 > 1,0 : 32,1$ может быть связано с достижением концентрации P_2O_5 ниже какой-то критической величины, не обеспечивающей эффективного отвода из зоны реагирования воды, образующейся в результате реакции этерификации;

2) зависимость содержания фосфора в образцах ФРЦ, полученных при одних и тех же мольных соотношениях ГПЗ : $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{P}_2\text{O}_5$, от количества трибутилфосфата в фосфорилирующей смеси проходит через максимум, соответствующий мольному соотношению ГПЗ : $(\text{BuO})_3\text{PO} = 1,0 : 5,5$. Известно, что при фосфорилировании в данных системах трибутилфосфат выполняет роль разбавителя ортофосфорной кислоты, уменьшая ее гидролизующее и растворяющее действие на целлюлозу и обеспечивая проведение реакции этерификации в гетерогенных условиях. Вероятно, до определенной концентрации трибутилфосфат, благодаря наличию объемных бутильных радикалов и хорошей растворимости в хлороформе, оказывает активирующее действие на структуру целлюлозы и увеличивает ее доступность для фосфорилирующих агентов. Дальнейшее увеличение количества вводимого в систему трибутилфосфата приводит к уменьшению концентрации фосфорилирующих агентов в зоне реакции и снижению эффективности реакции этерификации. На рис. 3 приведены зависимости содержания фосфора в образцах ФРЦ от времени и температуры реакции этерификации РЦ двумя фосфорилирующими смесями с одинаковым содержанием трибутилфосфата (5 моль на 1 моль ГПЗ) и от различных мольных соотношений ГПЗ : $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{P}_2\text{O}_5$.

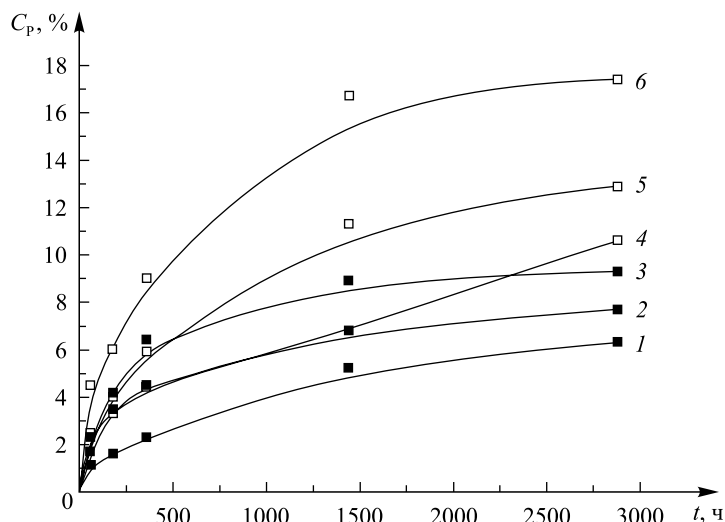


Рис. 3. Зависимость содержания фосфора (мас. %) в образцах ФРЦ от времени t процесса фосфорилирования при температуре (К) 293 (1, 2), 303 (3, 5) и 313 (4, 6). Мольные соотношения ГПЗ : H_3PO_4 : P_2O_5 = 1,0 : 45,6 : 1,2 (1, 3, 4) и 1,0 : 40,2 : 2,3 (2, 5, 6)

Fig. 3. Dependence of phosphorus content (mass. %) in the PhRC samples on the time t of phosphorylation process at a temperature (K) 293 (1, 2), 303 (3, 5), 313 (4, 6). Molar ratios GIU : H_3PO_4 : P_2O_5 = 1.0 : 45.6 : 1.2 (1, 3, 4) and 1.0 : 40.2 : 2.3 (2, 5, 6)

Прежде всего следует отметить, что максимальная теоретически возможная степень замещения по фосфорнокислым группам, соответствующая значению $C_p = 22,5$ %, в исследованном температурном интервале (293–313 К) не была достигнута ни для одного из используемых составов фосфорилирующей смеси. Вместе с тем видно, что температура – определяющий фактор, влияющий как на скорость реакции этерификации, так и предельно достигаемые значения C_p для каждого состава фосфорилирующей смеси.

Исходная РЦ и образующийся ФРЦ являются твердыми веществами, а сам процесс этерификации целлюлозы смесями ортофосфорной кислоты, трибутилфосфата, пятиоксида фосфора в среде хлороформа начинается с максимальной скорости, которая далее уменьшается во времени и достигает очень малых значений. Это свидетельствует о топахимическом характере реакции фосфорилирования РЦ и возможности применения топокинетиического уравнения Ерофеева – Колмогорова для оценки экспериментальных данных

$$\frac{C_{3t}}{C_{3\max}} = 1 - \exp(-Kt^n),$$

где C_{3t} – степень замещения в момент времени t ; $C_{3\max}$ – максимально возможная степень замещения; K – константа; t – время, ч; n – кинетический параметр.

Экспериментальные результаты представлены в координатах

$$\lg \ln \frac{C_{3\max}}{C_{3\max} - C_{3t}} - \lg t^n,$$

значения K и n , рассчитанные на основании данных, представленных на рис. 4, по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 2.

Известно, что кинетический параметр n характеризует кинетический механизм процесса: $n = 1$ соответствует кинетической области реакции, $n = 0,5$ – диффузионной, а $0,5 < n < 1$ – промежуточный случай, когда скорость процесса в той или иной степени осложнена диффузией. Определенные по наклону анаморфоз (см. рис. 4) значения параметра n , представленные в табл. 2, свидетельствуют о преимущественно диффузионном механизме процесса фосфорилирования РЦ. Это же подтверждают и значения эффективной энергии активации, рассчитанные по уравнению Аррениуса:

$$K = A \exp(-E_a/RT),$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E_a – эффективная энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К); T – абсолютная температура, К.

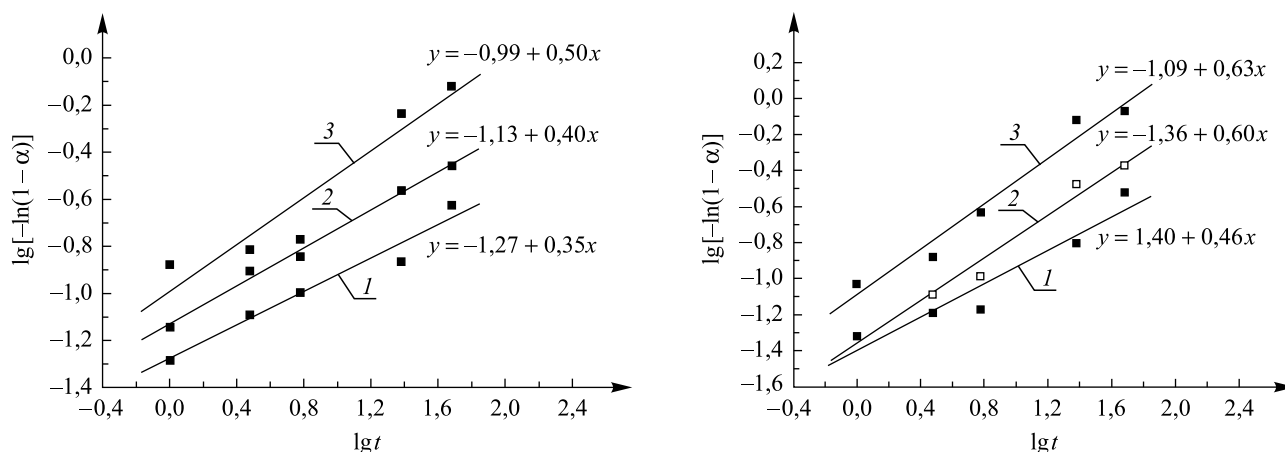


Рис. 4. Зависимость $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ от $\lg t$ реакции фосфорилирования РЦ при температурах (К) 293 (1), 303 (2) и 313 (3) смесями с мольными соотношениями ГПЗ : H_3PO_4 : P_2O_5 = 1,0 : 40,2 : 2,3 (а) и 1,0 : 32,1 : 3,9 (б)
 Fig. 4. Dependence $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ of $\lg t$ phosphorylation reaction of RC at temperatures (K) 293 (1), 303 (2) and 313 (3) mixtures with mole ratios GIU : H_3PO_4 : P_2O_5 = 1.0 : 40.2 : 2.3 (a) and 1.0 : 32.1 : 3.9 (b)

Таблица 2

Условия проведения и кинетические параметры реакции фосфорилирования РЦ

Table 2

Conditions of the reactions and kinetic parameters of phosphorylation of the RC

Условия фосфорилирования		Кинетические параметры		
Мольное соотношение ГПЗ : H_3PO_4 : P_2O_5	T , К	$K \cdot 102$, ч^{-n}	n	E_a , кДж/моль
1,0 : 32,1 : 3,9	293	4,0	0,5	11,9
	303	4,3	0,6	
	313	8,1	0,6	
1,0 : 40,2 : 2,3	293	5,3	0,5	12,5
	303	7,4	0,4	
	313	10,2	0,5	

Согласно [14] для процессов, лимитируемых диффузией, значения энергии активации должны находиться в интервале 5–20 кДж/моль. Расчет E_a с использованием константы K из уравнения Ерофеева – Колмогорова, имеющей размерность ч^{-n} , является весьма условным, однако возможность такого подхода подтверждается тем, что изменение значений K с температурой удовлетворительно подчиняется закону Аррениуса.

Этерификация целлюлозы происходит в гетерогенной среде, и скорость диффузии реагента в структуру целлюлозного волокна зависит не только от температурного режима и состава реакционной смеси, но и от структурных особенностей модифицируемого материала, определяющих доступность гидроксильных групп для этерифицирующих реагентов. При этерификации РЦ используемыми в работе фосфорилирующими смесями значения K увеличиваются с ростом температуры, однако это увеличение коррелирует не с ростом концентрации ортофосфорной кислоты в фосфорилирующей смеси, а с содержанием пятиокси фосфора. Наибольшие скорости этерификации достигаются в смесях с высоким содержанием пятиокси фосфора, что связано с более эффективным отводом воды из зоны реагирования, образующейся в результате этерификации и способствующей протеканию обратной реакции.

Использование в качестве разбавителя реакционной среды трихлорметана вследствие незначительного набухания РЦ в нем не обеспечивает эффективного проникновения этерифицирующих агентов

к реакционным центрам. Однако при этом сохраняется исходная волокнистая структура целлюлозного образца и возможность формирования из получаемой ФРЦ медико-биологических изделий в виде гелеобразующих при контакте с водой салфеток, тампонов и др., в том числе и в формате 3D.

Заключение

В результате этерификации РЦ фосфорилирующими смесями, содержащими ортофосфорную кислоту, трибутилфосфат и пятиокись фосфора при их различном соотношении, получены гелеобразующие образцы ФРЦ с содержанием фосфора до 11,2 %. Степень замещения ФРЦ увеличивается с ростом избыточного количества P_2O_5 в составе фосфорилирующей смеси, что связано с повышением эффективности отвода воды из зоны реагирования. Кинетика процесса фосфорилирования РЦ исследованными смесями в температурном интервале 293–313 К удовлетворительно описывается топомеханическим уравнением Ерофеева – Колмогорова. Рассчитанные значения кинетического параметра n и эффективной энергии активации E_a свидетельствуют о преимущественно диффузионном механизме процесса фосфорилирования РЦ.

Библиографические ссылки

1. Капуцкий Ф. Н., Юркович Т. Л. Лекарственные препараты на основе производных целлюлозы. Минск, 1989.
2. Polysaccharides based nanoparticles as drug delivery systems / Liu Zonghua [et al.] // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2008. Vol. 60, issue 15. P. 1650–1662.
3. Compositions of polyacids and polyethers and methods for their use in reducing adhesions : pat. 6869938 US, C 1 514/75 / E. Herbert Schwartz, M. John Blackmore, M. Stephanie Cortese [et al.]. Publ. date 22.03.2005.
4. Раствор глазных капель для профилактики или лечения эпителиопатии роговицы : пат. 12147 ВУ, Int C 1 A 61 K 31/44 / Н. К. Юркович, Л. Н. Марченко, А. С. Федулов [и др.]. Опубл. 30.08.2009.
5. Новые волокнистые сорбенты медицинского назначения / И. Н. Ермоленко [и др.]. Минск, 1978.
6. Whistler R. L., Towle G. A. Preparation and characterization of polysaccharide phosphates // *Archives biochem. biophys.* 1969. Vol. 135. P. 396–401.
7. Frecaín I. C. Cellulose phosphates as biomaterials. *In vivo* biocompatibility studies // *Biomaterials*. 2002. Vol. 23. P. 971–980.
8. Granja P. L. Cellulose phosphates as Biomaterials. II. Surface Chemical Modification of Regenerated Cellulose Hydrogels // *J. Appl. Polymer Sci.* 2001. Vol. 82, issue 13. P. 3354–3365.
9. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов / пер. с англ. З. И. Подгайской ; под ред. А. И. Бусева. М., 1963.
10. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М., 1976.
11. Получение, структура и свойства гидрогелей на основе фосфатов крахмала / Н. В. Голуб [и др.] // *Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География*. 2008. № 3. С. 29–33.
12. Suflet D. M., Chitanu G. C., Popa V. I. Phosphorylation of polysaccharides: New results on synthesis and characterization of phosphorylated cellulose // *React. & Funct. Polym.* 2006. Vol. 66. P. 1240–1249.
13. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора / пер. с рум. Е. И. Гринштейна ; под ред. М. И. Кабачника. М., 1972.
14. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора / пер. с англ. Э. Т. Мукменева ; под ред. А. Н. Пудовика. М., 1971.
15. Покровская Е. Н., Мельников М. Я., Никифорова Т. П. Кинетика фосфорилирования целлюлозы и древесины некоторыми производными кислотами фосфора и олигофосфазенами // *Химия древесины*. 1993. № 5. С. 15–18.

References

1. Kaputskii F. N., Yurkshtovich T. L. *Lekarstvennyye preparaty na osnove proizvodnykh tsellyulozy* [Drugs based on cellulose derivatives]. Minsk, 1989 (in Russ.).
2. Zonghua Liu, Yanpeng Jiou, Yi fei Wang, et al. Polysaccharides based nanoparticles as drug delivery systems. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2008. Vol. 60, issue 15. P. 1650–1662.
3. Compositions of polyacids and polyethers and methods for their use in reducing adhesions : pat. 6869938 US, C 1 514/75 / E. Herbert Schwartz, M. John Blackmore, M. Stephanie Cortese [et al.]. Publ. date 22.03.2005.
4. *Rastvor glaznykh kapel' dlya profilaktiki ili lecheniya epiteliopatii rogovitsy* [The solution of eye drops for the prevention or treatment of corneal epitheliopathy] : pat. 12147 ВУ, Int C 1 A 61 K 31/44. N. K. Yurkshtovich, L. N. Marchenko, A. S. Fedulov [et al.]. Publ. date 30.08.2009 (in Russ.).
5. Ermolenko I. N., Buglov E. D., Dovgalev S. I., et al. *Novye voloknistye sorbenty meditsinskogo naznacheniya* [New fibrous sorbents for medical purposes]. Minsk, 1978 (in Russ.).
6. Whistler R. L., Towle G. A. Preparation and characterization of polysaccharide phosphates. *Archives biochem. biophys.* 1969. Vol. 135. P. 396–401.
7. Frecaín I. C. Cellulose phosphates as biomaterials. *In vivo* biocompatibility studies. *Biomaterials*. 2002. Vol. 23. P. 971–980.
8. Granja P. L. Cellulose phosphates as Biomaterials. II. Surface Chemical Modification of Regenerated Cellulose Hydrogels. *J. Appl. Polymer Sci.* 2001. Vol. 82, issue 13. P. 3354–3365.
9. *Kolorimetrichekies (fotometrichekies) metody opredeleniya nemetallov* [Colorimetric (photometric) methods for the determination of non-metals]. Transl. from Engl. Z. I. Podgaiskaya, ed. by A. I. Busev. Mosc., 1963 (in Russ.).

10. Polyanskii N. G., Gorbunov G. V., Polyanskaya N. L. Metody issledovaniya ionitov [Research methods of ion exchangers]. Mosc., 1976 (in Russ.).
11. Golub N. V., Kosterova R. I., Alinovskaya V. A., et al. Poluchenie, struktura i svoistva gidrogelei na osnove fosfatov krakhmala [Synthesis, structure and properties of starch phosphates gels]. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khim. Biol. Geogr.* 2008. No. 3. P. 29–33 (in Russ.).
12. Suflet D. M., Chitanu G. C., Popa V. I. Phosphorylation of polysaccharides: Nee results on synthesis and characterization of phosphorylated cellulose. *React. & Funct. Polym.* 2006. Vol. 66. P. 1240–1249.
13. Purdela D., Vylchanu R. Khimiya organicheskikh soedinenii fosfora [Chemistry of organic phosphorus compounds]. Transl. from Romanian E. I. Grinshteina, ed. by M. I. Kabachnika. Mosc., 1972 (in Russ.).
14. Kirbi A., Uorren S. Organicheskaya khimiya fosfora [Organic chemistry of phosphorus]. Transl. from Engl. E. T. Mukmeneva, ed. by A. N. Pudovika. Mosc., 1971 (in Russ.).
15. Pokrovskaya E. N., Mel'nikov M. Y., Nikiforova T. P. Kinetika fosforilirovaniya tsellyulozy i drevesiny nekotorymi proizvodnymi kislotami fosfora i oligofosfazenami [The kinetics of phosphorylation of cellulose and wood some derivatives of phosphorus acids and oligofosfazenami]. *Khim. drev.* 1993. No. 5. P. 15–18 (in Russ.).

*Статья поступила в редколлегию 26.12.2016.
Received by editorial board 26.12.2016.*

УДК 543.257.2

DETERMINATION OF RIMANTADINE IN DOSAGE FORM «GRIPPOMIX» USING THE ION-SELECTIVE ELECTRODE¹

K. A. ANDRONCHYK^{a, b}, V. V. EGOROV^{a, b}

^aResearch Institute for Physical Chemical problems of the Belarusian State University,
Leningradskaya street, 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus

^bBelarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus

Corresponding author: kandronchyk@gmail.com

The possibility of direct potentiometric rimantadine determination in dosage form «Grippomix» using the ion-selective electrode (ISE) with the membrane based on *tetrakis*(4-chlorophenyl)borate (TCPB) as the ion-exchanger was investigated. It was shown that from all components of the dosage form only cetirizine can significantly influence on the electrode functioning. It was found that the replacement of *o*-phenyloctylether as the plasticizer by the *tris*(2-ethylhexyl)phosphate (TEHP) in the electrode membrane can reduce the influence of cetirizine almost in 30 times. The ISE membrane with 0.5 % of TCPB, 66.5 % of TEHP and 33.0 % of polyvinylchloride as the polymer matrix demonstrates the linear response to rimantadine in the concentration range $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l with the slope of electrode function close to the nernstian one (58.6 mV/decade at 20 °C), lower detection limit $6 \cdot 10^{-6}$ mol/l and retains operability for 6 months. Standard deviation of electrode potential in the $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l rimantadine solution is 0.33 mV. The pH variation from 2 to 9 do not affect at the ISEs response to rimantadine. On the other hand, the response to cetirizine cation depends on pH and at pH ≥ 3 it drastically reduces because of cetirizine transformation to electrode inactive zwitterion form. The influence of cetirizine on the rimantadine-selective electrode response is fully suppressed if analysis is carried out in phosphate buffer medium (pH 6.86). Standard solution method (one-point calibration) and limiting solutions method (two-point calibration) are proposed for direct potentiometric rimantadine determination. Both techniques are characterized by high reproducibility ($S_r \leq 0.6$ %), precision estimated by the criterion «introduced/labeled – found» was no worse than 0.8 %.

Key words: ion-selective electrode; direct potentiometry; rimantadine; pharmaceutical analysis.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕМАНТАДИНА В ЛЕКАРСТВЕННОМ ПРЕПАРАТЕ «ГРИППОМИКС» С ПОМОЩЬЮ ИОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

К. А. АНДРОНЧИК^{1), 2)}, В. В. ЕГОРОВ^{1), 2)}

¹⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

Изучены возможности прямого потенциметрического определения ремантадина в лекарственном препарате «Гриппомикс» с помощью ионоселективного электрода с ионообменной мембраной на основе *тетраakis*(4-хлорфенил)бората. Показано, что из всех ингредиентов лекарственной смеси только цетиризин влияет на отклик

¹ Статья публикуется в авторской редакции.

Образец цитирования:

Андрончик К. А., Егоров В. В. Определение ремантадина в лекарственном препарате «Гриппомикс» с помощью ионоселективного электрода // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 25–30.

For citation:

Andronchyk K. A., Egorov V. V. Determination of rimantadine in dosage form «Grippomix» using the ion-selective electrode. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 25–30 (in Engl.).

Авторы:

Ксения Александровна Андрончик – младший научный сотрудник¹⁾, старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета²⁾.

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией¹⁾, профессор кафедры аналитической химии химического факультета²⁾.

Authors:

Kseniya Andronchyk, junior researcher^a, senior lecturer at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry^b.
kandronchyk@gmail.com

Vladimir Egorov, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory^a, professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry^b.
egorvv@bsu.by

ионоселективного электрода. Установлено, что замена *орто*-нитрофенилоктилового эфира в качестве пластификатора *трис*(2-этилгексил)фосфатом позволяет снизить мешающее влияние цетиризина почти в 30 раз. Ионоселективный электрод с мембраной, содержащей 0,5 % *тетракис*(4-хлорфенил)бората, 66,5 % *трис*(2-этилгексил)фосфата и 33 % поливинилхлорида в качестве полимерной матрицы, проявляет линейный отклик на ремантадин в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л с наклоном электродной функции, близким к нернстовскому (58,6 мВ/дек. при 20 °С), имеет нижний предел обнаружения $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л и сохраняет работоспособность 6 мес. Стандартное среднеквадратическое отклонение потенциала при концентрации ремантадина $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л составляет 0,33 мВ. Изменение pH в пределах от 2 до 9 не влияет на отклик ионоселективного электрода по отношению к ремантадину. Напротив, отклик на катион цетиризина зависит от pH и при $\text{pH} \geq 3$ резко уменьшается с ростом pH, что обусловлено переходом цетиризина в электродно-неактивную цвиттер-ионную форму. При проведении измерений в среде фосфатного буфера (pH 6,86) влияние цетиризина на отклик ремантадин-СЭ полностью подавляется. Предложены методики прямого потенциометрического определения ремантадина в препарате «Гриппомикс» в вариантах ограничивающих растворов (калибровка по двум точкам) и стандартного раствора (калибровка по одной точке). Методики характеризуются высокой воспроизводимостью ($S_r \leq 0,6\%$), правильность, оцененная по критерию «введено – найдено», не хуже 0,8 %.

Ключевые слова: ионоселективный электрод; прямая потенциометрия; ремантадин; фармацевтический анализ.

Rimantadine hydrochloride (1-(1-adamantyl)ethylamine hydrochloride) is widely used in medicine to prevention and treatment of flu [1]. The generally accepted pharmacopeia method for determination of rimantadine in pure substance and in tablets is titration with perchloric acid in acetic anhydride medium [2]. The obvious disadvantage of this technique is high toxicity of the solvent. Besides of that, the provided technique is unacceptable for quantitative analysis of different dosage forms containing ingredients, which also can react with titrant. So chromatographic [3; 4], electrophoretic [5; 6] and spectroscopic [7–9] techniques for rimantadine determinations in pharmaceutical formulations have been proposed. The main drawbacks of these methods are cumbersome and expensive equipment, long sample preparation and the usage of toxic solvents.

Practical demands for monitoring the main component in pharmaceutical dosage forms and for intermediate technological control of their manufacturing stimulate development of new simple and rapid analytical methods, and potentiometry with ion-selective electrodes (ISEs) is one of the most perspective among them. Potentiometric method of analysis is characterized by its rapidity, simplicity and low cost of equipment, possibility of analyzing in turbid and colored solutions without any prior separation. At the same time, this method is characterized by high precision, reproducibility and reliability and due to these apparent advantages it has acquired increasing prominence for pharmaceutical quality control over the last two decades [10]. According to [11] the potentiometry takes third place among all methods of analysis in pharmaceutical industry after chromatography and spectrophotometry and about 20 % of all publications in pharmaceutical analysis is devoted to potentiometric techniques. Several thousands of research articles on ISE application in pharmaceutical research and quality control have been published for more than forty years, they are partly generalized in reviews and monographs [10–15].

However in spite of growing popularity of potentiometric method only one example of ISE usage for determination of rimantadine in tablets was demonstrated up to date [16]. The goal of the present paper is to develop the method for rimantadine determination in far more complicated preparation «Grippomix» containing about a dozen of organic and inorganic ingredients with rather small (0.75 %) content of the target component.

Experimental part

Reagents and solutions. For the electrode membrane preparation tetrahydrofurane (THF) (Vecton), polyvinylchloride (PVC), cation-exchanger – potassium *тетракис*(4-хлорфенил)бората (TCPB), plasticizers – *о*-nitrophenyloctylether (NPOE) and *трис*(2-этилгексил)phosphate (TEHP), all from Selectofore, A. G. Fluka were used.

Rimantadine hydrochloride, cetirizine dihydrochloride, paracetamol, aspartame, citric and ascorbic acids, calcium carbonate-sorbitol and flavor enhancers used for the solution preparation were of pharmacopeia purity (the content of the main component no less than 99 %). All inorganic substances used were of puriss grade (*Reakhim*, Russia).

Powder for oral use «Grippomix» with rimantadine under investigation was obtained from local drug stores.

Electrode preparation and potentiometric measurements. Electrode membrane was prepared according to the common technique [17]. PVC (211 mg) and a plasticizer (425 mg) were weighed precisely and thoroughly mixed together using the magnetic stirrer. The obtained mixture was dissolved in 3 ml of THF. The calculated weight of ion-exchanger was very small. Thus, the solution of TCPB was firstly prepared by weighting 10.3 mg of ion-exchanger and dissolving in 3 ml of THF. Further 1 ml of TCPB solution was added to the mixture of PVC

and plasticizer in THF. The obtained cocktail was poured into the glass ring with inner diameter 42 mm fixed on the glass plate and the solvent was allowed to evaporate overnight. Membrane disks (approx. 0.5 mm thick) were cut out from the master membrane and glued on the top of poly(methylmetacrylate) tubes with PVC – THF composition. The electrode membranes contained 0.01 mol/l TCPB, 33 mass. % PVC, the rest – NPOE or TEHP. Newly prepared electrodes were soaked in $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l rimantadine hydrochloride solution within 24 hours. The internal reference solution of the rimantadine-selective electrode contained $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l rimantadine hydrochloride and 0.01 mol/l NaCl.

The silver-silver chloride electrode EVL-1M3.1 with 3.5 mol/l KCl as a filling solution was used as the reference electrode. The pH measurements were carried out with the ESL-43-07 glass electrode. The electromotive force of electrochemical cell was measured using the ionometer Ecotest-120 at 20 ± 2 °C temperature.

The pH-dependence of potential was studied in $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l rimantadine and $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l cetirizine solutions. Previously the pH value of the solution was brought to $\text{pH} \approx 2$ with 1 mol/l HCl. Then the analyzed solution was alkalized at steps of about 0.5 pH units by adding minimum volumes of NaOH of various concentrations.

Electrode function was obtained using the consecutive double dilution method of the initial ($1 \cdot 10^{-1}$ mol/l) rimantadine hydrochloride solution on the 0.05 mol/l phosphate buffer background. The same phosphate buffer solution with $\text{pH} 6.86 \pm 0.02$ was used as a diluent.

The quantitative analyses were made using standard solution method (SSM) and limiting solutions method (LSM). The LSM is based on the determination of the potential value in calibration solutions (E_1 and E_2) as well as in the solution under investigation (E_x) in order of increasing concentration ($C_1 < C_x < C_2$). After that the content of analyzed ion is count using the next formula:

$$c_x = 10^{\frac{E_x(\lg c_2 - \lg c_1) + E_2 \cdot \lg c_1 - E_1 \lg c_2}{E_2 - E_1}}$$

In the SSM method, the potential value is measured in the standard (E_1) and investigated (E_x) solutions in order of increasing concentration. However, this method requires preliminary determination of the electrode function slope (S) in the working range of concentrations. The ascertained slope is accepted constant in following calculations. The content of analyzed ion is calculated using the next formula:

$$c_x = c_1 \cdot 10^{\frac{E_x - E_1}{S}}$$

Before any potential measurement the rimantadine-selective electrodes were at first washed in the solution with contents of rimantadine $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l until the identical fixed value of potential. The aim of this procedure was to provide better reproducibility of the analysis results. The constancy of solutions pH was kept by the 0.05 mol/l phosphate buffer background ($\text{pH} 6.86 \pm 0.02$).

The calibration solutions for quantitative analysis contained only rimantadine hydrochloride in concentrations $5.02 \cdot 10^{-4}$ and $1.00 \cdot 10^{-3}$ mol/l and were prepared on the same phosphate buffer background.

To establish the influence of cetirizine and other components of the dosage form the results of rimantadine determination in three types of model solutions were investigated and compared. In the first case, model solutions contained only rimantadine in concentration $7.08 \cdot 10^{-4}$ mol/l, in the second case the mixture of rimantadine and cetirizine in concentrations $7.07 \cdot 10^{-4}$ and $1.20 \cdot 10^{-5}$ mol/l respectively and in the third case all the components of the model «Grippomix» mixture.

The model «Grippomix» mixture was prepared by exact weighting of 75.4 mg of rimantadine hydrochloride (correspond to $6.99 \cdot 10^{-4}$ mol/l concentration in analyzing solution), 325 mg of paracetamol, 20 mg of aspartame, 125 mg of ascorbic acid, 200 mg of anhydrous citric acid, 50 mg of each flavor enhancer (three types), 89.3 mg of calcium carbonate-sorbitol, 9.113 g of sugar and transferring into the 500 ml volumetric flask. The specified weight (2.5 mg) of cetirizine was very small. So its solution was firstly prepared by weighting 25 mg of cetirizine dihydrochloride and dissolving in 50 ml of working phosphate buffer in volumetric flask. Further, the 5 ml aliquot of cetirizine solution was added to the mixture of other ingredients.

To prepare the real sample solution powder from one pack of «Grippomix» (labeled amount of rimantadine hydrochloride is 75 mg per pack; produced by *Lekfarm*, Belarus) was quantitatively transferred into the 500 ml volumetric flask.

As far as «Grippomix» powder contains rather large quantities of citric and ascorbic acids, the capacity of used phosphate buffer is insufficient to keep pH constant. So before preparing the solutions, one pack of «Grippomix» was titrated with 1 mol/l NaOH in the presence of pH-selective electrode. Next the determined volume of NaOH needed for the neutralization was added into the volumetric flask in preparation of both model and real «Grippomix» solutions. After that, flasks were filled up with 0.05 mol/l phosphate buffer solution up to the label.

Results and discussion

The electrode selectivity. The key factor determining the possibility of using the ISE in pharmaceutical formulations analysis is their sufficient selectivity to the principal ion over other components. Physiologically active organic ions, in particular cations of physiologically active amines are generally much more hydrophobic than inorganic components of dosage forms, so sufficient level of ISE selectivity to these ions against inorganic ones is usually predetermined by their own lipophilicity. As for the selectivity against the interfering organic components of the dosage, it can be often effectively regulated by the appropriate choice of the membrane composition [18].

Proceeding from the formulas of the ingredients of «Grippomix» one can conclude that the only substance that can essentially influence on the response of rimantadine-selective electrode is cetirizine as far as it is a rather lipophilic tertiary amine (fig. 1). As it was shown before [18] the selectivity of electrodes based on liquid ion-exchangers for amine cations with different degree of substitution can be optimized by the variation of the plasticizers basicity. The increase of the last one will lead to the increase of the selectivity to the alkylammonium cations with the lower degree of substitution. For example in case of tetrabutylammonium-selective electrode the replacement of NPOE in the electrode membrane for TEHP will cause the increase of selectivity coefficients values to tertiary amine cations on 2.0–2.3 orders when the increase of selectivity coefficients values to primary amine cations will reach 4.5–5.0 orders. It was shown that the described regularities of the plasticizer influence on the potentiometric selectivity in general are also applicable for electrodes selective to physiologically active amine cations with the different degree of substitution [19].

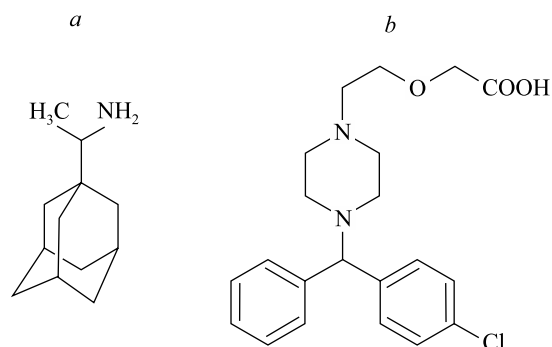


Fig. 1. Structures of rimantadine (a) and cetirizine (b)

er for the electrode with the membrane plasticized with TEHP (the corresponding selectivity coefficient for the electrodes with TEHP and NPOE-plasticized membranes were 2.8 and 81.0). It means that the efficiency of the protonated primary ammonia group solvation prevails over the solvation of the molecular carboxylic group. However the interference of cetirizine remains too high, so one more way for the selectivity control, namely the optimization of pH conditions has been exploited.

The pH-dependence. From the schedule presented on fig. 2 it is seen that in the pH range 2–9 electrode is weakly sensitive to the change of pH in rimantadine solution, while the maximum potential value in cetirizine solution is observed in acid medium (pH < 3) where cetirizine exists in the form of cation. The considerable decrease of potential under further alkalization is due to the formation of zwitterion form of cetirizine. According to obtained data, it was decided to choose the phosphate buffer with pH 6.86 as the background to prepare working solutions. It was found that the selectivity coefficient of rimantadine-selective electrode against sodium is $2.8 \cdot 10^{-5}$, so up to 300-fold excess of sodium can be used in the background solution, if necessary.

Electrode function, lower detection limit and potential reproducibility. From the schedule presented on the fig. 3 it is seen that the electrode potential dependence versus the rimantadine concentration logarithm is linear in the concentration range ($1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l) with the slope of the electrode function close to the nernstian one (58.6 mV/decade). The detection limit found graphically is $6 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Taking into account that the content of rimantadine in «Grippomix» is 75 mg per dose and its concentration in the real sample solution is about $7 \cdot 10^{-4}$ mol/l the working range of the electrode confidently covers the analytically relevant concentration. The standard deviation of potential determined for $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l rimantadine solution is 0.33 mV so good reproducibility of the analysis results can be expected.

Determination of rimantadine in the model solutions and dosage form «Grippomix». To explore the applicability of the fabricated rimantadine-selective electrode for the analysis of dosage form under investigation first of all model solutions were analyzed. The inaccuracy of determined rimantadine content in pure rimantadine solution did not exceed 0.74 % (with relative standard deviation 0.36 %) for both LSM and SSM

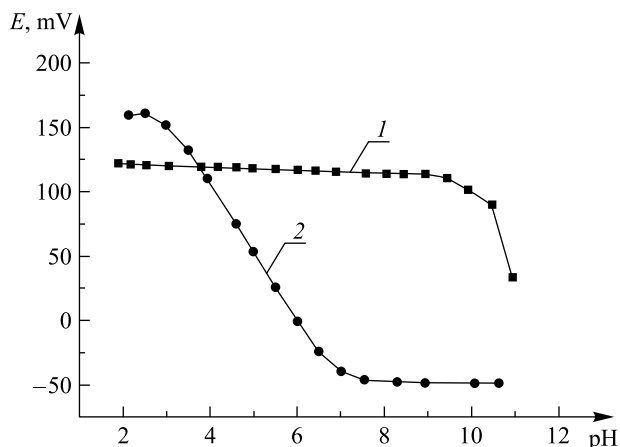


Fig. 2. The dependence of rimantadine-selective electrode potential on pH in $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l rimantadine solution; $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l cetirizine solution

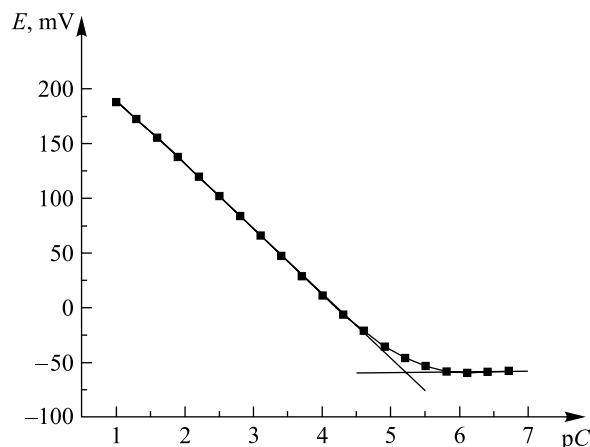


Fig. 3. Rimantadine-selective electrode function

direct potentiometric techniques. For the solution containing rimantadine with cetirizine, the inaccuracy did not exceed 0.85 % (with relative standard deviation 0.44 %). These results prove that under chosen conditions the interference of cetirizine on rimantadine determination is eliminated. To explore the influence of other dosage form components on the analysis results the rimantadine content in the prepared model mixture containing all the components of «Grippomix» was determined.

It follows from the obtained data (table) that the proposed electrode allows carrying out quantitative determination of rimantadine in the model mixture «Grippomix» with high accuracy and reproducibility of the results. The inaccuracy and the relative standard deviation are comparable with those obtained for pure rimantadine solution. So the components of the dosage form do not influence on the electrode functioning.

The results of rimantadine determination using the developed electrode ($n = 5, P = 0.95$)

Analysis technique	Model «Grippomix» solution		Real sample «Grippomix»	
	SSM	LSM	SSM	LSM
Introduced/labeled amount, mg	75.4		75.0	
Found amount, mg	75.4	76.1	79.4	79.9
$S_r, \%$	0.33	0.35	0.55	0.42
Inaccuracy/difference, %	0.00	0.80	5.78	6.52

The results of determination of rimantadine in real «Grippomix» powder are also characterized by quite good reproducibility for both LSM and SSM techniques, however the difference between found and labeled content of rimantadine is about 6 % (see table). According to Fisher and Student criteria the results obtained by both techniques are uniformly precise and the difference between the obtained results (79.4 and 79.9 mg) is statistically insignificant. So the results can be considered as reliable and the observed difference between the labeled and found content of rimantadine can be attributed to nonuniformity of rimantadine distribution in the initial powder matrix used for packing of the dosage form «Grippomix». At the same time the analysis results satisfy the pharmacopeia requirements, according to those, the deviation from the labeled amount of the main component content in the powder dosage form can be $\pm 10\%$ for the average sample or not more $\pm 25\%$ for the individual powder pack. So the proposed method is applicable for both determination of rimantadine in the average sample and for control of the uniformity of individual dosages as well.

Conclusion

Thus, the proposed potentiometric techniques are characterized by high reproducibility and accuracy that fulfill the requirements of pharmacopeia analysis. Taking into account the simplicity of sample preparation procedures and rapidity of analysis, as well as exclusion of the application of toxic solvents and expensive equipment, these techniques may be recommended for routine quantitative determination of rimantadine in industrial laboratories on the intermediate and final stages of the dosage form production.

References

1. Mashkovskii M. D. *Lekarstvennye sredstva (Pharmaceuticals)*. Mosc., 2005.
2. Belarus Pharmacopeia. Minsk, 2005.
3. Higashi Y., Uemori I., Fujii Y. Simultaneous determination of amantadine and rimantadine by HPLC in rat plasma with pre-column derivatization and fluorescence detection for pharmacokinetic studies. *Biomed. Chromatogr.* 2005. Vol. 19, No. 9. P. 655–662.
4. Han J., Fu H. Determination of rimantadine hydrochloride in compound rimantadine hydrochloride capsules by capillary gas chromatography. *Chin. J. Chromatogr.* 2005. Vol. 23, No. 6. P. 683.
5. Pazourek J., Revilla A. L., Gajdsova D., et al. Validation of a capillary zone electrophoresis method for determination of rimantadine hydrochloride in Rimantadine100 tablets and the method application to dissolution test monitoring. *Drug Dev. Industrial Pharm.* 2004. Vol. 30, No. 2. P. 125–134.
6. Revilla A. L., Hamacek J., Lubal P., et al. Determination of rimantadine in pharmaceutical preparations by capillary zone electrophoresis with indirect detection or after derivatization. *Chromatographia*. 1998. Vol. 47, No. 7. P. 433–439.
7. Muszalska I., Sobczak A., Kiaszewicz I., et al. 1,2-Naphthoquinone-4-sulfonic acid sodium salt as a reagent for spectrophotometric determination of rimantadine and memantine. *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70, No. 3. P. 320–327.
8. Sobczak A., Muszalska I., Rohowska P., et al. Determination of adamantane derivatives in pharmaceutical formulations by using spectrophotometric UV-Vis method. *Drug Dev. Industrial Pharm.* 2013. Vol. 39, No. 5. P. 657–661.
9. Titova A. V., Arzamastsev A. P., Gretskaa S. V. Analysis of rimantadine hydrochloride by near-ir spectroscopy. *Pharm. Chem. J.* 2009. Vol. 43. P. 534.
10. Gupta V. K., Nayak A., Agarwal S., et al. Recent advances on potentiometric membrane sensors for pharmaceutical analysis. *Comb. Chem. & High Throughput Screen.* 2011. Vol. 14. P. 284–302.
11. Kharitonov V. S. Ion-selective electrodes in medical drug determination. *Russ. Chem. Reviews.* 2007. Vol. 76, No. 4. P. 361–395.
12. Cosofret V. V., Buck R. P. Recent advances in pharmaceutical analysis with potentiometric membrane sensors. *Crit. Reviews Anal. Chem.* 1993. Vol. 24, No. 1. P. 1–58.
13. Stefan R.-J., Baiulescu G. E., Aboul-Enien H. Y. Ion-selective membrane electrodes in pharmaceutical analysis. *Crit. Reviews Anal. Chem.* 1997. Vol. 27, No. 4. P. 307–321.
14. Cosofret V. V., Buck R. P. *Pharmaceutical applications of membrane sensors*. Boca Raton, 1992.
15. Stefan R.-J., van Staden J. F., Aboul-Enien H. Y. *Electrochemical sensors in bioanalysis*. N. Y., 2001.
16. Bolotin A. A., Egorov V. V., Boyarina T. P. Determination of rimantadine in tablets using the rimantadine-selective electrodes. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khim. Biol. Geogr.* 2007. No. 2. P. 23–30.
17. Egorov V. V., Nazarov V. A., Svirshhevskij S. F. Calculation of ligand numbers and conditional stability constants of heptyl p-trifluoroacetylbenzoic acid ether complexes with various anions from potentiometric data. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khim. Biol. Geogr.* 2007. No. 2. P. 13–22.
18. Egorov V. V., Bolotin A. A. Ion-selective electrodes for determination of organic ammonium ions: Ways for selectivity control. *Talanta*. 2006. Vol. 70. P. 1107–1116.
19. Egorov V. V., Astapovich R. I., Bolotin A. A., et al. The influence of the plasticizer nature on the selectivity of ion-selective electrodes to physiologically active amine cations: Regularities and abnormalities. *J. Anal. Chem.* 2010. Vol. 65, No. 4. P. 404–413.

Received by editorial board 26.12.2016.

НОВАЯ ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНАЯ И ЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

И. В. КАЧАНОВИЧ¹⁾, В. В. ЕГОРОВ^{2), 3)}, Е. М. РАХМАНЬКО²⁾

¹⁾Государственная лаборатория пробирного анализа УП «Унидрагмет БГУ»,
ул. Курчатова, 1, 220108, г. Минск, Республика Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

³⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь

Изучена анионообменная экстракция роданидных комплексов цинка, кобальта(II), меди(II), кадмия, ртути(II), никеля растворами пикрата N,N-дидецил-N-[2-(дидециламино)этил]-декан-1-аммония в толуоле, декане, октане, хлороформе и четыреххлористом углероде. Рассчитаны условные константы обмена пикрат- и роданид-ионов на роданидные комплексы перечисленных металлов. На основе полученных данных разработана простая, экспрессная и чувствительная экстракционно-фотометрическая методика определения кобальта, которая базируется на количественной экстракции кобальта(II) из фонового раствора роданида аммония в концентрации 0,1 моль/л и измерении оптической плотности экстракта при 630 или 325 нм. В случае необходимости возможно 100-кратное предварительное концентрирование кобальта. Диапазон определяемых концентраций кобальта составляет 0,1–4,0 млн⁻¹ (без концентрирования) и 1,0–40,0 млрд⁻¹ (с предварительным концентрированием). Ошибка определения не превышает 3 % относительных без концентрирования, 12 % относительных с концентрированием. Определению кобальта не мешают 1000-кратные количества никеля, кадмия, марганца(II), свинца(II), хрома(III), железа(II), а также магния, кальция, бария, калия, натрия, лития.

Ключевые слова: анионообменная экстракция; роданидные комплексы кобальта(II); амин-четвертичная аммониевая соль; экстракционно-фотометрическая методика; предварительное концентрирование.

Образец цитирования:

Качанович И. В., Егоров В. В., Рахманько Е. М. Новая высокоселективная и чувствительная экстракционно-фотометрическая методика определения кобальта // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 31–42.

For citation:

Kachanovich I. V., Yagorau U. U., Rakhmanko Y. M. New high-selective and sensitive extraction-photometric method for determination of cobalt. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 31–42 (in Russ.).

Авторы:

Ирина Викторовна Качанович – инженер-химик.
Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета²⁾, заведующий лабораторией ионометрии и химической метрологии³⁾.
Евгений Михайлович Рахманько – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета.

Authors:

Iryna Kachanovich, chemical engineer.
marysia99@mail.ru
Uladzimir Yagorau, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry^b, head of the laboratory of ionometry and chemical metrology^c.
Yauheni Rakhmanko, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

NEW HIGH-SELECTIVE AND SENSITIVE EXTRACTION-PHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF COBALT

I. V. KACHANOVICH^a, U. U. YAGORAU^{b, c}, Y. M. RAKHMANKO^b

^aAssay State Laboratory of Republican Unitary Scientific and Production Enterprise «Unidragmet BGU»,
Kurchatov street, 1, 220108, Minsk, Republic of Belarus

^bBelarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus

^cResearch Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Leningradskaya street, 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus

Corresponding author: marysia99@mail.ru

Anion-exchange extraction of thiocyanate complexes of zinc, cobalt(II), copper(II), cadmium, mercury(II), nickel with N,N-didecyl-N-[2-(didecylamino)ethyl]-decan-1-aminium picrate in different solvents has been investigated. Toluene, decane, octane, chloroform and carbon tetrachloride were used as solvents. The conditional exchange constants of picrate and thiocyanate ions to thiocyanate complexes of mentioned above metals are obtained. It is found that decane and octane are the best solvents for the extraction of cobalt(II) thiocyanate complexes. The simple high-sensitive and express method for determination of cobalt(II) has been proposed. The method is based on quantitative extraction of cobalt(II) from 0.1 mol/l thiocyanate background solution and measuring the extract absorbance at either 630 or 325 nm. 100-fold pre-concentration is possible. The range of cobalt(II) concentration to be determined is 0.1–4.0 ppm without pre-concentration and 1.0–40.0 ppb with pre-concentration. The determination error is not more than 3 % rel. without pre-concentration and not more than 12 % rel. with pre-concentration. 1000-fold excess of nickel, cadmium, manganese(II), lead(II), chrome(III), ferrum(II), as well as magnesium, calcium, barium, potassium, sodium, lithium does not affect cobalt determination.

Key words: anion-exchange extraction; thiocyanate complexes of cobalt(II); amine-quaternary aminium salt; extraction-photometric method; pre-concentration.

Введение

Актуальность разработки простых, экспрессных и чувствительных методик определения кобальта обусловлена широким использованием этого металла в промышленности, с одной стороны, и его высокой токсичностью – с другой [1]. Несмотря на развитие атомно-спектральных методов определения кобальта, не утратил значения экстракционно-фотометрический метод, который не требует дорогостоящего оборудования, прост в исполнении и доступен для небольших производственных и агрохимических лабораторий.

В связи с указанными обстоятельствами весьма привлекательной является экстракция кобальта в виде роданидных комплексов, которые имеют характерный спектр поглощения и хорошо извлекаются из водной фазы различными экстрагентами [2]. Хотя роданидный метод определения кобальта известен более ста лет и находит настолько широкое практическое применение, что выделяется как самостоятельное направление в аналитической химии кобальта [3], его возможности постоянно расширяются за счет использования новых экстрагентов.

В последние годы разработан ряд экстракционно-фотометрических методик определения кобальта в роданидных растворах [4–7]. В частности, в [4] описана методика, основанная на экстракции в дихлорэтаноле тройного комплекса кобальта с тиоцианатом и бромидом метилтиазолилдифенилтетразолия; в [5] предложена методика, основанная на экстракции тиоцианата кобальта(II) толуольным раствором N-октилацетамида в присутствии хлорида цетилпиридиния ($\lambda_{\max} = 625$ нм), которая отличается очень высокой чувствительностью (нижний предел обнаружения (DL) равен 15 млрд⁻¹) и применяется для анализа почв.

В [6] приведена экстракционно-фотометрическая методика определения железа(III) и кобальта(II) при их совместном присутствии с использованием системы вода – диантипирилметан – нафталин-2-сульфокислота – тиоцианат-ион. Закон Бэра выполняется в интервале 2–15 мг/л кобальта. В [7] описана проточно-инжекционная экстракционно-фотометрическая методика определения цинка и кобальта(II) в сложных по составу пробах, основанная на образовании ионных ассоциатов их анионных тиоцианатных комплексов с катионом малахитового зеленого. Методика отличается хорошей чувствительностью (DL = 20 млрд⁻¹), высокой производительностью (120 проб/ч) и применяется для определения цинка и кобальта в природных водах, почве, летучей золе, моче, пиве и фармацевтических препаратах. Однако существенным недостатком всех указанных выше экстракционных систем является использование токсичных растворителей (толуол, дихлорэтан).

Широкие возможности определения многих металлов в форме анионных комплексов открывает анионообменная экстракция четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) [8]. Установлено [9], что экстрагируемость анионных комплексов металлов, как правило, возрастает при использовании малополярных растворителей, однако практическому использованию таких растворителей, в частности алифатических углеводородов, препятствует низкая растворимость высших ЧАС. В настоящей работе использованы специально синтезированные экстрагенты – соли *N,N*-дидецил-*N*-[2-(дидециламино)этил]-декан-1-аммония (амин-ЧАС), хорошо растворимые в алифатических углеводородах. Изучены закономерности анионообменной экстракции роданидных комплексов кобальта, цинка, кадмия, ртути, никеля, меди и предложена экстракционно-фотометрическая методика определения кобальта, отличающаяся высокой селективностью и чувствительностью.

Экспериментальная часть и расчеты

Реагенты. *N,N*-дидецил-*N*-[2-(дидециламино)этил]-декан-1-аммония иодид (*A*) синтезировали ступенчатым алкилированием этилендиамина иодистым децилом в соответствии с [10]. Основное вещество очищали в экстракционной системе октан – диметилформамид согласно [11]. Содержание четвертичного азота в полученном соединении устанавливали потенциометрическим титрованием иодида стандартным раствором нитрата серебра в среде изопропилового спирта. Содержание третичного азота определяли потенциометрическим титрованием хлорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты. Найденные различия в содержании четвертичного и третичного азота не превышали 0,5 %. Содержание основного вещества составляло не менее 98 %.

N,N-дидецил-*N*-[2-(дидециламино)этил]-декан-1-аммония пикрат (*B*), использовавшийся для определения констант анионного обмена, получали трехкратной обработкой раствора (*A*) в изучаемом органическом растворителе водным раствором пикрата натрия при pH 9–10, взятым в полуторакратном избытке, с последующим 3–5-кратным промыванием органической фазы слабощелочным водным раствором (pH ≈ 10) до постоянства оптической плотности водной фазы.

Пикрат натрия получали путем нейтрализации 0,1 N гидроксида натрия пикриновой кислотой. *N,N*-дидецил-*N*-[2-(дидециламино)этил]-декан-1-аммония роданид (*C*), использовавшийся в качестве экстрагента для экстракционно-фотометрического определения кобальта, получали трехкратной обработкой раствора (*A*) в концентрации 10^{-3} моль/л в декане 10^{-3} моль/л водным раствором роданида натрия в концентрации 10^{-3} моль/л при pH 8–9.

В качестве растворителей (*B*) в экстракционных системах использовались: хлороформ и четыреххлористый углерод квалификации «ч. д. а.», которые предварительно перегонялись; толуол «для спектроскопии», применявшийся без предварительной очистки; алифатические углеводороды – октан, декан марки «ч. д. а.», которые очищались от примесей гидрофобных полярных веществ обработкой концентрированной серной кислотой с последующим промыванием водой до нейтральной реакции.

Растворы солей изучаемых металлов получали в результате растворения металлических цинка и кобальта в соляной кислоте, никеля и кадмия – в азотной кислоте, нитрата ртути(II) и хлорида меди(II) – в дистиллированной воде, подкисленной азотной и соляной кислотами соответственно. Все используемые реактивы были марки «ч. д. а.». Общая исходная концентрация ионов металлов в условиях эксперимента составляла $1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Для приготовления фонового раствора лиганда использовался роданид натрия марки «ч. д. а.», который очищали от примесей тяжелых металлов, главным образом железа, экстракцией толуольным раствором роданида тринилоктадециламмония и перекристаллизовывали.

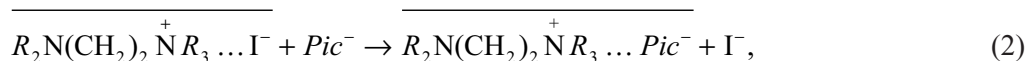
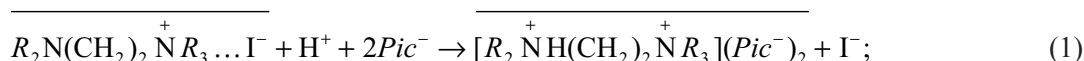
В целях поддержания pH 7,05 применялся гидроксилламинный буферный раствор, содержащий NH_2OH в концентрации 1 моль/л и $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в концентрации 0,1 моль/л в соотношении 1 : 1.

При изучении мешающего влияния посторонних ионов на экстракцию роданидных комплексов перечисленных выше металлов в работе использовались хлорид бария, хлорид стронция моногидрат, хлорид магния гексагидрат, хлорид кальция гексагидрат, хлорид лития, хлорид натрия, хлорид марганца(II), хлорид железа(II), хлорид хрома(III), нитрат свинца(II) квалификации «ч. д. а.».

Исследование ионообменных равновесий. Органическая фаза экстракционной системы представляла собой растворы пикрата либо роданида амин-ЧАС в концентрации $(0,94$ – $6,64) \cdot 10^{-4}$ моль/л в индивидуальных растворителях. Водная фаза включала в себя $1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л металла, гидроксилламинный буферный раствор, роданид, концентрация которого варьировалась в пределах $1 \cdot 10^{-3}$ – $1,0$ моль/л. В случае экстракции цинка, кобальта и меди из-за их чрезвычайно высокого сродства с фазой ЧАС использовались системы с обращенной фазой, где в качестве экстрагента использовался (*C*), а в водную фазу вводился пикрат натрия известной концентрации при фиксированной концентрации лиганда. Концентрация

пикрата натрия в водной фазе находилась в пределах $4,3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Соотношение объемов фаз составляло 1:1. Экстракцию проводили в пробирках с шлифованными пробками при $T = 273 \pm 0,5$ К при постоянном встряхивании. После установления температурного и экстракционного равновесия обе фазы фотометрировались в кюветах с толщиной слоя $l = 10,0$ мм на спектрофотометре СФ-26 относительно холостого опыта при длине волны 410 нм.

Наличие в молекуле амин-ЧАС третичного и четвертичного атомов азота позволяет регулировать количество ионогенных центров в молекуле экстрагента путем изменения рН. Сказанное иллюстрирует рис. 1, на котором приведена зависимость оптической плотности $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л раствора (В) в толуоле от рН водной фазы, содержащей пикрат-ион ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Участкам 1 и 2 на рис. 1 соответствует протекание следующих анионообменных процессов:



где R – децил.

При $pH > 7$ протонирование аминного азота подавляется и ионообменные свойства проявляет только четвертичный атом азота. В кислых же средах за счет протонирования аминного азота соединение имеет два обменных центра, способных к присоединению анионов, чему соответствует двукратное увеличение оптической плотности органической фазы (см. рис. 1).

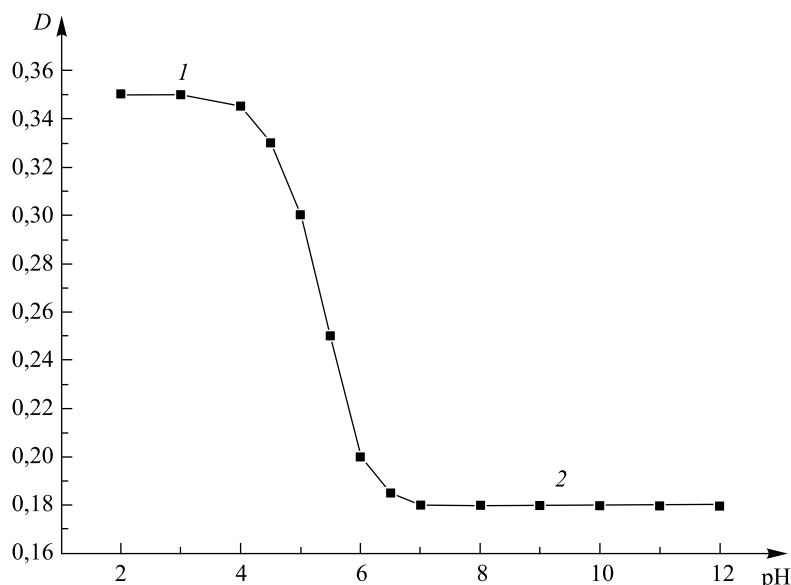


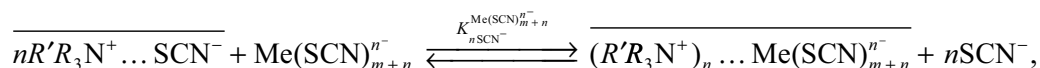
Рис. 1. Зависимость оптической плотности (D) $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л раствора (В) в толуоле от рН водной фазы ($C_{0, Pic^-} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л):
1 и 2 – области рН, отвечающие ионообменным процессам, описываемым уравнениями (1) и (2) соответственно

Fig. 1. The dependence of absorbance on aqueous phase pH (D) for (В) $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l toluene solution ($C_{0, Pic^-} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l):
1 and 2 – the pH regions for the ion exchange processes described by the equations (1) and (2) correspondingly

Изучение экстракции роданидных комплексов металлов растворами (В) в различных растворителях проводилось при рН 7,05, что соответствует анионообменной экстракции по одному центру.

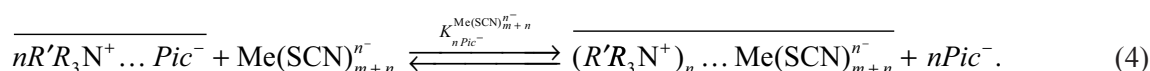
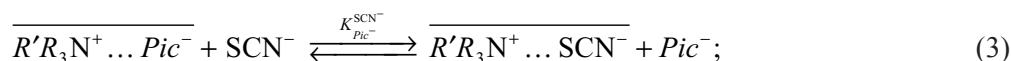
Расчет констант ионообменных равновесий. Анионообменная экстракция роданидных комплексов металлов осуществляется, как правило, на фоне значительных концентраций роданид-иона, который, будучи достаточно гидрофобным, выступает в качестве конкурента по отношению к роданидно-му комплексу металла. Поэтому величина константы обмена роданида на экстрагируемый комплекс

является одной из важнейших характеристик подобных экстракционных систем, во многом определяющей возможности и границы их практической применимости. В общем случае ионообменное равновесие в изученных нами системах описывается уравнением



где R' – N-[2-(дидециламино)этил].

Однако непосредственное определение констант обмена роданид-иона на комплексный анион в большинстве случаев весьма затруднительно вследствие сильного смещения ионообменного равновесия вправо и сложности определения с приемлемой точностью низких концентраций металла в водной фазе и роданида – в органической. Поэтому искомые значения констант обмена роданида на роданидные комплексы металлов устанавливались методом промежуточного обмена на пикрат-ион [12; 13]. С этой целью изучался обмен пикрата на роданид и роданидные комплексы металлов:



Вследствие более высокой гидрофобности пикрата по сравнению с роданидом равновесная концентрация пикрат-иона в органической фазе достаточно высока и может быть легко найдена экспериментально даже в системах, содержащих наиболее гидрофобные роданидные комплексы металлов. Кроме того, интенсивное поглощение пикрата в видимой области спектра сильно упрощает определение концентраций компонентов в фазах экстракционной системы. Фотометрически (при $\lambda = 410$ нм) измерялись оптическая плотность пикрат-иона в водной фазе и концентрация его ионного ассоциата с ионообменником в органической фазе. Равновесные концентрации остальных компонентов рассчитывались по разности с учетом стехиометрии обменного процесса.

Поскольку точное определение концентрации экстрагируемого комплекса $\text{Me}(\text{SCN})_{m+n}^{n-}$ в водной фазе весьма затруднительно, определялись условные константы обмена $K_{n\text{Pic}^-}^{\text{Me}}$:

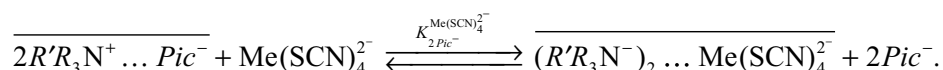
$$K_{n\text{Pic}^-}^{\text{Me}} = \frac{\overline{C_{(R'R_3N^+)_n \text{Me}(\text{SCN})_{m+n}^{n-}}}}{\overline{C_{R'R_3N^+ \text{Pic}^-}^n} \cdot C_{\text{Me}}}, \quad (5)$$

где $\overline{C_{(R'R_3N^+)_n \text{Me}(\text{SCN})_{m+n}^{n-}}}$; $\overline{C_{R'R_3N^+ \text{Pic}^-}^n}$ – равновесные концентрации соответствующих ионных ассоциатов в органической фазе; C_{Pic^-} , C_{Me} – равновесная концентрация пикрат-иона и общая равновесная концентрация металла в водной фазе соответственно.

Состав экстрагируемых комплексов металлов устанавливался методом билогарифмических зависимостей коэффициентов распределения металлов от обратных коэффициентов распределения пикрат-ионов. Логарифмируя уравнение (5), получаем

$$\lg K_{n\text{Pic}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_{m+n}^{n-}} - n \lg \frac{C_{\text{Pic}^-}}{C_{R'R_3N^+ \text{Pic}^-}} = \lg \frac{\overline{C_{(R'R_3N^+)_n \text{Me}(\text{SCN})_{m+n}^{n-}}}}{C_{\text{Me}}}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что график билогарифмической зависимости коэффициентов распределения металлов от обратных коэффициентов распределения пикрат-иона представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным модулю заряда комплекса. Было установлено, что полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются линейными зависимостями только при $n = 2$ (рис. 2), что свидетельствует об экстракции двухзарядных комплексов металлов. Таким образом, уравнение анионообменной реакции (3) принимает вид



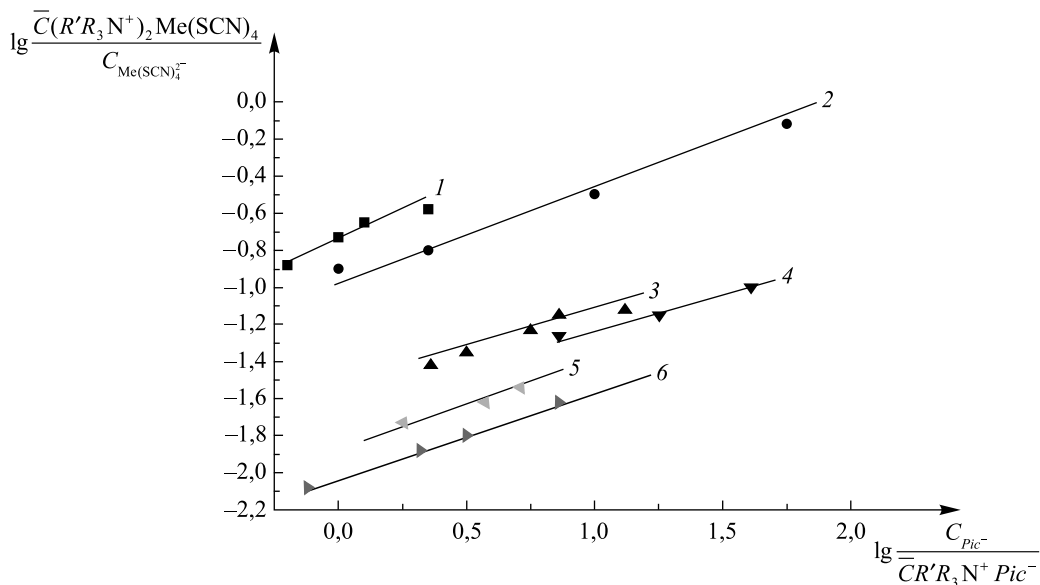


Рис. 2. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения металла от обратного коэффициента распределения пикрат-иона:

1 – Cu; 2 – Zn; 3 – Co; 4 – Cd; 5 – Ni; 6 – Hg
($C_{0,(B)} = (0,94-6,64) \cdot 10^{-4}$ моль/л, растворитель – декан)

Fig. 2. Bilogarithmic dependence of metal partition coefficient on inverted picrate partition coefficient:

1 – Cu; 2 – Zn; 3 – Co; 4 – Cd; 5 – Ni; 6 – Hg
($C_{0,(B)} = (0.94-6.64) \cdot 10^{-4}$ mol/l, decane as solvent)

Поскольку в условиях выполнения эксперимента фоновая концентрация роданид-ионов достаточно высокая, то пикрат-ион может вытесняться в водную фазу не только роданидными комплексами металла, но и самим роданидом. Поэтому расчет равновесных концентраций металла в водной и органической фазах проводился по формулам:

$$C_{\text{Me}} = C_{\text{Me}}^0 - \frac{C_{\text{Pic}^-}}{2} + \frac{\alpha}{2};$$

$$\overline{C_{\text{Me}(\text{SCN})_4^{2-}}} = C_{\text{Pic}^-} - \frac{\alpha}{2},$$

где C_{Me}^0 – начальная концентрация металла в водной фазе; α – концентрация пикрат-ионов в водной фазе, обусловленная их вытеснением из фазы ионообменника роданид-ионами, в соответствии с уравнением (3):

$$\alpha = K_{\text{Pic}^-}^{\text{SCN}^-} \cdot \frac{\overline{C_{\text{SCN}^-}} \cdot C_{\text{Pic}^-}}{C_{\text{Pic}^-}}.$$

Значения констант обмена пикрат- на роданид-ион $K_{\text{Pic}^-}^{\text{SCN}^-}$ приведены в табл. 1.

Значения условных констант обмена роданид-иона на роданидные комплексы металлов рассчитывались по формуле

$$K_{2\text{SCN}^-}^{\text{Me}} = K_{2\text{Pic}^-}^{\text{Me}} \cdot (K_{\text{SCN}^-}^{\text{Pic}^-})^2.$$

Условная константа $K_{n\text{Pic}^-}^{\text{Me}}$ связана с константой равновесия ионообменного процесса (4) через коэффициент побочной реакции, характеризующий отношение суммарной равновесной концентрации всех форм металла в водной фазе к концентрации экстрагируемого комплекса:

$$K_{n\text{Pic}^-}^{\text{Me}} = \frac{K_{n\text{Pic}^-}^{\text{Me}(\text{SCN})_{m+n}^{n-}}}{\beta};$$

$$\beta = \frac{C_{\text{Me}}^{\text{общ}}}{C_{\text{Me}(\text{SCN})_{m+n}^{n-}}}.$$

Таблица 1

Константы обмена пикрата на роданид ($K_{Pic}^{SCN^-}$) растворами (B) в различных растворителях

Table 1

Exchange constants of picrate on thiocyanate ($K_{Pic}^{SCN^-}$) with (B) in different solvents

Растворитель	$K_{Pic}^{SCN^-}$
Толуол	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
Декан	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
Октан	$(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
CCl_4	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
$CHCl_3$	$(4,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$

При поддержании постоянной концентрации фона лиганда условная константа обмена является постоянной величиной для данной экстракционной системы. Следует отметить, что именно условная константа обмена представляет наибольший практический интерес, поскольку она количественно характеризует реальную эффективность экстракционного процесса и непосредственно может быть использована для расчета коэффициентов распределения и степени извлечения целевого компонента.

Результаты и их обсуждение

Зависимости условных констант обмена K_{2Pic}^{Me} от концентрации лиганда, полученные при экстракции солями (B) в декане, представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, ионообменное сродство роданидных комплексов металлов неодинаково зависит от концентрации лиганда. Это обусловлено различием констант устойчивости образующихся комплексов. Например, при низких концентрациях роданид-ионов (до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) условные константы обмена роданидных комплексов меди(II) и ртути(II), образующих сравнительно устойчивые комплексы, выше, чем условные константы обмена роданидных комплексов кобальта и кадмия, имеющих низкие

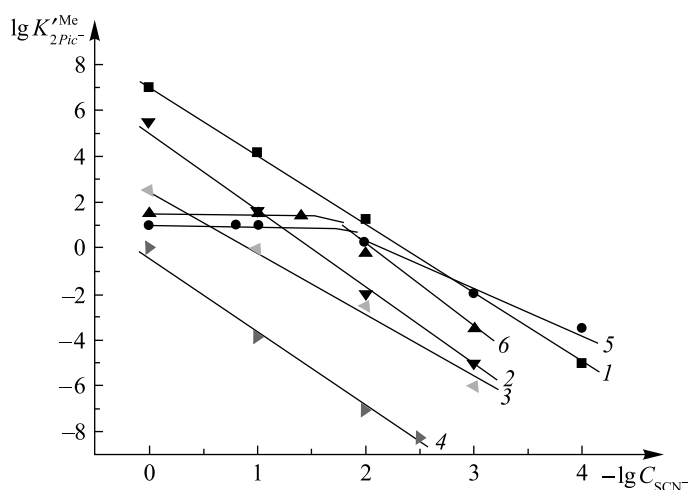
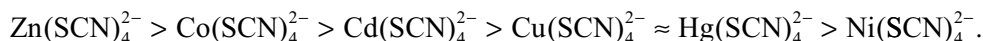


Рис. 3. Билогарифмическая зависимость условных констант обмена $K_{2Pic}^{Me(SCN)_4^-}$ от концентрации лиганда (растворитель – декан, $C_{0,(B)} = (0,94-6,64)$ моль/л): 1 – Zn; 2 – Co; 3 – Cd; 4 – Ni; 5 – Hg; 6 – Cu

Fig. 3. Bilogarithmic dependence of conventional exchange constants $K_{2Pic}^{Me(SCN)_4^-}$ on ligand concentration (decane was used as solvent, $C_{0,(B)} = (0.94-6.64)$ mol/l): 1 – Zn; 2 – Co; 3 – Cd; 4 – Ni; 5 – Hg; 6 – Cu

константы устойчивости. Однако при высоких концентрациях лиганда картина меняется на противоположную. Для концентраций роданид-иона выше $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л установлен следующий ряд экстрагируемости роданидных комплексов металлов декановым раствором (B):



Значения условных констант обмена роданид-ионов на роданидные комплексы металлов $K'_{2\text{SCN}^-}^{\text{Me}}$ в различных растворителях при высоких концентрациях лиганда ($\geq 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) приведены в табл. 2

Таблица 2

Условные константы обмена роданида на роданидные комплексы металлов ($K'_{2\text{SCN}^-}^{\text{Me}}$) растворами (C) в различных растворителях

Table 2

Conventional exchange constants of thiocyanate on metal thiocyanate complexes ($K'_{2\text{SCN}^-}^{\text{Me}}$) with (C) in different solvents

Металл	C_{0, SCN^-} моль/л	Растворители				
		Декан	Октан	CCl_4	Толуол	CHCl_3
		Значение константы				
Zn	$5 \cdot 10^{-2}$	$(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$	$(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$	$(3,1 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^5$
	$1 \cdot 10^{-1}$	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{12}$	$(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{10}$	$(5,6 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^6$
Co	$5 \cdot 10^{-2}$	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^2$
	$1 \cdot 10^{-1}$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^8$	–	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Hg	$5 \cdot 10^{-2}$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^6$	–
	$1 \cdot 10^{-1}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^6$	–
Cu	$5 \cdot 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^7$	–	$(7,9 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^6$	–
	$1 \cdot 10^{-1}$	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^7$	–	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^7$	–
Cd	$1 \cdot 10^{-1}$	$(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^4$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$	–
	1,0	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$
Ni	$1 \cdot 10^{-1}$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^4$	–	–	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^3$	–
	1,0	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^6$	–	–	$(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^5$	–

Видно, что природа органического растворителя оказывает сильное влияние на сродство роданидных комплексов металлов с фазой жидкого анионообменника. Уменьшение сольватирующей способности растворителя приводит к увеличению экстрагируемости роданидных комплексов металлов. Константа обмена роданид-иона на роданидные комплексы изученных металлов возрастает в ряду хлороформ < толуол < четыреххлористый углерод < октан, декан.

Результатирующее увеличение условной константы обмена $K'_{2\text{SCN}^-}^{\text{Me}}$ при переходе от хлороформа к декану составляет 4–6 порядков. Таким образом, использование в качестве растворителей алифатических углеводородов обеспечивает более высокую степень извлечения металлов, чем при обычно используемых растворителях, что в ряде случаев открывает возможности их экстракционного концентрирования. В частности, при экстракции микроколичеств кобальта из раствора роданида в концентрации $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л раствором (C) в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в декане возможно 100-кратное концентрирование кобальта при степени извлечения > 99 %.

Перечисленные преимущества экстракционных систем, органическая фаза которых представляет собой раствор (C) в алифатических углеводородах, были использованы при разработке новой методики определения микроколичеств кобальта. Разработанная нами методика определения кобальта заключается в экстракции роданидного комплекса кобальта $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ декановым раствором (C) из водной фазы при pH 7,05 на фоне роданид-ионов в концентрации 0,1 моль/л. В органическую фазу извлекается ионный ассоциат состава $(R'R_3N^+)_2\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$, имеющий максимумы поглощения A при длинах волн 630 нм ($\epsilon = 3,1 \cdot 10^3$) и 325 нм ($\epsilon = 1,35 \cdot 10^4$) (рис. 4).

Использование в качестве растворителя декана, не поглощающего при 325 нм, дает возможность вести определение кобальта в УФ-области, что повышает чувствительность методики. Органическая фаза отбирается и фотометрируется относительно раствора сравнения, представляющего собой раствор (С) в декане. При этом в случае необходимости осуществляется концентрирование путем выбора соответствующего соотношения объемов фаз. Градуировочный график линеен в пределах концентраций кобальта 0,4–4,0 млн⁻¹ при $\lambda = 325$ нм и 1,0–20,0 млн⁻¹ при $\lambda = 630$ нм (рис. 5).

Определению кобальта не мешают 1000-кратные количества никеля, кадмия, марганца(II), свинца(II), хрома(III), железа(II) (табл. 3), а также Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, K⁺, Na⁺, Li⁺. Мешающее влияние цинка сказывается при его количествах, сопоставимых или более высоких по сравнению с обменной емкостью

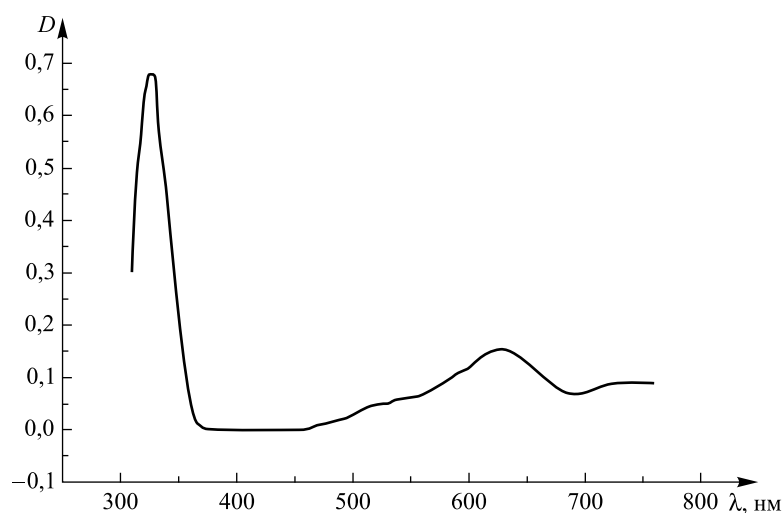


Рис. 4. Спектр поглощения ассоциата состава $(R'R_3N^+)_2Co(SCN)_4$ в декане ($C_{0,Co^{2+}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{0,SCN^-} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $\bar{C}_{0,(B)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Fig. 4. Absorbance spectrum of cobalt thiocyanate-extractant complex $(R'R_3N^+)_2Co(SCN)_4$ in decane ($C_{0,Co^{2+}} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $C_{0,SCN^-} = 1 \cdot 10^{-1}$ mol/l, $\bar{C}_{0,(B)} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

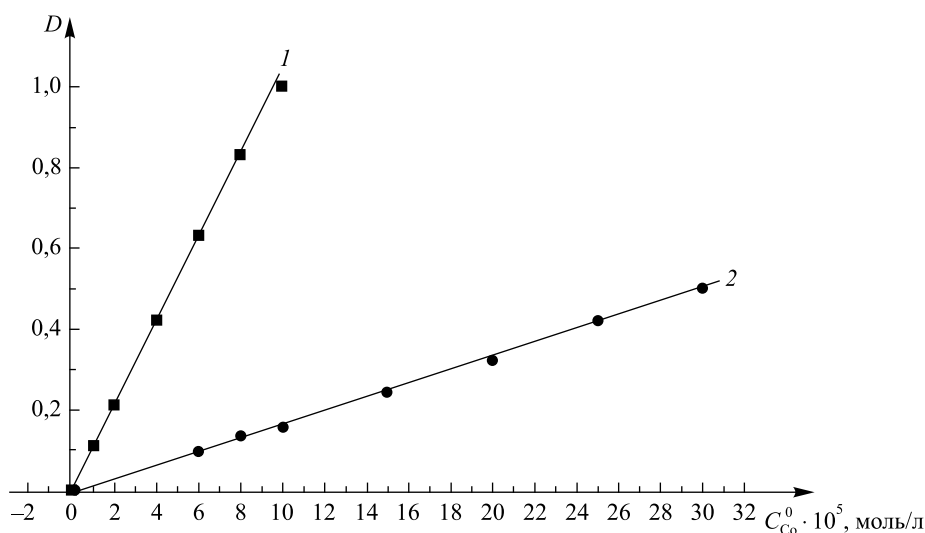


Рис. 5. Градуировочные графики для экстракционно-спектрофотометрического определения кобальта в виде ассоциата $(R'R_3N^+)_2Co(SCN)_4$ в декане ($C_{0,SCN^-} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $\bar{C}_{0,(C)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л): 1 – $\lambda = 325$ нм, 2 – $\lambda = 630$ нм

Fig. 5. Calibration plots for extraction-spectrophotometric determination of cobalt thiocyanate-extractant complex $(R'R_3N^+)_2Co(SCN)_4$ in decane ($C_{0,SCN^-} = 1 \cdot 10^{-1}$ mol/l, $\bar{C}_{0,(C)} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l): 1 – $\lambda = 325$ nm, 2 – $\lambda = 630$ nm

фазы экстрагента, и устраняется путем увеличения концентрации экстрагента или разбавления исследуемого раствора. Мешающее влияние меди(II) устраняется путем добавления в водный раствор двукратного по отношению к содержанию меди количества тиосульфата натрия.

Таблица 3

Мешающее влияние металлов на определение кобальта

$$(\bar{C}_0(C) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, C_{0,Co} = 5,9 \text{ мкг/мл}, n = 5, P = 0,95)$$

Table 3

Heavy metals influence on the cobalt determination

$$(\bar{C}_0(C) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}, C_{0,Co} = 5.9 \text{ }\mu\text{g/ml}, n = 5, P = 0.95)$$

Мешающий ион	$\frac{C_{Me}}{C_{Co}}$	Найдено Co, мкг/мл	$\Delta m, \%$
Ni ²⁺	100	5,84 ± 0,18	-1,0
	500	5,94 ± 0,15	+0,8
	1000	5,96 ± 0,20	+1,0
Cd ²⁺	100	5,90 ± 0,10	0
	500	5,86 ± 0,14	-0,7
	1000	5,80 ± 0,17	-1,7
Mn ²⁺	100	5,88 ± 0,16	-0,3
	500	5,97 ± 0,20	+1,3
	1000	6,00 ± 0,22	+1,7
Pb ²⁺	100	5,90 ± 0,10	0
	500	5,88 ± 0,14	-0,7
	1000	5,79 ± 0,21	-1,8
Cr ²⁺	100	5,94 ± 0,18	+1,3
	500	5,98 ± 0,32	+1,4
	1000	6,00 ± 0,40	+1,7
Fe ³⁺	100	5,87 ± 0,18	-0,6
	500	5,93 ± 0,16	+0,6
	1000	5,95 ± 0,34	+1,0
Cu ²⁺	10	5,94 ± 0,24	+0,8
	50	5,98 ± 0,48	+1,6
	100	6,10 ± 0,58	+3,4

Пределы определяемых концентраций кобальта при работе в видимой ($\lambda = 630 \text{ нм}$) и УФ ($\lambda = 25 \text{ нм}$) областях спектра составляют 0,25–0,0 и 0,1–4,0 млн⁻¹ (без концентрирования) и 2,5–200,0 и 1–40 млрд⁻¹ (с предварительным 100-кратным концентрированием). Продолжительность определения 15–20 мин (без учета пробоподготовки). Результаты определения кобальта в модельных растворах приведены в табл. 4. Измерения оптической плотности органической фазы для образцов 1–4 проводились при $\lambda = 325 \text{ нм}$, для образцов 5–6 – при $\lambda = 630 \text{ нм}$ (см. табл. 4).

Ниже приведен пример определения содержания кобальта в сплавах на железной основе марки Н29К18.

Навеску сплава массой около 0,1 г, взвешенную с точностью до $\pm 0,0002 \text{ г}$, растворяют в 5 мл «царской водки», количественно переносят в мерную колбу объемом 250 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Аликвоту полученного раствора объемом 1–2 мл вносят в пробирку объемом 25 мл с пришлифованной пробкой, добавляют 1 мл раствора NH₄SCN в концентрации 1 моль/л, 1 мл гидроксилламинного буферного раствора (рН 7,05), доводят объем водной фазы до 10 мл и вносят 10 мл (А)

в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л деканового раствора роданида. Пробирку встряхивают в течение 1 мин. После расслоения фаз органическую фазу отбирают и фотометрируют при $\lambda = 630$ или 325 нм относительно раствора сравнения. Результаты анализа вышеуказанных сплавов приведены в табл. 5.

Таблица 4

Результаты определения кобальта в модельных растворах ($n = 5, P = 0,95$)

Table 4

Determination of cobalt in standardized test solutions ($n = 5, P = 0.95$)

№ образца	Введено кобальта, мкг/л	Найдено кобальта, мкг/л	
		Без предварительного концентрирования	С предварительным 100-кратным концентрированием
1	1,20	–	1,12 ± 0,08
2	5,9	–	6,1 ± 0,3
3	36,0	–	32 ± 5
4	118,0	116 ± 4	–
5	472,0	470 ± 3	–
6	3540,0	3420 ± 38	–

Таблица 5

Результаты анализа сплавов на железной основе марки Н2918 ($n = 5, P = 0,95, \lambda = 630$ нм)

Table 5

Determination of cobalt in iron-base alloys ($n = 5, P = 0.95, \lambda = 630$ nm)

Содержание кобальта, %	
По паспорту	Найдено
24,2	24,35 ± 0,15
20,2	19,96 ± 0,18
14,4	14,51 ± 0,22

Результаты определения кобальта в модельных растворах и стандартных образцах сплавов цветных металлов продемонстрировали хорошую точность и воспроизводимость предложенной методики. Открытие кобальта составило 98,8–100,6 %; относительное стандартное отклонение не превышало 3 % относительных.

Библиографические ссылки

1. Коган В. Ю., Петухова Н. Е. Кобальт. Программа ООН по окружающей среде / под ред. Н. Ф. Измерова М., 1986.
2. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Кобальт и никель. М., 1975.
3. Пятницкий И. В. Аналитическая химия элементов. Кобальт. М., 1965.
4. Kamburova M., Alexandrov A. The determination of cobalt in soils by means of thiazolyblue tetrazolium bromide // Anal. Chem. 1998. Vol. 43, № 6. P. 1021–1026.
5. Chikhalikar S., Patel K. S. Extractive spectrophotometric determination of cobalt // Anal. Chem. 1998. Vol. 43, № 2. P. 209–214.
6. Денисова С. А., Леснов А. Е., Петров Б. И. Экстракционно-фотометрическое определение ионов железа и кобальта с использованием системы вода – диантипирилметан – нафталин-2-сульфоуксусная кислота – тиоцианат-ион // Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004 : тез. докл. седьмой конф. (Новосибирск, 11–16 окт. 2004 г.). Новосибирск, 2004. Т. 1. С. 214.
7. Aggarwal S. G., Patel K. S. Flow injection analysis of zinc and cobalt in beverages, biological, environmental and pharmaceutical samples // Fresenius' J. Anal. Chem. 1998. Vol. 362, № 7/8. P. 571–576.
8. Рахманько Е. М., Качанович И. В., Тью Ван Биен. Анионообменная экстракция роданидных комплексов цинка солями ДДАЭ-β-ТДА из нейтральных сред // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 35, № 9. С. 2454–2457.
9. Рахманько Е. М. Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 ; 02.00.02. Минск, 1994.
10. Полищук С. В., Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л. Соли диалкиламиноэтил-β-триалкиламмония – новые экстрагенты металлов // Докл. АН БССР. 1987. Т. 31, № 7. С. 640–643.

11. Способ очистки солей высших четвертичных аммониевых оснований, содержащих от 20 до 50 атомов углерода : а. с. SU 702003 / Г. Л. Старобинец [и др.]. Оpubл. 05.12.1979.
12. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Сорока Ж. С. Применение кислотных красителей для определения констант анионообменных экстракционных равновесий // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23, № 6. С. 1628–1631.
13. Рахманько Е. М., Гулевич А. Л., Старобинец Г. Л. Метод определения констант анионообменной экстракции высокогидрофобных анионов солями четвертичных аммониевых оснований // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24, № 11. С. 1015–1017.

References

1. Kogan V. Yu., Petukhova N. E. Kobal't. Programma OON po okruzhayushchei srede [Cobalt. United Nations Environmental Programme]. Ed. by N. F. Izmerova. Mosc., 1986 (in Russ.).
2. Perel'man F. M., Zvorykin A. Ya. Kobal't i nikel' [Cobalt and nickel]. Mosc., 1975 (in Russ.).
3. Pyatnitskii I. V. Analiticheskaya khimiya elementov. Kobal't [Analytical Chemistry of Elements. Cobalt]. Mosc., 1965 (in Russ.).
4. Kamburowa M., Alexandrov A. The determination of cobalt in soils by means of thiazolylblue tetrazolium bromide. *Anal. Chem.* 1998. Vol. 43, No. 6. P. 1021–1026.
5. Chikhalikar S., Patel K. S. Extractive spectrophotometric determination of cobalt. *Anal. Chem.* 1998. Vol. 43, No. 2. P. 209–214.
6. Denisova S. A., Lesnov A. E., Petrov B. I. Ekstraktsionno-fotometricheskoe opredelenie ionov zheleza i kobal'ta s ispol'zovaniem sistemy voda – diantipirilmetan – naftalin-2-sul'fokislota – tiotsianat-ion [Extraction-photometric determination of ferrum and cobalt ions with the use of system aqua – diantipyryl methane – naphthalene-2-sulphonic acid – thiocyanate ion]. *Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka – 2004 : tez. dokladov sed'moi konferentsii* (Novosibirsk, 11–16 Oct., 2004). Novosibirsk, 2004. Vol. 1. P. 214 (in Russ.).
7. Aggarwal S. G., Patel K. S. Flow injection analysis of zinc and cobalt in beverages, biological, environmental and pharmaceutical samples. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 362, No. 7/8. P. 571–576.
8. Rakhman'ko E. M., Kachanovich I. V., T'yu Van Bien. Anionoobmennaya ekstraktsiya rodanidnykh kompleksov tsinka solyami DDAE- β -TDA iz neutral'nykh sred [Anion-exchange extraction of zinc thiocyanate complexes with salts of DDAE- β -TDA from the neutral solutions]. *Zhurn. neorg. khim.* 1991. Vol. 35, No. 9. P. 2454–2457 (in Russ.).
9. Rakhman'ko E. M. Fiziko-khimicheskie osnovy primeneniya ekstraktsii solyami vysshikh chetvertichnykh ammonievnykh osnovanii v analize [Physical Chemical Fundamentals for the Application of Extraction with High Quaternary Aminium Salts in Analysis] : dissertatsiya... doktora khim. nauk : 02.00.04 ; 02.00.02. Minsk, 1994 (in Russ.).
10. Polishchuk S. V., Rakhman'ko E. M., Starobinets G. L. Soli dialkilaminoetil- β -trialkilammoniya – novye ekstragenty metallov [Dialkylaminoethyl- β -trialkylammonium salts as new extragents of metals]. *Dokl. AN BSSR.* 1987. Vol. 31, No. 7. P. 640–643 (in Russ.).
11. Starobinets G. L., Rakhman'ko E. M., Lestchov S. M., et al. Sposob ochistki solei vysshikh chetvertichnykh ammonievnykh osnovanii, sodержashchikh ot 20 do 50 atomov ugleroda : а. с. SU 702003 [Inventors Certificate 702003 USSR. The purifying method for high quaternary aminium bases contained from 20 to 50 carbon atoms]. Publ. 05.12.1979 (in Russ.).
12. Starobinets G. L., Rakhman'ko E. M., Soroka Zh. S. Primenenie kislotnykh krasitelei dlya opredeleniya konstant anionoobmennyykh ekstraktsionnykh ravnesii [The use of acid dyes for the determination of anion-exchange extraction equilibriums constants]. *Zhurn. neorg. khim.* 1978. Vol. 23, No. 6. P. 1628–1631 (in Russ.).
13. Rakhman'ko E. M., Gulevich A. L., Starobinets G. L. Metod opredeleniya konstant anionoobmennoi ekstraktsii vysokogidrofobnykh anionov solyami chetvertichnykh ammonievnykh osnovanii [The method for the determination of anion-exchange extraction constants for highly hydrophobic anions with quaternary aminium salts]. *Dokl. AN BSSR.* 1980. Vol. 24, No. 11. P. 1015–1017 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 12.01.2017.
Received by editorial board 12.01.2017.

УДК 546.72.451:538.245

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ
И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЛОИСТЫХ НИКЕЛАТОВ
 $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd; $x = 1,0-1,6$)****Е. С. КРАВЧЕНКО¹⁾, К. В. ЗАХАРЧУК²⁾, В. В. ПАНЬКОВ¹⁾, А. А. ЯРЕМЧЕНКО²⁾**¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь²⁾СИСЕКО – Авейровский институт материалов, Университет Авейро, 3810-193, г. Авейро, Португалия

Высокотемпературная кислородная нестехиометрия и электропроводность никелатов $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd; $x = 1,0-1,6$) были исследованы в целях потенциального применения данных материалов в качестве катодов твердооксидных топливных элементов. Установлено, что при атмосферном давлении кислорода все изученные никелаты сохраняют тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 до 1000 °С минимум и являются дефицитными по кислороду при температурах выше 500 °С. Кислородная нестехиометрия увеличивается с ростом температуры и повышением концентрации стронция в ряду $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$. В окислительных условиях при температурах 500–1000 °С данные никелаты обладают металлической проводимостью *p*-типа. Наибольшая электропроводность наблюдалась для составов с содержанием стронция $x = 1,2$ для каждой из систем (260–400 См · см⁻¹ в зависимости от редкоземельного элемента). Неодимсодержащие никелаты характеризуются наиболее высокой концентрацией кислородных вакансий во всем исследованном интервале составов.

Ключевые слова: никелат; твердооксидные топливные элементы; кислородный электрод; кислородная нестехиометрия; электропроводность.

**HIGH-TEMPERATURE OXYGEN NONSTOICHIOMETRY
AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF LAYERED
 $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd; $x = 1.0-1.6$) NICKELATES****E. S. KRAVCHENKO^a, K. V. ZAKHARCHUK^b, V. V. PANKOV^a, A. A. YAREMCHENKO^b**^aBelarusian State University, Nezavisimosti avenue, 220030, Minsk, Republic of Belarus^bCICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal

Corresponding author: che.kravchenko@gmail.com

High-temperature oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd; $x = 1.0-1.6$) nickelates were evaluated for potential application as oxygen electrodes of solid oxide fuel cells. In air,

Образец цитирования:

Кравченко Е. С., Захарчук К. В., Паньков В. В., Яремченко А. А. Высокотемпературная кислородная нестехиометрия и электропроводность слоистых никелатов $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd; $x = 1,0-1,6$) // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 43–49.

For citation:

Kravchenko E. S., Zakharchuk K. V., Pankov V. V., Yaremchenko A. A. High-temperature oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of layered $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd; $x = 1.0-1.6$) nickelates. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 43–49 (in Russ.).

Авторы:

Екатерина Степановна Кравченко – аспирантка кафедры физической химии химического факультета.

Кирилл Владимирович Захарчук – научный сотрудник факультета материаловедения и керамики.

Владимир Васильевич Паньков – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой физической химии химического факультета.

Алексей Александрович Яремченко – кандидат химических наук; старший научный сотрудник факультета материаловедения и керамики.

Authors:

Ekaterina Kravchenko, postgraduate student at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

che.kravchenko@gmail.com

Kiryl Zakharchuk, researcher at the department of materials and ceramic engineering.

k.zakharchuk@ua.pt

Vladimir Pankov, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

pankov@bsu.by

Aleksey Yaremchenko, PhD (chemistry); principal researcher at the department of materials and ceramic engineering.

ayaremchenko@ua.pt

all studied nickelates were found to maintain tetragonal K_2NiF_4 -type structure up to 1000 °C and to demonstrate oxygen deficiency above 500 °C. Oxygen nonstoichiometry increases with temperature and with strontium content in A sublattice. $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ nickelates possess p -type metallic-like electrical conductivity under oxidizing atmosphere at 500–1000 °C. In each series, the highest conductivity (260–400 S · cm⁻¹, depending on rare-earth element) was observed for the composition with $x = 1.2$. Neodymium-containing nickelates demonstrate highest concentration of oxygen vacancies in the studied composition range.

Key words: nickelate; solid oxide fuel cells; oxygen electrode; oxygen nonstoichiometry; electrical conductivity.

Введение

Твердые растворы $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$ ($Ln - La, Pr, Nd$) с перовскитоподобной слоистой структурой типа K_2NiF_4 первоначально привлекли внимание ученых после открытия сверхпроводимости в изоструктурных оксидах $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [1]. Сначала изучались главным образом низкотемпературные (ниже 400 К) магнитные [2; 3] и электрические свойства этих оксидов [4; 5]. Однако более поздние исследования показали, что благодаря наличию смешанного ионно-электронного транспорта слоистые никелаты представляют интерес в качестве материалов высокотемпературных электрохимических устройств, в частности электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и мембранных реакторов для конверсии легких углеводородов [6–9]. Твердые растворы $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$ являются производными от соединений $Ln_2NiO_{4\pm\delta}$, которые принадлежат к семейству сложных оксидов $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) со слоистой структурой Раддлеса – Поппера. В данной кристаллической структуре n перовскитных слоев ABO_3 чередуются со слоем типа каменной соли AO вдоль оси c [6]. Ионный транспорт в указанных оксидах обусловлен наличием структурных дефектов – междоузельных ионов кислорода в слоях AO и/или кислородных вакансий в перовскитных слоях. Иначе говоря, значительный уровень нестехиометрии δ при повышенных температурах является ключевой характеристикой в прогнозировании электрохимической активности электродов. Кислородоизбыточные фазы характерны для незамещенных никелатов $Ln_2NiO_{4+\delta}$ и их производных с малой концентрацией заместителя. Замещение катионов Ln^{3+} в А-подрешетке катионами с меньшей степенью окисления, такими как ионы стронция (Sr^{2+}), может приводить к увеличению концентрации электронных дырок, что выражается в изменении степени окисления катионов в В-подрешетке ($Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$), или к образованию кислородных вакансий. Результаты работ [10; 11] свидетельствуют о том, что оба механизма компенсации заряда реализуются в никелатах $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ с высокой концентрацией стронция ($x > 1,0$), причем часть ионов никеля проявляют формальную степень окисления +4, что является довольно нехарактерным состоянием для ионов никеля. Кроме того, при высоких температурах поведение никелатов с большим содержанием стронция также отличается от никелатов с малым содержанием стронция: никелаты с $x > 1,0$ являются кислорододефицитными при повышенных температурах, в то время как никелаты с малым содержанием стронция – кислородоизбыточными [12]. Также была отмечена корреляция между концентрацией стронция и электропроводностью никелатов [8; 10; 12]. Все это дает основание предполагать, что никелаты с высоким содержанием стронция могут являться электродными материалами для ТОТЭ.

Цель настоящей работы – исследование базовых высокотемпературных свойств никелатов $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ ($Ln - La, Pr, Nd; x = 1,0-1,6$), включая кислородную нестехиометрию и электрическую проводимость как функцию температуры и парциального давления кислорода, а также их оценка как потенциальных электродных материалов ТОТЭ.

Материалы и методы исследования

Оксидные соединения систем $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ ($Ln - La, Pr, Nd$) были получены методом Печини. Подробная методика синтеза приведена в [11]. Для получения керамики порошки прессовались и спекались при 1250 °C в течение 5 ч в потоке кислорода.

В целях проведения высокотемпературных рентгенографических исследований использовался дифрактометр PANalytical X'Pert PRO MRD (CuK_α -излучение), оборудованный реакционной камерой Anton-Paar XRK900. Высокотемпературные дифрактограммы были записаны на воздухе в режиме термоциклирования от комнатной температуры до 900 °C через каждые 100 °C со скоростью нагрева/охлаждения 5 °C/мин и временем установления равновесия 10 мин перед каждой записью рентгенограммы. Структурные параметры были рассчитаны с использованием программного пакета *FullProf*.

Из спеченных керамических образцов вырезались прямоугольные бруски, которые затем полировались для измерения электрической проводимости. Экспериментальная плотность рассчитывалась на основании массы и геометрических размеров образцов. Электрическая проводимость была измерена четырехзондовым методом на постоянном токе в зависимости от температуры при 500–1000 °С в атмосфере воздуха и в зависимости от парциального давления кислорода при 700–900 °С в интервале $p(\text{O}_2)$ от $5 \cdot 10^{-4}$ до 0,21 атм. Для создания нужного парциального давления использовались газовые смеси кислорода и азота. Парциальное давление кислорода в газовой смеси контролировалось с помощью электрохимического твердоэлектролитного кислородного сенсора на основе стабилизированного диоксида циркония.

Термогравиметрический анализ был выполнен на приборе Setaram SetSys 16/18 (чувствительность 0,4 мкг) в температурном диапазоне 25–1000 °С на воздухе с постоянной скоростью нагрева/охлаждения 2 °С/мин. Абсолютное содержание кислорода определялось термогравиметрически путем восстановления оксидов до металлического никеля, оксида стронция SrO и оксида лантаноида Ln_2O_3 в газовой смеси водорода и азота (10 % H_2 – 90 % N_2) при температурах 950–1100 °С.

Результаты исследований и их обсуждение

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что все синтезированные керамические материалы $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$; $x = 1,0-1,6$) обладают тетрагональной структурой типа K_2NiF_4 , которая сохраняется в окислительных условиях как минимум до 1000 °С. Следует отдельно отметить устойчивость тетрагональной структуры твердых растворов $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ в исследованном интервале температур и парциальных давлений кислорода, тогда как незамещенный $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ является нестабильным в окислительных условиях при температурах ниже 950 °С [13]. Следовые количества NiO были обнаружены во всех составах с $x = 1,0$. Керамика $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$, спеченная при 1250 °С, была пористой, с относительной плотностью 70–85 %. Увеличение температуры спекания не представлялось возможным вследствие быстрого роста зерен и развития микротрещин, ведущих к хрупкости керамических образцов. Развитие микротрещин в керамике связано с анизотропным термическим расширением кристаллической решетки, прогрессирующим с ростом температуры, в результате чего удлинение элементарной ячейки вдоль кристаллографической оси c заметно превосходит расширение в плоскости ab [11]. Это вызывает значительные внутренние напряжения в поликристаллических образцах при их охлаждении, которые не могут быть подавлены за счет пор, вместо которых образуются многочисленные микротрещины.

График зависимости кислородной нестехиометрии от температуры в атмосфере воздуха для трех никелатных фаз $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$), у которых концентрация заместителя в А-подрешетке наибольшая, приведен на рис. 1, а. Из данного рисунка следует, что при высоких температурах (600–900 °С), которые являются эксплуатационными температурами ТОТЭ, исследуемые фазы имеют высокий уровень кислородной нестехиометрии ($\delta_{600\text{ }^\circ\text{C}} \sim 0,12-0,17$; $\delta_{900\text{ }^\circ\text{C}} \sim 0,35-0,39$). Заметим, что по сравнению с замещенными никелатными фазами $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$ кислородная нестехиометрия незамещенных никелатов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$) слабее зависит от температуры и ее значения являются сопоставимыми на нижней границе температурной области ($\delta_{600\text{ }^\circ\text{C}} \sim 0,10-0,15$), но меньше в 2,5–3,0 раза на верхней границе температурной области ($\delta_{900\text{ }^\circ\text{C}} \sim 0,08-0,12$) [13]. Сравнивая никелаты $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$) с одинаковым максимальным содержанием стронция, можно заметить, что кислородная нестехиометрия варьируется в пределах $\sim 0,05$ атома кислорода на формульную единицу в зависимости от вида редкоземельного элемента в А-подрешетке; $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$ является наиболее кислорододефицитным составом во всей исследуемой температурной области.

Анализ рис. 1, б, где проиллюстрировано изменение кислородной нестехиометрии для каждой из систем $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$) в зависимости от концентрации стронция x при 800 °С, показывает, что увеличение степени акцепторного типа замещения лантаноидного элемента Ln^{3+} стронцием Sr^{2+} приводит к значительному увеличению числа кислородных вакансий, что подтверждается формой кривой изменения кислородной нестехиометрии, у которой плавный наклон меняется к резкому при переходе от составов с $x = 1,0$ до $x = 1,6$. Из рис. 1 следует, что как для температурной зависимости (а), так и для концентрационной зависимости (б) изменения кислородной нестехиометрии носят схожий характер для всех трех систем. Отмечается несколько меньшая зависимость кислородной нестехиометрии от температуры и концентрации стронция для системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$. Все составы ряда $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ характеризуются более низким дефицитом кислорода, что может быть объяснено тенденцией празеодима к средней степени окисления выше +3 в оксидных соединениях на воздухе.

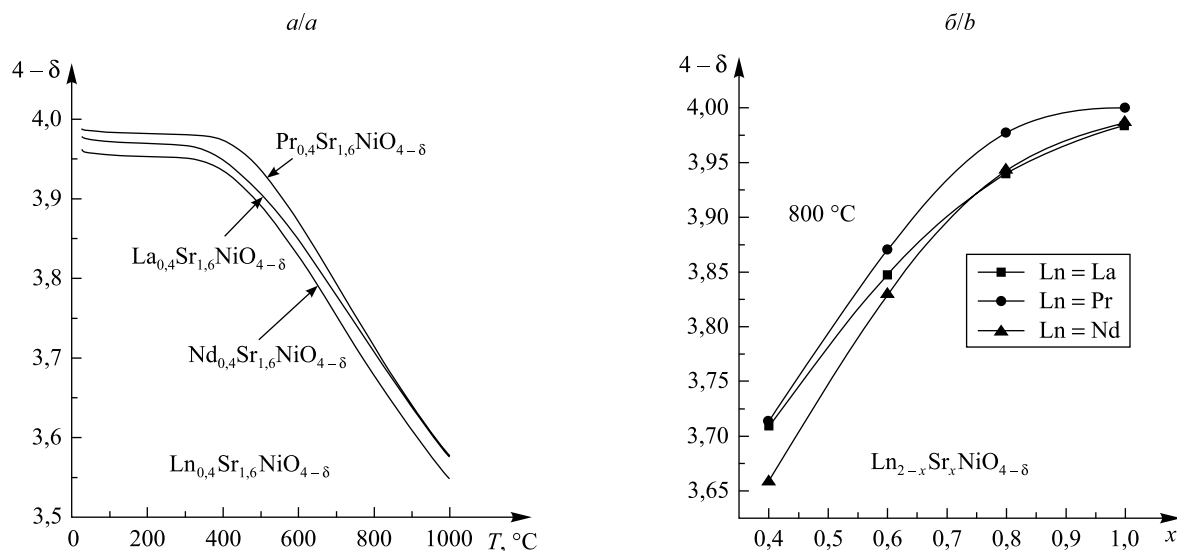


Рис. 1. Зависимость кислородной нестехиометрии $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd) от температуры в атмосфере воздуха (а); никелатов $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd; $x = 1,0-1,6$) от содержания стронция при 800 °С в атмосфере воздуха (б)

Fig. 1. Dependence of oxygen nonstoichiometry on temperature for $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd) in air (a) and on strontium content for $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd; $x = 1.0-1.6$) at 800 °C in air (b)

Температурная зависимость изменения электропроводности (σ) для трех никелатов $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd) одинакового концентрационного состава, отличающихся лантаноидом, приведена на рис. 2, а. Данные никелаты характеризуются металлическим типом электропроводности, это объясняется тем, что при повышении температуры происходит потеря кислорода никелатами, приводящая к увеличению числа разорванных цепочек Ni—O, по которым осуществляется электронный транспорт. Наибольшей электропроводностью во всей температурной области обладает образец $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$. Различия в значениях электропроводности между одинаковыми концентрационными составами $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd) могут быть объяснены микроструктурными эффектами керамик, как было показано в [11; 14]. Стоит подчеркнуть, что все исследуемые никелаты обладают довольно большими значениями электропроводности – выше $100 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 800 °С на воздухе, что более чем достаточно для применения в качестве электродного материала.

В каждой системе $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd), как следует из рис. 2, б, при увеличении концентрации стронция до $x = 1,2$ электропроводность сначала увеличивается, а затем при дальнейшем повышении содержания стронция уменьшается. Последний факт частично можно объяснить уменьшением числа носителей заряда (электронных дырок), которые находятся в равновесии с кислородными вакансиями, что описывается условием электронейтральности кристалла:

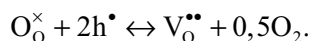
$$[\text{Sr}'_{\text{La}}] = [\text{Ni}^{\bullet}_{\text{Ni}}] + 2[\text{Ni}^{\bullet\bullet}_{\text{Ni}}] + 2[\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}]$$

или

$$x = p + 2\delta,$$

где p – концентрация электронных дырок, формально эквивалентных катионам никеля $\text{Ni}^{\bullet}_{\text{Ni}} = \text{Ni}^{3+}$ и $\text{Ni}^{\bullet\bullet}_{\text{Ni}} = \text{Ni}^{4+}$. Расчет концентрации электронных дырок с помощью приведенного соотношения из данных по кислородной нестехиометрии показал прямую корреляцию между величинами p и σ : зависимости концентрации электронных носителей заряда и проводимости от состава аналогичны. В частности, для каждой системы $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x = 1,0-1,6$) керамика с $x = 1,2$ характеризуется наибольшей концентрацией электронных дырок, что и объясняет более высокую электропроводность никелата данного состава.

Графики зависимостей электрической проводимости от парциального давления кислорода для составов $\text{LnSrNiO}_{4-\delta}$ при 900 °С и $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd) при 800 °С приведены на рис. 3. Электропроводность керамики уменьшается при понижении парциального давления кислорода вследствие того, что выход кислорода из кристаллической решетки сопровождается уменьшением концентрации электронных дырок:



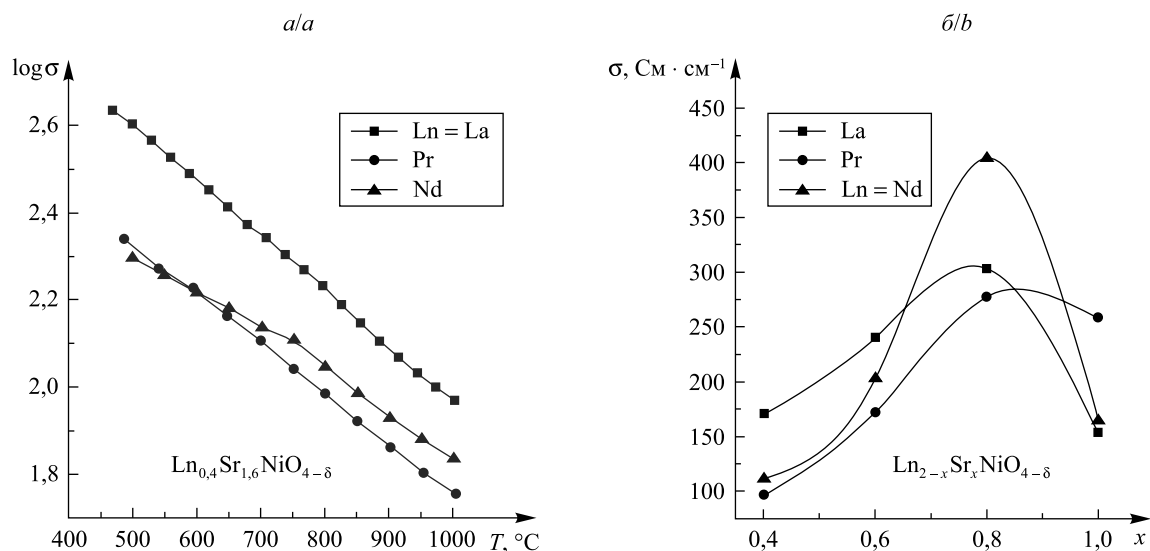


Рис. 2. Зависимость электропроводности никелатов $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) от температуры в атмосфере воздуха (а); систем $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; x = 1.0-1.6$) от содержания стронция при 800 °С в атмосфере воздуха (б)

Fig. 2. Dependence of electrical conductivity on temperature for $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) nickelates in air (а) and on strontium content for $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; x = 1.0-1.6$) nickelates at 800 °C in air (б)

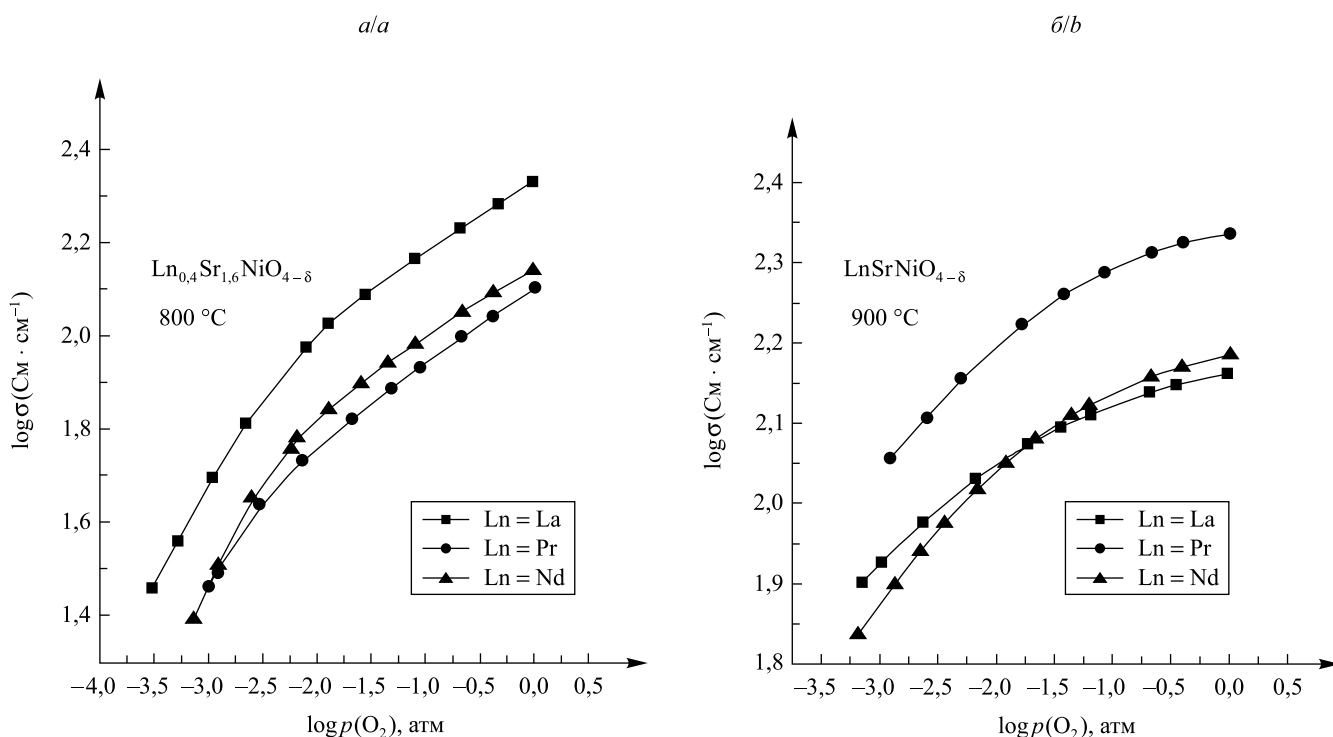


Рис. 3. Зависимость электрической проводимости от парциального давления кислорода для составов $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) при 800 °С (а); $\text{LnSrNiO}_{4-\delta}$ при 900 °С (б)

Fig. 3. Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity for $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{NiO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) at 800 °C (а) and $\text{LnSrNiO}_{4-\delta}$ at 900 °C (б)

Данный факт подтверждает, что электронный транспорт осуществляется носителями p -типа. Составы с большим содержанием стронция $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{NiO}_{4-\delta}$ (см. рис. 3, а) показывают более сильную зависимость электропроводности от парциального давления кислорода по сравнению с составами $\text{LnSrNiO}_{4-\delta}$ (см. рис. 3, б), что, как было отмечено в [14], связано с более сильными изменениями δ

от $p(\text{O}_2)$ у составов с большим содержанием стронция. Несмотря на уменьшение электронной проводимости с понижением $p(\text{O}_2)$, все исследуемые составы показывают достаточно высокий уровень электропроводности в окислительных условиях. Даже для наиболее замещенных никелатов $\text{Ln}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{NiO}_{4-\delta}$ электронная проводимость составляет более $20 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $p(\text{O}_2) = 10^{-3}$ атм и температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$, что является допустимой величиной для электродного материала [15].

Принимая во внимание полученные данные по высокой кислородной нестехиометрии и электропроводности, следует ожидать, что никелаты $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ с высоким содержанием стронция являются смешанными ионно-электронными проводниками с заметным вкладом ионной составляющей в общую электрическую проводимость и, соответственно, представляют интерес в качестве материалов кислородных электродов ТОТЭ.

Заключение

В результате проведенной работы был синтезирован ряд оксидов $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$; $x = 1,0-1,6$). Установлено, что все полученные материалы имеют тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 и сохраняют ее вплоть до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе.

Все синтезированные никелатные фазы в окислительных условиях при повышенных температурах являются кислорододефицитными. Кислородная нестехиометрия увеличивается с температурой и содержанием стронция в никелате. В зависимости от лантаноида в А-подрешетке δ может варьироваться в пределах 0,05 атома кислорода на формульную единицу. Наибольшей концентрацией кислородных вакансий во всей области температур и концентраций стронция характеризуется система $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$.

Установлено, что все исследуемые никелаты в температурной области $500-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ обладают металлической проводимостью p -типа. В каждой системе наибольшей электропроводностью при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе обладает состав с концентрацией стронция $x = 1,2$ ($260-400 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ в зависимости от редкоземельного элемента), что коррелирует с наибольшей рассчитанной концентрацией носителей заряда (электронных дырок) у данных составов. Было установлено, что увеличение концентрации стронция в пределах каждой системы от $x = 1,0$ до $x = 1,6$ приводит к более ярко выраженной зависимости электрической проводимости от изменений парциальных давлений кислорода.

Сочетание высоких значений электропроводности и кислородной нестехиометрии позволяет предполагать значительный уровень смешанной ионно-электронной проводимости в исследованных никелатах, а также рассматривать данные фазы в качестве потенциальных материалов кислородных электродов твердооксидных топливных элементов.

Библиографические ссылки

1. Müller K. A., Bednorz J. G. The discovery of a class of high-temperature superconductors // *Science*. 1987. Vol. 237, № 4819. P. 1133–1139.
2. High-Energy Spin Dynamics in $\text{La}_{1,69}\text{Sr}_{0,31}\text{NiO}_4$ / P. Bourges [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, № 14. Article ID 147202.
3. Stripe order and magnetic transitions in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ / P. G. Freeman [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70, № 2. Article ID 024413.
4. Kakol Z., Spalek J., Honig J. M. Superconductivity and antiferromagnetism in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ // *J. Solid State Chem.* 1989. Vol. 79, № 2. P. 288–292.
5. Sreedhar K., Honig J. M. Low-Temperature Electron Transport Properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ with $0.5 \leq x \leq 1.3$ // *J. Solid State Chem.* 1994. Vol. 111, № 1. P. 147–150.
6. Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4 -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion / M. Al Daroukh [et al.] // *Solid State Ion.* 2003. Vol. 158, № 1/2. P. 141–150.
7. Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with K_2NiF_4 -type structure / V. V. Kharton [et al.] // *Solid State Ion.* 2001. Vol. 143, № 3/4. P. 337–353.
8. Oxygen nonstoichiometry and some transport properties of $\text{LaSrNiO}_{4-\delta}$ nickelate / V. V. Vashook [et al.] // *Solid State Ion.* 2000. Vol. 131, № 3. P. 329–336.
9. Oxygen ion transport in La_2NiO_4 -based ceramics / V. Kharton [et al.] // *J. Mat. Chem.* 1999. Vol. 9, № 10. P. 2623–2629.
10. Composition and conductivity of some nickelates / V. V. Vashook [et al.] // *Solid State Ion.* 1999. Vol. 119, № 1/4. P. 23–30.
11. High-temperature characterization of oxygen-deficient K_2NiF_4 -type $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x = 1.0-1.6$) for potential SOFC/SOEC applications / E. Kravchenko [et al.] // *J. Mat. Chem. A*. 2015. Vol. 3, № 47. P. 23852–23863.
12. Effect of Sr content on the crystal structure and electrical properties of the system $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) / A. Aguadero [et al.] // *Dalton Trans.* 2006. Vol. 36. P. 4377–4383.
13. Chemical and structural changes in $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr or Nd}$) lanthanide nickelates as a function of oxygen partial pressure at high temperature / A. Flura [et al.] // *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 228. P. 189–198.
14. Impact of oxygen deficiency on electrochemical performance of K_2NiF_4 -type $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NiO}_{4-\delta}$ oxygen electrodes / E. Kravchenko [et al.] // *ChemSusChem*. 2017. Vol. 10. P. 600–611.
15. Advanced anodes for high-temperature fuel cells / A. Atkinson [et al.] // *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3, № 1. P. 17–27.

References

1. Müller K. A., Bednorz J. G. The discovery of a class of high-temperature superconductors. *Science*. 1987. Vol. 237, No. 4819. P. 1133–1139. DOI: 10.1126/science.237.4819.1133.
2. Bourges P., Sidis Y., Braden M., et al. High-Energy Spin Dynamics in $\text{La}_{1.69}\text{Sr}_{0.31}\text{NiO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, No. 14. Article ID 147202. DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.147202.
3. Freeman P. G., Boothroyd A. T., Prabhakaran D., et al. Stripe order and magnetic transitions in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70, No. 2. Article ID 024413.
4. Kakol Z., Spalek J., Honig J. M. Superconductivity and antiferromagnetism in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. *J. Solid State Chem.* 1989. Vol. 79, No. 2. P. 288–292. DOI: 10.1016/0022-4596(89)90277-6.
5. Sreedhar K., Honig J. M. Low-Temperature Electron Transport Properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ with $0.5 \leq x \leq 1.3$. *J. Solid State Chem.* 1994. Vol. 111, No. 1. P. 147–150. DOI: 10.1006/jssc.1994.1210.
6. Al Daroukh M., Vashook V. V., Ullmann H., et al. Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4 -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion. *Solid State Ion.* 2003. Vol. 158, No. 1/2. P. 141–150. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00773-7.
7. Kharton V. V., Viskup A. P., Kovalevsky A. V., et al. Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with K_2NiF_4 -type structure. *Solid State Ion.* 2001. Vol. 143, No. 3/4. P. 337–353. DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00876-1.
8. Vashook V. V., Trofimenko N. E., Ullmann H., et al. Oxygen nonstoichiometry and some transport properties of $\text{LaSrNiO}_{4-\delta}$ nickelate. *Solid State Ion.* 2000. Vol. 131, No. 3. P. 329–336. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00571-3.
9. Kharton V., Viskup A., Naumovich E., et al. Oxygen ion transport in La_2NiO_4 -based ceramics. *J. Mat. Chem.* 1999. Vol. 9, No. 10. P. 2623–2629. DOI: 10.1039/A903276B.
10. Vashook V. V., Yushkevich I. I., Kokhanovsky L. V., et al. Composition and conductivity of some nickelates. *Solid State Ion.* 1999. Vol. 119, No. 1/4. P. 23–30. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00478-0.
11. Kravchenko E., Khalyavin D., Zakharchuk K., et al. High-temperature characterization of oxygen-deficient K_2NiF_4 -type $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x = 1.0-1.6$) for potential SOFC/SOEC applications. *J. Mat. Chem. A*. 2015. Vol. 3, No. 47. P. 23852–23863. DOI: 10.1039/C5TA06779K.
12. Aguadero A., Escudero M. J., Perez M., et al. Effect of Sr content on the crystal structure and electrical properties of the system $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$). *Dalton Trans.* 2006. Vol. 36. P. 4377–4383. DOI: 10.1039/B606316K.
13. Flura A., Dru S., Nicollet C., et al. Chemical and structural changes in $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr or Nd}$) lanthanide nickelates as a function of oxygen partial pressure at high temperature. *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 228. P. 189–198. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.04.029.
14. Kravchenko E., Zakharchuk K., Viskup A., et al. Impact of oxygen deficiency on electrochemical performance of K_2NiF_4 -type $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NiO}_{4-\delta}$ oxygen electrodes. *ChemSusChem*. 2017. Vol. 10. P. 600–611. DOI: 10.1002/cssc.201601340.
15. Atkinson A., Barnett S., Gorte R. J., et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3, No. 1. P. 17–27. DOI: 10.1038/nmat1040.

Статья поступила в редколлегию 04.01.2017.
Received by editorial board 04.01.2017.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С 1-МЕТИЛТЕТРАЗОЛОМ: НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА

А. Н. БОГАТИКОВ¹⁾, М. М. ДЕГТЯРИК²⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

²⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь

Методом прямого синтеза, основанного на окислительном растворении порошка металлической меди в системе этиловый спирт – HCl (роданид аммония), получены комплексные соединения меди(II) с 1-метилтетразолом (L) – CuL₂X₂, где X = Cl⁻, NCS⁻. Состав и строение металлокомплексов исследованы методами элементного, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии в средней (4000–400 см⁻¹) и длинноволновой (400–50 см⁻¹) областях. Показано, что полимерная структура этих комплексов формируется за счет мостикового связывания анионов, а лиганд координируется моодентатно. Магнетохимические исследования комплекса CuL₂Cl₂ показали, что это соединение является низкотемпературным ферромагнетиком.

Ключевые слова: монозамещенный тетразол; комплексные соединения; прямой синтез; рентгенография; ИК-спектроскопия; магнетохимия.

Благодарность. Работа выполнена в рамках проблемно-тематического плана научно-исследовательских работ и международного сотрудничества Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна), научно-исследовательского учреждения «Институт ядерных проблем» БГУ, учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (г. Минск) (договор № 08/88–16).

COPPER(II) COMPLEXES WITH 1-METHYLTETRAZOLE: NEW METHOD FOR SYNTHESIS AND PROPERTIES

A. N. BOGATIKOV^a, M. M. DEGTYARIK^b, O. A. IVASHKEVICH^a

^aBelarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems of Belarusian State University,
Leningradskaya street, 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus

Corresponding author: bogatikov@bsu.by

A new approach for synthesis of copper(II) complexes with 1-methyltetrazole based on oxidative dissolution of metallic powdercopper in ethanol – HCl (ammonium thiocyanate) was developed. Composition and structure of the complexes prepared were studied by elemental analysis, X-ray diffraction and infrared spectroscopy in the middle (4000–400 cm⁻¹)

Образец цитирования:

Богатиков А. Н., Дегтярик М. М., Ивашкевич О. А. Комплексные соединения меди(II) с 1-метилтетразолом: новый способ синтеза и свойства // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 50–57.

For citation:

Bogatikov A. N., Degtyarik M. M., Ivashkevich O. A. Copper(II) complexes with 1-methyltetrazole: new method for synthesis and properties. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 50–57 (in Russ.).

Авторы:

Андрей Николаевич Богатиков – доцент кафедры общей химии и методики преподавания химии химического факультета.

Михаил Михайлович Дегтярик – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; первый проректор.

Authors:

Andrey Bogatikov, associate professor at the department of general chemistry and methods of teaching chemistry, faculty of chemistry.

bogatikov@bsu.by

Mikhail Degtyarik, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

monija@tut.by

Oleg Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; first vice-principal.

and long wave (400–50 cm⁻¹) field. In all complexes ligand shows monodentate coordination. Polymeric structure of complexes studied is formed due to bridging coordination of anions. Magnetochemical studies revealed that copper(II) chloride complexes a low-temperature ferromagnetic.

Key words: monosubstituted tetrazole; complex compounds; direct synthesis; X-ray diffraction; IR-spectroscopy; magnetochemistry.

Acknowledgements. This work was performed in framework of Topical Plan for Research and International Cooperation of Joint Institute for Nuclear Research (JINR, Dubna), Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University and Research Institute for Physical Chemical Problems of Belarusian State University (Minsk) (contract number 08/88–16).

Введение

Важнейшая особенность производных тетразола – их способность образовывать устойчивые комплексные соединения (КС) с ионами металлов переходного ряда, что представляет большой интерес для изучения процессов самосборки и самоорганизации молекул и для конструирования структур различной размерности. Актуальным также является изучение КС переходных металлов с производными тетразола, что открывает широкие возможности функционального дизайна их строения и перспективы практического применения. Кроме того, одно из основных направлений в синтезе координационных соединений – разработка способов создания молекулярных металлоорганических материалов с заданным строением, а также целенаправленный подход к управлению их физико-химическими свойствами, что, в свою очередь, предполагает поиск новых типов органических лигандов, перспективными среди которых являются производные тетразола [1–8].

Согласно [4–9] основные физико-химические свойства КС существенно зависят от ряда структурных факторов, связанных с природой лиганда и генезиса образцов, что определяет важность поиска условий синтеза металлокомплексов с воспроизводимыми свойствами. В связи с этим перспективным направлением в координационной химии переходных металлов является прямой синтез КС [10; 11], основанный на непосредственном взаимодействии порошков металлов с лигандами в среде растворителей различной природы. До настоящего времени замещенные тетразолы, как лиганды в реакциях прямого синтеза, изучены мало [3–5], что позволяет сформулировать цель настоящей работы – исследование состава, строения и свойств КС 1-метилтетразола (МТ) с ионами меди(II), полученных методом прямого синтеза.

Экспериментальная часть

Материалы, приборы и оборудование. Для синтеза комплексов использовали металлический порошок Cu с чистотой ≥99,5 % и размером частиц 13,2±1,1 мкм, NH₄NCS и концентрированную HCl. В качестве растворителей применяли этиловый спирт и диэтиловый эфир. Содержание металла в полученных комплексах определяли методом комплексонометрического титрования после минерализации образцов в концентрированных H₂SO₄ и HClO₄ [12, с. 324–325, 338–346].

ИК-спектры МТ и комплексных соединений (область 4000–400 см⁻¹) записывали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 фирмы Nicolet (США). Длинноволновые спектры (область 400–50 см⁻¹) КС регистрировали на приборе Vertex-70 фирмы Bruker Optik GmbH (Германия).

Магнетохимические исследования проводились на магнетометре Quantum Design MPMS-5 5T SQUID (Япония) при внешнем магнитном поле 1000 Gs в диапазоне температур 5–300 К. Образцы измельчались в агатовой ступке и помещались в измерительную ампулу. Измерения намагниченности и температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi_M(T)$ проводились в Лейденском университете (Нидерланды) по методу Фарадея. В качестве стандарта магнитной восприимчивости использовался Hg[Co(NCS)₄]. Диамагнитная поправка определялась из таблиц Паскаля [13; 14]. Значение эффективного магнитного момента ($\mu_{эф}$) рассчитывали по формуле

$$\mu_{эф} = \sqrt{8T\chi_M},$$

где χ_M – молярная магнитная восприимчивость, значения которой определяли из соотношения

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta},$$

где C – постоянная Кюри, см³ · моль⁻¹ · К; θ – постоянная Вейса, К; T – абсолютная температура, К [15].

Рентгеновские дифракционные данные поликристаллических комплексов регистрировали на лабораторном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (Россия) (CoK_α-излучение, Fe-фильтр).

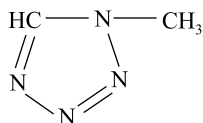


Рис. 1. 1-Метилтетразол
Fig. 1. 1-Methyltetrazole

1-Метилтетразол (рис. 1) с выходом около 70 % получали согласно методике [16] и очищали дистилляцией в вакууме ($T_{\text{кип}} = 103\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $P = 0,1$ мм рт. ст.; $T_{\text{пл}} = 39\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Синтез комплексных соединений $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$. В 15 см³ этилового спирта растворяли 0,51 г (0,006 моль) МТ и добавляли 0,096 г (0,0015 моль) порошка Cu^0 и 0,4 см³ $\text{HCl}_{\text{конц}}$. Смесь при перемешивании нагревали в колбе с обратным холодильником до 60–65 °С и выдерживали при этой температуре ~3–5 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и оставляли на воздухе. Примерно через 120–170 ч образуется поликристаллический комплекс зеленого цвета с долей выхода 75 %, который отделяли фильтрованием и промывали на фильтре охлажденным до минус 18–20 °С этиловым спиртом и сушили на воздухе. Для $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ теоретически вычислено, что массовая доля Cu составляет 21,2 %, а практически определено Cu 21,1 %.

Синтез комплексных соединений $\text{Cu}(\text{MT})_2(\text{NCS})_2$. В колбе, оборудованной холодильником, в 10 см³ этилового спирта растворяли 0,23 г (0,0027 моль) МТ и при перемешивании добавляли по 0,0027 моль (в виде порошка) Cu^0 и NH_4NCS массой 0,17 и 0,20 г соответственно. Реакционную смесь нагревали при 70–75 °С в течение 15 ч. Комплекс в виде поликристаллического порошка светло-серого цвета отделяли фильтрованием, промывали на фильтре (3·5 см³) смесью этилового спирта и диэтилового эфира (3:1), охлажденной до минус 20 °С, и сушили на воздухе. Доля выхода – 55 %. Для $\text{Cu}(\text{MT})_2(\text{NCS})_2$ теоретически вычислено, что массовая доля Cu составляет 18,3 %, а практически определено 18 % Cu .

Обсуждение результатов эксперимента

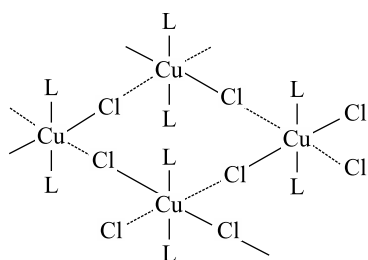


Рис. 2. Схема формирования хлоридных мостиков в слоисто-полимерной структуре комплекса $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ [7]
Fig. 2. Formation of chloro bridges in the polymeric layered structure of complex $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ [7]

Ранее [7] традиционным методом из кристаллогидрата меди(II) и 1-МТ синтезирован комплекс $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$, кристаллическая структура которого была определена с использованием данных порошковой рентгеновской дифрактометрии. В [7] подчеркивается, что в металлокомплексе $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ координационный полиэдр атома меди имеет форму вытянутого октаэдра, в экваториальной плоскости которого расположены по два атома хлора и азота двух монодентатно координированных молекул МТ, а аксиальные позиции заняты также атомами хлора от соседнего атома меди. За счет бидентатно-мостиковой координации атомов хлора кристаллическая структура этого КС является слоисто-полимерной (рис. 2).

По данным рентгеноструктурного анализа (РСА), слоисто-полимерную структуру (см. рис. 2) имеют комплексы хлорида меди(II) и с другими монозамещенными тетразолами с общей формулой CuL_2Cl_2 , где L – 1-этил-, винил-, пропил-, аллил-, гексил-, 1-(2-азидоэтил)-, бензилтетразол [15], а также 1-(2-хлорэтил)тетразол [17],

у которых заместители при атоме азота, как правило, являются линейными. Согласно [15; 17] КС Cu^{2+} , имеющие слоисто-полимерное строение, – низкотемпературные ферромагнетики.

В связи с вышесказанным представляет интерес изучение состава и строения КС, полученных методом прямого синтеза. Необходимо отметить, что поведение N-моноалкилтетразолов в реакциях прямого синтеза к настоящему времени мало изучено, поскольку основное внимание исследователей уделялось традиционным методам синтеза КС [6]. В то же время использование метода прямого синтеза в реакциях комплексообразования дает ряд преимуществ: это прежде всего одностадийный процесс формирования координационной сферы КС при непосредственном контакте растворяющегося металла и лиганда, который находится в избытке в течение всего времени протекания реакции. Кроме того, данный метод позволяет получать КС иного состава по сравнению с традиционными методами синтеза [3–5; 18; 19].

При изучении взаимодействия порошка металлической меди с 1-МТ найдено, что лучшим растворителем для проведения реакций прямого синтеза является этиловый спирт. Изменение окраски раствора в системе $\text{Cu}^0 - \text{MT} - \text{HCl} - \text{O}_2$ (кислород воздуха) при активном перемешивании свидетельствует о том, что Cu^0 начинает растворяться уже при комнатной температуре. Однако в этом случае для полного растворения металлического порошка требуется длительное время. Нагревание реакционной смеси до 60–65 °С позволяет значительно сократить время растворения Cu^0 . Поликристаллический комплекс $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ синтезируется путем медленного концентрирования полученного раствора при комнатной температуре.

В случае когда реакция протекает в присутствии роданида аммония, для полного растворения порошка металлической меди необходимо нагревание реакционной среды в течение ~15 ч при более высоких температурах (см. раздел «Экспериментальная часть»).

Рентгенофазовое исследование показало, что изученные КС являются индивидуальными соединениями, не содержащими примесей исходных и побочных веществ.

В связи с тем что не удалось вырастить монокристаллы КС, пригодные для исследования методом РСА, определение состава и строения координационного полиэдра проводилось с применением метода инфракрасной спектроскопии. Идентификация частот в ИК-спектрах изученных КС выполнена с учетом литературных сведений о спектрах свободных N-монозамещенных тетразолов, их КС с переходными металлами, в том числе меди(II) [20–26]. Наиболее информативной областью ИК-спектров МТ и его КС является группа частот колебаний связей непосредственно тетразольного цикла. Частоты колебаний связей анионов, входящих в состав или формирующих координационную сферу центрального атома, представляют собой особую группу частот, идентификация которых позволяет судить о строении координационного полиэдра. Как правило, изменения, наблюдаемые при переходе от ИК-спектра свободного N-метилтетразола к спектрам его КС (табл. 1) в области валентных и валентно-деформационных колебаний тетразольного цикла, указывают на участие тетразольного цикла в образовании координационной связи с центральным атомом металла [2–4; 18; 20–25]. Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что в ИК-спектрах КС изученного МТ происходит повышение частот колебаний связей тетразольного цикла по сравнению со спектром некоординированного лиганда на 10–21 см⁻¹. Наблюдаемое высокочастотное смещение валентно-деформационных колебаний тетразольного кольца с учетом смещения полос поглощения валентных колебаний основных связей $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{N}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ и $\nu(\text{N}-\text{N})$ характерно для подобных соединений практически всего класса азолов [26] и связано с перераспределением электронной плотности в гетероцикле вследствие локализации координационной связи на одном из атомов азота кольца [2–4; 18; 20–25]. Это хорошо согласуется с данными квантово-химических расчетов распределения электронной плотности в тетразольном цикле свободного лиганда [20; 21] и с данными РСА комплексов подобного строения [1–3; 5; 7].

Таблица 1

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах
1-метилтетразола (L) и комплексных соединений (область 4000–400 см⁻¹)

Table 1

Absorption band maxima in IR spectra of 1-methyltetrazole (L)
and its complexes (region 4000–400 cm⁻¹)

L	CuL ₂ Cl ₂	CuL ₂ (NCS) ₂	Отнесение
3136 ос.	3139 ос.	3155 ос.	$\nu(\text{CH})_{\text{Тз}}$
–	3036 с., 3019 с.	3015 с., 3008 с.	$\nu(\text{CH})_{\text{алк}} + \cdots\text{H}$
2964 с., 2880 ср.	2961 ср., 2877 сл.	2899 с.	
–	–	2171 ос., 2140 с.	$\nu(\text{NCS})$
–	–	2116 с.	
1713 ос., 1650 осл.	1757 ср., 1710 сл.	1710 с.	$\cdots\text{H}$
1498 с.	1514 ос.	1604 ос.	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1449 с., 1406 сл.	1468 с., 1445 с.	1501 с., 1473 сл.	$\nu(\text{NN})$, $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{NN}) + (\text{CH})$ $\rho(\text{CH})$
1366 сл., 1278 с.	1423 ср., 1366 с.	1465 ср., 1420 ос.	
1230 сл.	1301 сл., 1293 ср.	1268 сл.	
–	1235 ср.	1225 ср.	
1177 ос., 1111 ос.	1175 ос., 1099 ос.	1104 ос., 1079 ос.	ν , δ цикла
1051 сл., 1016 ср.	1062 ср., 1023 с.	1054 с.	
967 ср., 918 осл.	977 с., 929 осл.	974 ср., 931 сл.	

Примечания:

1. Здесь и далее в таблицах и по тексту: Тз – тетразольный цикл; алк – алкильный заместитель; ос. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, осл. – очень слабая; ν – валентные колебания, δ – деформационные колебания.

2. $\cdots\text{H}$ – водородные связи.

Кроме того, в ИК-спектрах изученных КС (см. табл. 1) происходит смещение полосы поглощения валентных колебаний связи СН тетразольного цикла – $\nu(\text{CH})$ в высокочастотную область (до 30 см^{-1}) при его координации ионом Cu^{2+} . Это может служить подтверждением локализации координационной связи в тетразольном цикле по атому азота, связанному непосредственно с атомом углерода, – N(4). Для некоординированного МТ характерно наличие межмолекулярных водородных связей, которые в ИК-спектре лиганда представлены четко выраженными полосами поглощения ($1713\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$) (см. табл. 1). В ИК-спектрах КС отмечено смещение и изменение интенсивностей этих полос поглощения в связи с изменением природы и количества атомов, участвующих в образовании водородных связей.

В длинноволновой области ИК-спектра КС $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ (табл. 2) зарегистрированы три основные полосы поглощения. Полоса поглощения сильной интенсивности при 210 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $\text{Cu}\text{--}\text{N}$ и регистрируется в виде синглета, что согласно [8; 23–25] свидетельствует о равноценности длины этих связей в координационном полиэдре. Положение и интенсивность полос поглощения валентных колебаний связей $\nu(\text{Cu}\text{--}\text{Cl})$ указывают на мостиковое связывание атомов хлора, при этом полоса поглощения при 297 см^{-1} относится к атомам хлора, занимающим экваториальные, а при 272 см^{-1} – аксиальные позиции в координационном полиэдре.

Таблица 2

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах метилтетразола (L) и комплексных соединений (область $400\text{--}50 \text{ см}^{-1}$)

Table 2

Absorption band maxima in IR spectra of 1-methyltetrazole (L) and its complexes (region $400\text{--}50 \text{ см}^{-1}$)

CuL_2Cl_2	$\text{CuL}_2(\text{NCS})_2$	Отнесение
297 ос., 272 ср.	–	$\nu(\text{Cu}\text{--}\text{Cl}_m)$
210 с.	254 с.	$\nu(\text{Cu}\text{--}\text{N}_k)$
–	332 ос.	$\nu(\text{Cu}\text{--}\text{N}_{\text{NCS}})$
–	295 с., 289 ср.	$\nu(\text{Cu}\text{--}\text{S}_{\text{NCS}})$

Примечание. м – Мостиковый; к – концевой.

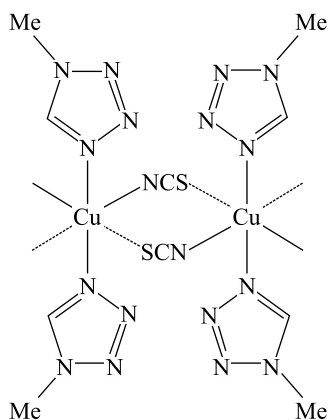


Рис. 3. Схема строения комплекса $\text{Cu}(\text{MT})_2(\text{NCS})_2$

Fig. 3. Structure of complex $\text{Cu}(\text{MT})_2(\text{NCS})_2$

В целом строение координационного полиэдра в металлокомплексе $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ можно представить как $\text{CuN}_2\text{Cl}_{4/2}$ или в виде схемы, приведенной на рис. 2. За счет несимметричных хлоридных мостиков в этом комплексе и подобных структурах образуются слои, которые способствуют возникновению обменных взаимодействий между парамагнитными центрами и вместе со слоистым характером структур обуславливают возможность ферромагнитного упорядочения спинов электронов [15; 27; 28].

В ИК-спектрах поликристаллического комплекса $\text{Cu}(\text{MT})_2(\text{NCS})_2$ (см. табл. 1 и 2) хорошо идентифицируются полосы поглощения тиоцианатной группы при 2171 , 2140 и 2116 см^{-1} , что согласно [29–31] и данным низкочастотной области спектров [22] указывает на мостиковый характер связывания тиоцианатных групп в изученном комплексе $\text{Cu}^{2+}\text{--}\text{NCS}\text{--}\text{Cu}^{2+}$ (рис. 3).

Как изложено выше, рентгеноструктурное исследование $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ [7] показало, что этот комплекс имеет слоисто-полимерное строение, это предполагает наличие у него при низких температурах ферромагнитного упорядочения спинов электронов. Для подтверждения этой гипотезы проведено исследование зависимости магнитной восприимчивости этого комплекса от температуры. Полученные экспериментальные зависимости $\chi T(T)$ и $1/\chi(T)$ для металлокомплекса $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ приведены на рис. 4 и 5 соответственно. Значение χT при комнатной температуре (300 K) составляет $1,66 \text{ K} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$, что несколько ниже теоретического значения ($1,73 \text{ K} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$), рассчитанного в приближении отсутствия обменных взаимодействий между ионами меди(II) ($S = \frac{1}{2}$, $g = 2$). При охлаждении образца значение χT увеличивается, указывая на появление ферромагнитного упорядочения.

Из наблюдаемой зависимости $1/\chi(T)$ (рис. 5) следует, что ферромагнитное упорядочение возникает при 13,5 К. При дальнейшем охлаждении наблюдается незначительное уменьшение значения χT , что может быть обусловлено антиферромагнитным упорядочением.

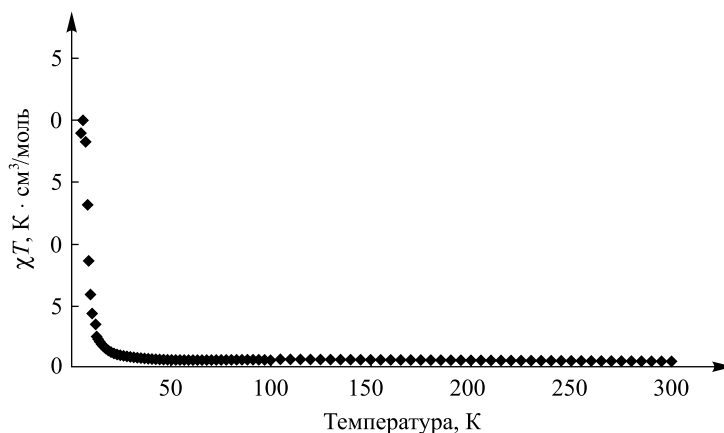


Рис. 4. Экспериментальная зависимость $\chi T(T)$ для комплекса $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$
Fig. 4. Experimental temperature dependence of $\chi T(T)$ for complex $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$

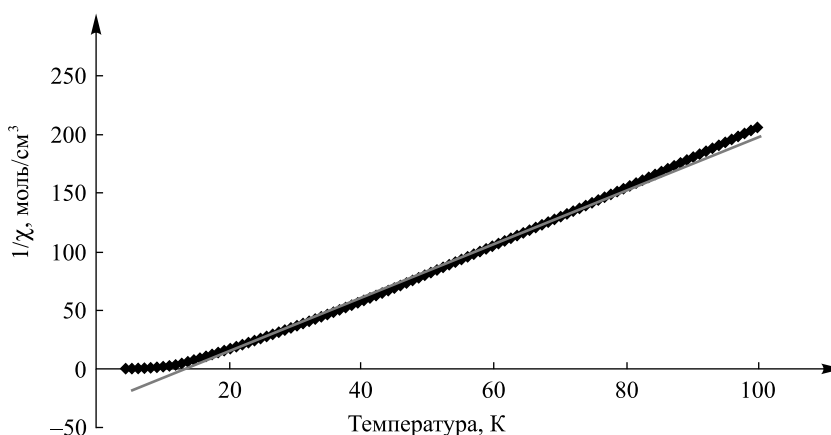


Рис. 5. Экспериментальная (фигурная линия) и теоретическая (сплошная линия) зависимости $1/\chi$ от T для комплекса $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$
Fig. 5. Experimental and theoretical (solid line) temperature dependences of $1/\chi$ for complex $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$

Из графика, представленного на рис. 5, видно, что температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi_M(T)$ исследуемого комплекса в диапазоне температур 2–300 К имеет линейный характер и подчиняется закону Кюри – Вейса с параметрами C (постоянная Кюри) и θ (постоянная Вейса), равными 0,439 К · см³/моль и 13,14 К соответственно. Положительное значение постоянной Вейса указывает на ферромагнитное упорядочение в комплексе. Отметим, что для исследованных комплексов $\text{Cu}(1\text{-R-N}_4\text{CH})_2\text{Cl}_2$ величина θ лежит в пределах от 11,7 до 18,4 К [15].

Заключение

Таким образом, изучено комплексообразование 1-метилтетразола с металлическим порошком Cu^0 , определены условия синтеза комплексных соединений и установлено, что в результате окислительного растворения металла в присутствии соляной кислоты или роданида аммония образуются с хорошим выходом мелкокристаллические металлокомплексы. На основании данных, полученных методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, порошковой рентгеновской дифрактометрии, сделан вывод о том, что во всех металлокомплексах лиганд координируется монодентатно, а полимерная структура этих комплексов формируется за счет мостикового связывания анионов. Магнетохимические исследования комплекса CuL_2Cl_2 показали, что это соединение является низкотемпературным ферромагнетиком.

Библиографические ссылки

1. Synthesis, structure, and characterizations of a new antiferromagnetic manganese(II) dichloro-bridged 1-D polymer decorated by 5-amino-1-H-tetrazole / E. A. Buvaylo [et al.] // *J. Coord. Chem.* 2015. Vol. 68, № 7. P. 1261–1272.
2. Copper(II) tetrafluoroborate with the N^3, N^4 -bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1H-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties / M. M. Degtyarik [et al.] // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, № 7. P. 18518–18526.
3. Комплексные соединения хлоридов и бромидов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с тетразол-1-ил-трис-(гидроксиметил)метаном. Синтез и строение / М. М. Дегтярик [и др.] // *Координац. химия.* 2012. Т. 38, № 2. С. 83–91.
4. Прямой синтез, строение и свойства комплексных соединений меди, кобальта и никеля с замещенными тетразолами / М. М. Дегтярик [и др.] // *Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География.* 2009. № 2. С. 6–11.
5. *trans*-Dichloridotetakis[1-(2-hydroxyethyl)-1H-tetrazole- κN^4]cobalt(II) / A. S. Lyakhov [et al.] // *Acta Crystallogr.* 2009. Vol. E65. P. m1397–m1398.
6. Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. Металлопроизводные тетразолов // *Успехи химии.* 2006. Т. 75, вып. 6. С. 569–603.
7. Синтез и кристаллическая структура комплекса катена-поли[[бис(1-метилтетразол- N^4)медь(II)]-ди- μ -хлор], $Cu-Cl_2(C_2H_4N_4)_2$, где $C_2H_4N_4$ – 1-метилтетразол / Л. С. Ивашкевич [и др.] // *Журн. неорган. химии.* 2005. Т. 50, № 1. С. 82–86.
8. Синтез, строение и свойства комплексных соединений Cu(II), Co(II) и Ni(II) с 1(2),5-диметил- и 1(2)-метил-5-амино-тетразолами / А. П. Мосалкова [и др.] // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 162–169.*
9. Catena-Poly[cobalt(II)-di- μ -chlorido- $k^4Cl : Cl-\mu$ -1,5-dimethyl-1H-tetrazole $k^2N^3 : N^4$]: an X-ray powder investigation / L. S. Ivashkevich [et al.] // *Acta Crystallogr.* 2009. Vol. E65. P. m236.
10. *Garnovskii A. D., Kharisov B. I.* Direct synthesis of coordination and organometallic compounds. Amsterdam, 1999.
11. Прямой синтез координационных соединений / В. В. Скопенко [и др.]. Киев, 1997.
12. *Крешков А. П.* Основы аналитической химии : в 2 т. М., 1970. Т. 2.
13. *Карлин Р.* Магнетохимия : пер. с англ. М., 1989.
14. *Калинников В. Т., Ракитин Ю. В.* Введение в магнетохимию. М., 1980. С. 7–40.
15. *Богатиков А. Н., Гапоник П. Н., Лавренова Л. Г.* Молекулярные ферромагнетики на основе координационных соединений Cu(II), Ni(II), Co(II) с 1-монозамещенными тетразолами // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 169–175.*
16. *Григорьев Ю. В., Маруда И. И., Гапоник П. Н.* Некоторые особенности синтеза 1-замещенных тетразолов из первичных аминов // *Вестн. АН Беларуси. Сер. хим. наук.* 1997. № 4. С. 80–84.
17. Strongly Isolated Ferromagnetic Layers in Poly-*trans*- μ -dichloro- and Poly-*trans*- μ -dibromo-bis(1-(2-chloroethyl)-tetrazole- N^4) copper(II) Complexes / A. F. Stassen [et al.] // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41, № 24. P. 6468–6473.
18. Синтез и строение тетразолсодержащих комплексов из нульвалентных металлов / А. П. Мосалкова [и др.] // *XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии : тез. докл. (Санкт-Петербург, 15–19 июня 2009 г.). СПб., 2009. С. 124–125.*
19. *Мосалкова А. П., Дегтярик М. М., Гапоник П. Н.* Прямой синтез моно- и гетерометаллических комплексов замещенных тетразолов // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 156–162.*
20. Колебательные спектры и строение производных тетразола. I. Колебательные спектры тетразола, 1-метилтетразола, 5-метилтетразола и 5-аминотетразола / М. М. Соколова [и др.] // *Журн. орган. химии.* 1975. Т. 11, № 8. С. 1744–1749.
21. Спектроскопическое и квантово-химическое исследование алкил- и алкилтетразолов / П. Н. Гапоник [и др.] // *Теорет. и эксперим. химия.* 1989. № 1. С. 33–40.
22. Infrared Spectroscopic Study of Copper(II) Complexes with N-Substituted Tetrazoles / M. M. Degtyarik // *Spectrochim. Acta. Part A.* 1987. Vol. 43A, No. 3. P. 349–353.
23. *Дегтярик М. М., Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н.* Исследование производных тетразола и их комплексных соединений методом ИК-спектроскопии // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 169–175.*
24. *Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А.* Исследование комплексных соединений меди(II) с N-монозамещенными тетразолами методом ИК-спектроскопии. (Область 400–50 cm^{-1}) // *Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География.* 2009. № 2. С. 3–6.
25. *Оглезнева И. М., Лавренова Л. Г.* ИК-спектры в области валентных колебаний связи металл – лиганд комплексов металлов с тетразолами // *Журн. неорган. химии.* 1985. Т. 30, вып. 6. С. 1473–1478.
26. Успехи координационной химии азолов / А. Д. Гарновский // *Успехи химии.* 1973. Т. 42, вып. 2. С. 177–215.
27. *Ляхов А. С., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А.* Строение комплексов хлорида меди(II) с N-замещенными тетразолами // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2005. Вып. 2. С. 9–15.*
28. Новый ферромагнетик – комплексное соединение дихлоробис(1-аллилтетразол)медь / Л. Г. Лавренова // *Журн. неорган. химии.* 1993. Т. 38, № 9. С. 1517–1518.
29. *Гарновский А. Д., Гарновский Д. А., Васильченко И. С.* Конкурентная координация: амбидентные лиганды в современной химии металлокомплексных соединений // *Успехи химии.* 1997. Т. 66, № 5. С. 434–462.
30. *Кукушкин Ю. Н., Кукушкин В. Ю.* Реакционная способность галогенидных и псевдогалогенидных лигандов в комплексах переходных металлов // *Координац. химия.* 1984. Т. 10, вып. 12. С. 1587–1618.
31. Комплексы 1- и 2-алкилтетразолов с хлоридом и роданидом Cu(II) / М. М. Дегтярик [и др.] // *Журн. общ. химии.* 1985. Т. 55, вып. 3. С. 516–522.

References

1. Buvaylo E. A., Kokozay V. N., Vassilyeva O. Y., et al. Synthesis, structure, and characterizations of a new antiferromagnetic manganese(II) dichloro-bridged 1-D polymer decorated by 5-amino-1-H-tetrazole. *J. Coord. Chem.* 2015. Vol. 68, No. 7. P. 1261–1272. DOI: 10.1080/00958972.2015.1019874.
2. Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., Ivashkevich L. S., et al. Copper(II) tetrafluoroborate with the N^3, N^4 -bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1H-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, No. 7. P. 18518–18526. DOI: 10.1039/C5DT02871J.

3. Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., Ivashkevich O. A., et al. Kompleksnye soedineniya khloridov i bromidov Co(II), Ni(II) i Cu(II) s tetrazol-1-il-tris-(gidroksimetil)metanom. Sintez i stroenie [Complexes of Co(II), Ni(II), and Cu(II) chlorides and bromides with tetrazol-1-yl-tris-(hydroxymethyl)methane: synthesis and structure]. *Koord. Khim.* 2012. Vol. 38, No. 2. P. 83–91 (in Russ.).
4. Degtyarik M. M., Mosalkova A. P., Ivashkevich O. A., et al. Direct synthesis, structure and properties of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes of monosubstituted tetrazoles. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khim. Biol. Geogr.* 2009. No. 2. P. 6–11 (in Russ.).
5. Lyakhov A. S., Mosalkova A. P., Degtyarik M. M., et al. *trans*-Dichloridotetrakis[1-(2-hydroxyethyl)-1H-tetrazole- κ N⁴]cobalt(II). *Acta Crystallogr.* 2009. Vol. E65. P. m1397–m1398. DOI: 10.1107/S1600536809042263.
6. Gaponik P. N., Voitekhovich S. V., Ivashkevich O. A. Metalloproizvodnye tetrazolov [Metal derivatives of Tetrazoles]. *Usp. Khim.* 2006. Vol. 75, No. 6. P. 569–603 (in Russ.).
7. Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Degtyarik M. M., et al. Sintez i kristallicheskaya struktura kompleksa katena-poli[[bis(1-metiltetrazol-N⁴)med'(II)]-di- μ -khloro], CuCl₂(S₂H₄N₄)₂, gde S₂H₄N₄ – 1-metiltetrazol [Synthesis and Crystal Structure of the catena-Poly[[bis(1-methyltetrazole-N⁴)copper(II)]-di- μ -chloro], complex CuCl₂(C₂H₄N₄)₂]. *Zh. Neorg. Khim.* 2005. Vol. 50, No. 1. P. 82–86 (in Russ.).
8. Mosalkova A. P., Bogatkov A. N., Degtyarik M. M., et al. Synthesis, structure and properties of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes with 1(2),5-dimethyl- and 1(2)-methyl-5-aminotetrazoles. *Sviridov read.* Minsk, 2008. Issue 4. P. 162–169 (in Russ.).
9. Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Mosalkova A. P., et al. Catena-Poly[cobalt(II)-di- μ -chlorido- k^4 Cl: Cl- μ -1,5-dimethyl-1H-tetrazole $k^2N^3:N^4$]: an X-ray powder investigation. *Acta Crystallogr.* 2009. Vol. E65. P. m236. DOI: 10.1107/S1600536809003018.
10. Garnovskii A. D., Kharisov B. I. Direct synthesis of coordination and organometallic compounds. Amsterdam, 1999.
11. Skopenko V. V., Garnovskii A. D., Kokozay V. N., et al. Pryamoi sintez koordinatsionnykh soedinenii [Direct synthesis of coordination compounds]. Kiev, 1997 (in Russ.).
12. Kreshckov A. P. Osnovi analiticheskoi khimii : in 2 vol. Mosc., 1970. Vol. 2 (in Russ.).
13. Carlin R. Magnetokhimiya [Magnetochemistry] : transl. from Engl. Mosc., 1989 (in Russ.).
14. Kalinnikov V. T., Rakin Yu. V. Vvedenie v magnetokhimiyu [Introduction to magnetochemistry]. Mosc., 1980. P. 7–40 (in Russ.).
15. Bogatkov A. N., Gaponik P. N., Lavrenova L. G. Molecular ferromagnetics on the basis of coordination compounds of Cu(II), Ni(II) and Co(II) with 1-substituted tetrazoles. *Sviridov read.* Minsk, 2008. Issue 4. P. 169–175 (in Russ.).
16. Grigoriev Yu. V., Maruda I. I., Gaponik P. N. Some peculiarities of NI-substituted tetrazoles synthesis from primary amines. *Izv. Natl. akad. nauk Belarusi. Ser. khim. nauk.* 1997. No. 4. P. 80–84 (in Russ.).
17. Stassen A. F., Kooijman H., Spek A. L., et al. Strongly Isolated Ferromagnetic Layers in Poly-*trans*- μ -dichloro- and Poly-*trans*- μ -dibromo-bis(1-(2-chloroethyl)-tetrazole-N⁴)copper(II) Complexes. *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41, No. 24. P. 6468–6473. DOI: 10.1021/ic0257470.
18. Mosalkova A. P., Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., et al. Sintez i stroenie tetrazolsoderzhashchikh kompleksov iz nul' valentnykh metallov [Synthesis and Structure Tetrazolecomprisings compounds of the zero-valent Metallic]. *XXIV Mezhdunarodnaya Chugaevskaya konferentsiya po koordinatsionnoi khimii : tezisy dokl.* (Saint Petersburg, 15–19 June, 2009). Saint Petersburg, 2009. P. 124–125 (in Russ.).
19. Mosalkova A. P., Degtyarik M. M., Gaponik P. N. Direct synthesis of mono- and heterometallic complexes of substituted tetrazoles. *Sviridov read.* Minsk, 2008. Issue 4. P. 156–162 (in Russ.).
20. Sokolova M. M., Mel'nikov V. V., Ostrovsky V. A., et al. Kolebatel'nye spektry i stroenie proizvodnykh tetrazola. I. Kolebatel'nye spektry tetrazola, 1-metiltetrazola, 5-metiltetrazola i 5-aminotetrazola [Vibrational spectra and structure of tetrazole derivatives. I. Vibrational spectra of tetrazole, 1-methyltetrazole, 5-methyltetrazole and 5-aminotetrazole]. *Zh. Org. Khim.* 1975. Vol. 11, No. 8. P. 1744–1749 (in Russ.).
21. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Bubel O. N., et al. Spektroskopicheskoe i kvantovo-khimicheskoe issledovanie alkil- i alkeniltetrazolov [Spectroscopic and quantum-chemical study of alkyl and alkenyltetrazoles]. *Teoret. Experimental. Khim.* 1989. No. 1. P. 33–40 (in Russ.).
22. Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Naumenko V. N., et al. Infrared Spectroscopic Study of Copper(II) Complexes with N-Substituted Tetrazoles. *Spectrochim. Acta. Part A.* 1987. Vol. 43A, No. 3. P. 349–353. DOI: 10.1016/0584-8539(87)80116-2.
23. Degtyarik M. M., Ivashkevich O. A., Gaponik P. N. Investigation of tetrazole derivatives and their complexes by IR spectroscopy. *Sviridov read.* Minsk, 2006. Issue 3. P. 169–175 (in Russ.).
24. Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. IR-spectroscopic study of complexes of copper(II) with N-monosubstituted tetrazoles. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khim. Biol. Geogr.* 2009. No. 2. P. 3–6 (in Russ.).
25. Oglezneva I. M., Lavrenova L. G. IK-spektry v oblasti valentnykh kolebanii svyazi metall – ligand kompleksov metallov s tetrazolami [IR spectra in the region of stretching vibrations of the metal – ligand complexes of metals with tetrazole]. *Zh. neorg. khim.* 1985. Vol. 30, issue 6. P. 1473–1478 (in Russ.).
26. Garnovskii A. D., Osipov O. A., Kuznechova L. I., et al. Advances in the Coordination Chemistry of Azoles. *Usp. Khim.* 1973. Vol. 42, issue 2. P. 177–215 (in Russ.).
27. Lyakhov A. S., Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. Stroenie kompleksov khlorida medi(II) s N-zameshchennymi tetrazolami [The structure of the complexes of copper(II) chloride with N-substituted Tetrazoles]. *Sviridov read.* Minsk, 2005. Issue 2. P. 9–15 (in Russ.).
28. Lavrenova L. G., Ikorskiy V. N., Larionov S. V., et al. Novyi ferromagnetik – kompleksnoe soedinenie dikhlorobis(1-alliltetrazol)med' [New ferromagnet – complex compound dichlorobis(1-allyltetrazole)copper]. *Zh. neorg. khim.* 1993. Vol. 38, No. 9. P. 1517–1518 (in Russ.).
29. Garnovskii A. D., Garnovskii D. A., Vasil'chenko I. S. Competitive coordination: ambidentate ligands in modern chemistry of metalcomplexes. *Usp. Khim.* 1997. Vol. 66, No. 5. P. 434–462 (in Russ.).
30. Kukushkin Yu. N., Kukushkin V. Yu. Reactivity of halide and pseudohalide ligands in transition metal complexes. *Koord. Khim.* 1984. Vol. 10, issue 12. P. 1587–1618 (in Russ.).
31. Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Lesnikovich A. I., et al. Kompleksy 1- i 2-alkiltetrazolov s khloridom i rodanidom Cu(II) [Complexes 1- and 2-alkyltetrazole of Chlorides and Thiocyanate Copper(II)]. *Zh. obschei khim.* 1985. Vol. 55, issue 3. P. 516–522 (in Russ.).

БИОАКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ni(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ КАТЕХОЛА

Г. И. ГОРБАЦЕВИЧ¹), Н. В. ЛОГИНОВА¹), К. А. НАБЕБИНА¹), С. И. СТАХЕВИЧ²),
И. Н. СЛАБКО³), Н. П. ОСИПОВИЧ⁴), Г. А. КСЕНДЗОВА⁴), И. И. АЗАРКО¹)

¹Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

²Белорусский государственный медицинский университет,
пр. Дзержинского, 83, 220116, г. Минск, Республика Беларусь

³НИЧ Белорусского государственного медицинского университета,
пр. Дзержинского, 83, 220116, г. Минск, Республика Беларусь

⁴Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь

Изучен процесс комплексообразования ионов Ni(II) с производными катехола в водно-этанольной среде. Методом потенциометрического титрования установлено, что в растворе образуются комплексы с соотношением Ni:L = 1:2, а общие константы их устойчивости находятся в интервале $7,9 \cdot 10^{14} - 1,6 \cdot 10^{15}$. Синтезированные комплексы Ni(II) являются рентгеноаморфными и нейтральными, термически устойчивыми до 150 °С. Их координационные полиэдры характеризуются плоскоквадратной геометрией и имеют состав [NiO₂N₂]. Показано, что комплексы Ni(II) проявляют умеренный или высокий уровень антимикробной активности в отношении тест-культур бактерий и грибов, а также способны восстанавливать цитохром *c*.

Ключевые слова: комплексы Ni(II); производные катехола; восстановление цитохрома *c*; антимикробная активность.

Образец цитирования:

Горбачевич Г. И., Логинова Н. В., Набеева К. А., Стахевич С. И., Слабко И. Н., Осипович Н. П., Ксендзова Г. А., Азарко И. И. Биоактивные комплексы Ni(II) с производными катехола // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 58–64.

For citation:

Harbatsevich H. I., Loginova N. V., Nabebina K. A., Stakhevich S. I., Slabko I. N., Osipovich N. P., Ksendzova G. A., Azarko I. I. Bioactive Ni(II) complexes with catechol derivatives. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 58–64 (in Russ.).

Авторы:

Глеб Иванович Горбачевич – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Н. В. Логинова.

Наталья Васильевна Логинова – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры неорганической химии химического факультета.

Ксения Андреевна Набеева – студентка химического факультета.

Сергей Игоревич Стахевич – студент фармацевтического факультета.

Ирина Николаевна Слабко – старший научный сотрудник лаборатории внутрибольничных инфекций.

Николай Павлович Осипович – кандидат химических наук; старший научный сотрудник.

Галина Анатольевна Ксендзова – кандидат химических наук; старший научный сотрудник.

Игорь Иосифович Азарко – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета.

Authors:

Hleb Harbatsevich, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

hleb.harbatsevich@gmail.com

Natalia Loginova, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

loginov@gmail.com

Kseniya Nabebina, student at the faculty of chemistry.

ksenia_n95@mail.ru

Sergei Stakhevich, student at the faculty of pharmacy.

sergeu19_95@mail.ru

Irina Slabko, senior researcher at the laboratory of nosocomial infections.

hleb.harbatsevich@gmail.com

Nikolai Osipovich, PhD (chemistry); senior researcher.

loginov@gmail.com

Galina Ksendzova, PhD (chemistry); senior researcher.

ktv-chem@mail.ru

Igor Azarko, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of semiconductor physics and nano-electronics, faculty of physics.

azarko@bsu.by

BIOACTIVE Ni(II) COMPLEXES WITH CATECHOL DERIVATIVES

H. I. HARBATSEVICH^a, N. V. LOGINOVA^a, K. A. NABEBINA^a, S. I. STAKHEVICH^b,
I. N. SLABKO^c, N. P. OSIPOVICH^d, G. A. KSENDZOVA^d, I. I. AZARKO^a^aBelarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus^bBelarusian State Medical University, Dzerzhinskogo avenue, 83, 220116, Minsk, Republic of Belarus^cScientific Research Department of Belarusian State Medical University,
Dzerzhinskogo avenue, 83, 220116, Minsk, Republic of Belarus^dResearch Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Leningradskaya street, 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus

Corresponding author: hleb.harbatsevich@gmail.com

The complexation process of Ni(II) ions with catechol derivatives in water-ethanol medium was investigated. It was found potentiometrically that complexes with the ratio M:L = 1:2 were formed in solution, their overall stability constants were equal to $7,9 \cdot 10^{14}$ – $1,6 \cdot 10^{15}$. The Ni(II) complexes synthesized were shown to be amorphous, neutral, and thermally stable up to 150 °C. Their coordination polyhedra have the composition [NiO₂N₂] and square-planar geometry. It was shown that the Ni(II) complexes demonstrate the moderate or high level of antimicrobial activity against bacteria and fungi strains tested as well as ability to reduce cytochrome *c*.

Key words: Ni(II) complexes; catechol derivatives; cytochrome *c* reduction; antimicrobial activity.

Введение

Реакции комплексообразования производных катехола с ионами металлов лежат в основе многих аналитических методов определения этих компонентов в растительных объектах, биологических средах и лекарственных средствах, а сами металлокомплексы очень часто проявляют более высокую биологическую активность (антиоксидантная, антирадикальная, антимикробная, антивирусная) *in vitro* и *in vivo* по сравнению с катехольными лигандами [1]. Ранее нами установлено, что антимикробное действие производных катехола может быть оптимизировано путем введения заместителей в бензольное кольцо и комплексообразования с ионами металлов, направленно изменяющих гидрофильно-липофильный баланс, кислотно-основные и редокс-свойства молекулы, а также позволяющих уменьшить токсичность катехольных производных [2]. Наряду с этим установлено, что некоторые пространственно экранированные производные катехола и их металлокомплексы обладают восстановительными свойствами, коррелирующими с антимикробной активностью и способностью восстанавливать цитохром *c* (сyt *c*) – один из ключевых белков дыхательной цепи микроорганизмов, являющийся потенциальной мишенью для антимикробных агентов [2].

Никель(II) представляет интерес в качестве комплексообразователя для синтеза биоактивных комплексов, так как он относится к биометаллам и входит в состав активного центра важнейших ферментов: гидролаз (уреазы), гидрогеназ, СО-дегидрогеназы, метилкоэнзим-М-редуктазы, супероксиддисмутазы и др. [3]. Кроме того, известно, что соединения Ni(II) способны подавлять рост микроорганизмов. Механизм их антимикробной активности связан со способностью ионов Ni(II) изменять морфологию цитоплазматической мембраны микроорганизмов, увеличивая ее проницаемость, что приводит к нарушению трансмембранного транспорта веществ. Показано, что ионы Ni(II) могут связываться с биомолекулами, содержащими сульфгидрильные и фосфатные группы, в частности с ДНК, нарушая процесс ее репликации, а также с различными ферментами, дезактивируя их [4]. Имеются данные об участии ионов тяжелых металлов в инактивации дыхательной цепи и генерации активных форм кислорода, что приводит к гибели микроорганизмов [5]. Таким образом, синтез комплексов Ni(II) с пространственно экранированными производными катехола представляет интерес для создания нового класса антимикробных агентов, способных одновременно воздействовать на несколько ферментных систем, благодаря чему снижается вероятность развития резистентности микроорганизмов к ним.

Материалы и методы исследований

Для синтеза комплексов Ni(II) были выбраны следующие производные 1,2-дигидроксибензола: 3-тетрагидро-1Н-1-пирролилметил-5-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол (HL^I), 3-пиперидинометил-5-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол (HL^{II}), 3-(1-азепанилметил)-5-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол (HL^{III}), 3-морфолинометил-5-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол (HL^{IV}), 3-(4-метилпиперазинометил)-5-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол (HL^V). Комплексообразование ионов Ni(II) с этими лигандами

изучали методом потенциометрического титрования в водно-этанольной среде при постоянной ионной силе в атмосфере аргона; измерения выполняли на иономере И-160МП (Беларусь). Расчет констант устойчивости комплексов, образующихся в растворе, проводили в программе *MathCad*. Синтез комплексов Ni(II) осуществляли следующим способом: к насыщенному раствору лиганда в метаноле (0,05–0,10 моль/л) постепенно при перемешивании добавляли насыщенный метанольный раствор соли металла (0,1–0,2 моль/л); после перемешивания в течение 30 мин метанол испаряли под вакуумом на роторном испарителе; полученный осадок высушивали в течение суток в вакууме. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных комплексов проводили на приборе ДРОН-2 (Россия) (CuK_α -излучение). ИК-спектры лигандов и комплексов регистрировали на ИК-спектрометре FT-IR Nicolet-380 фирмы *Thermo Electron Corporation* (США) в диапазоне 4000–500 cm^{-1} . Термограммы комплексов записывали на приборе Netzsch STA 449С (Германия) в интервале 20–450 °С со скоростью 5 град/мин. Элементный анализ синтезированных соединений выполняли по стандартным методикам [6]. Спектры поглощения растворов ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) лигандов и их комплексов Ni(II) в ацетонитриле записывали на спектрофотометре Solar PB2201 (Беларусь) в диапазоне длин волн 220–900 нм с точностью до ± 2 нм с использованием стандартной (1 см) кюветы. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов регистрировали на приборе Varian E112 (Германия) (X-диапазон; 9,3 ГГц) при температуре кипения жидкого азота (77 К) и при комнатной температуре, используя в качестве стандартов 1,1-дифенил-2-пикрилгидразильный свободный радикал и Mn^{2+} -ион в решетке MgO. Липофильность лигандов и комплексов оценивали путем определения коэффициентов распределения этих веществ в системе вода – октанол-1 [7]. Антимикробную активность соединений изучали методом серийных разведений в бульоне [8]. Кинетику восстановления с изучали согласно методике, приведенной в [2].

Результаты исследований и их обсуждение

Потенциометрическое титрование по методу Бьеррума показало, что в водно-этанольной среде в условиях эксперимента ионы Ni(II) образуют с соединениями $\text{HL}^I - \text{HL}^V$ комплексы состава $\text{M(II)} : \text{L} = 1 : 2$, общие константы устойчивости которых находятся в интервале $7,9 \cdot 10^{14} - 1,6 \cdot 10^{15}$.

Данные РФА указывают на аморфную структуру полученных осадков: их рентгенограммы имеют характерный вид – гало с угловой шириной $2\theta = 10-20^\circ$. Согласно результатам элементного анализа (табл. 1) состав комплексов соответствует общей формуле NiL_2 .

Таблица 1

Результаты элементного анализа комплексов Ni(II) с соединениями $\text{HL}^I - \text{HL}^V$

Table 1

Elemental analysis data for the Ni(II) complexes with $\text{HL}^I - \text{HL}^V$

Комплекс	Брутто-формула	Элементное содержание (вычислено/найдено, %)			
		C	H	N	Ni
$\text{Ni(L}^I)_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$	65,53/64,88	8,07/7,99	4,99/5,04	10,67/10,57
$\text{Ni(L}^{II})_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$	66,54/65,88	8,21/8,29	4,75/4,8	10,16/10,06
$\text{Ni(L}^{III})_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$	67,45/66,78	8,49/8,57	4,54/4,58	9,50/9,60
$\text{Ni(L}^{IV})_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ni}$	60,73/61,35	7,47/7,55	4,72/4,77	9,89/9,99
$\text{Ni(L}^V)_2$	$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$	62,03/62,65	8,30/8,21	9,22/9,13	9,47/9,57

Термический анализ комплексов Ni(II) проводили в атмосфере азота, идентификацию конечных продуктов их разложения осуществляли методом РФА. Отсутствие эндотермических пиков в области 60–120 °С на термограммах комплексов Ni(II) с соединениями $\text{HL}^I - \text{HL}^V$ свидетельствует о том, что они не содержат молекул растворителя в координационной сфере [9; 10]. Пики в области 210–700 °С могут быть обусловлены деструкцией лигандов и последующим разрушением комплексов, которое завершается выше 700 °С с образованием NiO [11].

Синтезированные комплексы Ni(II) практически нерастворимы в воде, умеренно растворимы в ацетонитриле, растворимы в этаноле и ацетоне и легко растворимы в диметилсульфоксиде и тетрагидрофуране. Величины молярной электропроводности растворов комплексов $\text{Ni(L}^I)_2 - \text{Ni(L}^V)_2$ в ацетонитриле ($7,7-19,8 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$) характеризуют их как неэлектролиты [12]. Коэффициенты распределения соединений $\text{HL}^I - \text{HL}^V$ и их комплексов Ni(II) определяли в системе вода – октанол-1.

Установлено, что величины логарифмов коэффициентов распределения ($\lg P_{ow}$) комплексов (2,1–2,8) превосходят эти характеристики для лигандов (0,9–1,2), что указывает на меньшую липофильность и трансмембранную способность последних.

Состав и геометрия координационных полиэдров синтезированных комплексов Ni(II) с аморфной структурой были определены спектроскопическими методами. Способы координации лигандов $HL^I - HL^V$ в комплексах установлены методом ИК-спектроскопии (табл. 2). В спектрах лигандов присутствуют полосы в области 3250–3410 cm^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям фенольных гидроксильных групп. В спектрах комплексов эти полосы смещены, что свидетельствует об участии в комплексообразовании одной из гидроксильных групп. Изменение частот колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{аром}}$ ароматического кольца (1490–1550 cm^{-1}) в спектрах комплексов Ni(II) подтверждает образование координационных связей между ионом металла и лигандом [13]. В комплексообразовании задействована также третичная аминогруппа лигандов, так как относящиеся к ней полосы (1000–1150 cm^{-1}) в ИК-спектрах комплексов батохромно смещены. Появление в спектрах комплексов новых полос, относящихся к валентным колебаниям связей Ni—O и Ni—N (600–500 cm^{-1}), подтверждает координационное взаимодействие ионов металла с атомами кислорода и азота лигандов [14].

Таблица 2

Основные максимумы полос поглощения (ν , cm^{-1}) в ИК-спектрах соединений $HL^I - HL^V$ и их комплексов Ni(II)

Table 2

Prominent IR absorption bands (ν , cm^{-1}) of the ligands $HL^I - HL^V$ and their Ni(II) complexes

Соединение	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{аром}}$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{Ni}-\text{O}, \text{Ni}-\text{N})$
HL^I	3409 с., шир.	1596 сл., 1490 с.	1393 ср., 1366 ср., 1320 ср., 1301 ср., 1190 с.	1120 ср., 1102 ср., 1033 сл.	–
$\text{Ni}(\text{L}^I)_2$	3500 ср., шир.	1557 с., 1479 ср.	1361 сл., 1274 ср., 1240 ср.	1046 ср., 1016 ср.	597 сл., 536 сл., 529 сл., 511 ср., 500 сл.
HL^{II}	3403 с., шир.	1588 сл., 1490 с.	1362 ср., 1334 ср., 1326 ср., 1307 с., 1287 ср., 1198 с., 1188 с., 1152 ср.	1098 с., 1029 сл.	–
$\text{Ni}(\text{L}^{II})_2$	3500 ср., шир.	1556 с., 1484 ср.	1361 ср., 1282 ср., 1245 ср., 1153 ср.	1102 сл., 1082 сл., 1036 с.	577 сл., 566 сл., 553 сл., 534 сл., 525 сл.
HL^{III}	3402 ср., шир.	1606 сл., 1489 с.	1362 ср., 1307 ср., 1224 ср., 1188 с.	1103 ср., 1063 ср.	–
$\text{Ni}(\text{L}^{III})_2$	3500 ср., шир.	1557 с., 1482 ср.	1361 ср., 1318 ср., 1277 ср., 1242 ср., 1209 ср.	1083 ср., 1013 ср.	568 ср., 537 сл., 516 ср., 503 сл.
HL^{IV}	3375 ср., шир.	1595 сл., 1493 с.	1394 ср., 1327 ср., 1299 с., 1273 с., 1249 ср., 1228 ср., 1192 ср.	1127 ср., 1107 с., 1071 с., 1031 ср., 1003 ср.	–
$\text{Ni}(\text{L}^{IV})_2$	3500 ср., шир.	1564 с., 1557 с.	1361 ср., 1271 ср., 1225 ср., 1202 ср., 1146 с.	1070 ср., 1034 ср., 1003 ср.	599 сл., 570 сл., 549 сл., 523 ср., 504 ср.
HL^V	3250 ср., шир.	1594 ср., 1497 ср.	1365 ср., 1348 ср., 1335 ср., 1326 ср., 1299 ср., 1257 с., 1233 с., 1216 ср., 1168 ср.	1146 ср., 1136 ср., 1111 ср., 1036 сл., 1003 с.	–
$\text{Ni}(\text{L}^V)_2$	3500 ср., шир.	1557 с., 1484 ср.	1361 с., 1281 с., 1200 ср., 1161 ср., 1146 ср.	1119 сл., 1005 ср.	536 сл., 528 сл., 515 сл., 508 ср., 501 ср.

Примечание. ν – Валентные; с. – сильный; шир. – широкий; ср. – средний; сл. – слабый.

В спектрах поглощения комплексов $Ni(L^I)_2 - Ni(L^V)_2$ наблюдается небольшой (5–10 нм) батохромный сдвиг полос внутреннего поглощения лиганда (ВПЛ) (225–300 нм) по сравнению со спектрами лигандов (табл. 3) вследствие изменения конформации их молекул при комплексообразовании [15]. Плечи в областях 300–310 и 320–330 нм могут быть отнесены к полосам переноса заряда лиганд – металл (ПЗЛМ): $N(\sigma) \rightarrow Ni(II)$ и $O_{phen} \rightarrow Ni(II)$ соответственно. Полосы с низкой интенсивностью ($\epsilon = 2,3-2,5$), характерные для $d-d$ -переходов в комплексах с плоскоквадратным хромофором $[NiO_2N_2]$, присутствуют в спектрах комплексов в области 430–470 нм [16].

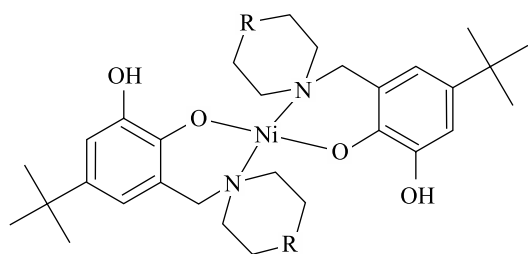
Таблица 3

Основные полосы поглощения соединений
 $HL^I - HL^V$ и их комплексов $Ni(II)$

Table 3

Prominent UV-Vis absorption bands of the ligands
 $HL^I - HL^V$ and their $Ni(II)$ complexes

Соединение	Хромофор	Полосы поглощения (λ_{max}), нм	$lg \epsilon_{max}$	Форма полиэдра
HL^{I-V}	–	220–230 (ВПЛ)	4,1–4,2	–
		270–300 (ВПЛ)	3,8–3,9	
$Ni(L^{I-V})_2$	NiO_2N_2	225–230 (ВПЛ)	4,2–4,5	Плоскоквадратная
		280–300 (ВПЛ)	3,7–3,9	
		300–310sh ($N(\sigma) \rightarrow Ni(II)$ ПЗЛМ)	3,6–3,7	
		320–330sh ($O_{phen} \rightarrow Ni(II)$ ПЗЛМ)	3,1–3,4	
		430–470 ($d-d$)	2,3–2,5	



Схематическое изображение структуры комплексов $Ni(II)$ с лигандами $HL^I - HL^V$

Schematic structures of the $Ni(II)$ complexes with $HL^I - HL^V$

Величины эффективных магнитных моментов $\mu_{эфф} = 0$ комплексов $Ni(II)$ с лигандами сильного поля свидетельствуют об их диамагнитном состоянии. На основании спектроскопических характеристик комплексов и с учетом данных [17] можно предположить, что форма полиэдров низкоспиновых комплексов $Ni(L^I)_2 - Ni(L^V)_2$ (координационное число 4) плоскоквадратная, причем лиганды $HL^I - HL^V$ участвуют в комплексообразовании с $Ni(II)$ в моноанионной форме и не окисляются в координированном состоянии при выделении комплексов в твердую фазу. Эта форма лигандов также подтверждается отсутствием в спектрах ЭПР синтезированных комплексов характерного

для феноксильных радикалов узкого синглетного сигнала с g -фактором 2,004–2,006 ($\Delta H < 7$) [18]. Схематическое изображение структуры комплексов приведено на рисунке.

Согласно данным микробиологического исследования комплексы $Ni(II)$ проявляют *in vitro* умеренный уровень активности (МИК = 0,082–0,171 мкмоль/см³) в отношении тест-культур грамположительных бактерий (*Staphylococcus aureus*), плесневых (*Aspergillus niger*) и дрожжевых (*Candida albicans*) грибов. Комплексы менее активны к штаммам грамотрицательных бактерий (*Pseudomonas aeruginosa*, МИК > 0,323 мкмоль/см³). Исходные лиганды, липофильные в меньшей степени, демонстрируют более низкий уровень антимикробной активности (МИК \geq 0,718 мкмоль/см³) по сравнению с соответствующими комплексами $Ni(II)$.

Результаты исследования взаимодействия *cyt c* с лигандами $HL^I - HL^V$ и их комплексами $Ni(II)$ представлены в табл. 4. Появление характеристических полос поглощения 550 и 520 нм при добавлении к раствору *cyt c* каждого из исследуемых соединений свидетельствует об их способности восстанавливать *cyt c in vitro*. Установлено, что среди них наиболее активными восстановителями *cyt c* являются соединения ряда $HL^I - HL^V$, а также $Ni(L^{IV})_2$ и $Ni(L^V)_2$.

Таблица 4

Скорости (v) восстановления *cyt c* с лигандами $HL^I - HL^V$
и их комплексами Ni(II)

Table 4

Rates of reduction of *cyt c* (v) of the ligands $HL^I - HL^V$
and their Ni(II) complexes

Соединение	v , нмоль · мин ⁻¹	Соединение	v , нмоль · мин ⁻¹
HL^I	1,3	$Ni(L^I)_2$	0,4
HL^{II}	1,2	$Ni(L^{II})_2$	0,5
HL^{III}	1,5	$Ni(L^{III})_2$	0,6
HL^{IV}	1,3	$Ni(L^{IV})_2$	0,8
HL^V	1,0	$Ni(L^V)_2$	0,9

Заключение

Таким образом, сочетание антимикробного эффекта комплексов Ni(II) с производными катехола и их способности восстанавливать *cyt c* – компонент дыхательной цепи микроорганизмов – позволяет рассматривать их в качестве потенциальных химиотерапевтических агентов с новым механизмом действия.

Библиографические ссылки

1. *Машиковский М. Д.* Лекарственные средства : пособие для врачей. 14-е изд. М., 2001.
2. Redox-active silver(I) complexes with sterically hindered 1,2-dihydroxybenzene derivatives: reduction of cytochrome *c* and antimicrobial activity / N. V. Loginova [et al.] ; ed. R. Thom // *Cytochromes b and c: Biochemical Properties, Biological Functions and Electrochemical Analysis*. N. Y., 2013.
3. *Walsh C. T., Orme-Johnson W. H.* Nickel enzymes // *Biochemistry*. 1987. Vol. 26. P. 4901–4906.
4. *Chaudhary R. G.* Synthesis of Ni nanoparticles: Microscopic investigation, an efficient catalyst and effective antibacterial activity // *Adv. Mater. Lett.* 2015. Vol. 6. P. 990–998.
5. *Holt K. B., Bard A. J.* Interaction of silver(I) ions with the respiratory chain of *Escherichia coli*: an electrochemical and scanning electrochemical microscopy study of the antimicrobial mechanism of micromolar Ag^+ // *Biochemistry*. 2005. Vol. 44. P. 13214–13223.
6. *Климова В. А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1975.
7. *Leo A., Hansch C., Elkins D.* Partition coefficients and their uses // *Chem. Rev.* 1971. Vol. 71. P. 525–616.
8. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам / ФБГУ «Центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора» Управления делами Президента Российской Федерации. М., 2004.
9. *Кужушкин Ю. Н.* Термические превращения координационных соединений в твердой фазе. Л., 1981.
10. *Логвиненко В. А.* Термический анализ координационных соединений и клатратов. Новосибирск, 1982.
11. *Mohamed G. G.* Synthesis, spectroscopic and thermal characterization of sulphur complexes of iron, manganese, copper, cobalt, nickel, and zinc salts. Antibacterial and antifungal activity // *Spectrochim. Acta*. 2010. Vol. 76. P. 341–347.
12. *Geary W. J.* The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds // *Coord. Chem. Rev.* 1971. Vol. 7. P. 81–122.
13. *Lewandowski W.* The influence of metals on the electronic system of biologically important ligands. Spectroscopic study of benzoates, salicylates, nicotinate and iso-orotates // *J. Inorg. Biochem.* 2005. Vol. 99. P. 1407–1423.
14. *Накамато К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.
15. *Степанов Б. И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М., 1977.
16. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений : в 2 ч. М., 1987. Ч. 2.
17. *Басоло Ф.* Механизм неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. М., 1971.
18. *Shultz D. A.* Preparation and characterization of a bis-semiquinone: a bidentate dianion biradical // *J. Org. Chem.* 1995. Vol. 60. P. 3578–3579.

References

1. Mashkovskii M. D. Medical Drugs. 14th ed. Mosc., 2001 (in Russ.).
2. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Osipovich N. P., et al. Redox-active silver(I) complexes with sterically hindered 1,2-dihydroxybenzene derivatives: reduction of cytochrome *c* and antimicrobial activity. Ed. R. Thom. *Cytochromes b and c: Biochemical Properties, Biological Functions and Electrochemical Analysis*. N. Y., 2013.
3. Walsh C. T., Orme-Johnson W. H. Nickel enzymes. *Biochemistry*. 1987. Vol. 26. P. 4901–4906.
4. Chaudhary R. G. Synthesis of Ni nanoparticles: Microscopic investigation, an efficient catalyst and effective antibacterial activity. *Adv. Mater. Lett.* 2015. Vol. 6. P. 990–998.

5. Holt K. B., Bard A. J. Interaction of silver(I) ions with the respiratory chain of *Escherichia coli*: an electrochemical and scanning electrochemical microscopy study of the antimicrobial mechanism of micromolar Ag^+ . *Biochemistry*. 2005. Vol. 44. P. 13214–13223.
6. Klimova V. A. Basic micromethods of organic compounds analysis. Mosc., 1975 (in Russ.).
7. Leo A., Hansch C., Elkins D. Partition coefficients and their uses. *Chem. Rev.* 1971. Vol. 71. P. 525–616.
8. Opredelenie chuvstvitel'nosti mikroorganizmov k antibakterial'nym preparatam [Determination of microorganisms sensitivity to antibacterial agents]. FBGU «Tsentr gosudarstvennogo sanitarno-epidemiologicheskogo nadzora» Upravleniya delami Prezidenta Rossiiskoi Federatsii. Mosc., 2004 (in Russ.).
9. Kukushkin Y. N. Termicheskie prevrashcheniya koordinatsionnykh soedinenii v tverdoi faze [Thermal transformations of coordination compounds in solid state]. Leningr., 1981 (in Russ.).
10. Logvinenko V. A. Termicheskii analiz koordinatsionnykh soedinenii i klatratov [Thermal analysis of coordination compounds and clatrates]. Novosib., 1982 (in Russ.).
11. Mohamed G. G. Synthesis, spectroscopic and thermal characterization of sulphiride complexes of iron, manganese, copper, cobalt, nickel, and zinc salts. Antibacterial and antifungal activity. *Spectrochim. Acta*. 2010. Vol. 76. P. 341–347.
12. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* 1971. Vol. 7. P. 81–122.
13. Lewandowski W. The influence of metals on the electronic system of biologically important ligands. Spectroscopic study of benzoates, salicylates, nicotines and isoorotates. *J. Inorg. Biochem.* 2005. Vol. 99. P. 1407–1423.
14. Nakamoto K. IR-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii [Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Mosc., 1991 (in Russ.).
15. Stepanov B. I. Vvedenie v khimiyu i tekhnologiyu organicheskikh krasitelei [Introduction in chemistry and technology of dye-stuffs]. Mosc., 1977 (in Russ.).
16. Liver E. Elektronnaya spektroskopiya neorganicheskikh soedinenii [Inorganic electronic structure and spectroscopy] : in 2 parts. Mosc., 1987. Part 2 (in Russ.).
17. Basolo F. Mekhanizm neorganicheskikh reaktsii. Izuchenie kompleksov metallov v rastvore [Investigation of metal complexes in solution]. Mosc., 1971 (in Russ.).
18. Shultz D. A. Preparation and characterization of a bis-semiquinone: a bidentate dianion biradical. *J. Org. Chem.* 1995. Vol. 60. P. 3578–3579.

Статья поступила в редакцию 17.01.2016.
Received by editorial board 17.01.2016.

УДК 544.77.023.523

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОАГУЛЯНТОВ НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСИЙ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

А. В. ЗЫГМАНТ¹⁾, Т. А. САВИЦКАЯ¹⁾, Н. Г. ЦЫГАНКОВА¹⁾, Д. Д. ГРИНШПАН¹⁾

¹⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь

С помощью метода лазерной дифракции проведено исследование влияния состава алюминийсодержащих коагулянтов на коллоидно-химические характеристики дисперсий гуминовых соединений (средний диаметр частиц, распределение частиц по размерам, плотность коагуляционных агрегатов, скорость седиментации). Показано, что форма и структура коагуляционных агрегатов могут быть охарактеризованы путем сопоставления экспериментально определенных величин их фрактальной размерности с данными компьютерного моделирования. Установлено, что при использовании сульфата алюминия размер коагуляционных агрегатов увеличивается, а их плотность уменьшается при переходе от дисперсий чистого гидроксида алюминия к дисперсиям его агрегатов с гуминовыми соединениями. В случае применения в качестве коагулянта пентагидроксохлорида алюминия наблюдается обратная зависимость.

Ключевые слова: дисперсии; коагулянты; сульфат алюминия; хлорид пентагидроксодиалюминия; скорость седиментации; гуминовые соединения.

INFLUENCE OF ALUMINIUM COAGULANTS COMPOSITION ON COLLOIDAL CHARACTERISTICS OF HUMIC SUBSTANCES DISPERSIONS

A. V. ZYHMANT^a, T. A. SAVITSKAYA^a, N. G. TSYHANKOVA^a, D. D. HRYNSHPAN^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Leningradskaya street, 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus

Corresponding author: alesiazyhmant@gmail.com

The effect of aluminium coagulants composition on colloidal characteristics of humic substances dispersions (diameter, particle size distribution, density and sedimentation rate of aggregates) was investigated by using of laser diffraction method. Aggregates shape and structure were characterized by the experimentally determined fractal dimension

Образец цитирования:

Зыгмант А. В., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Д. Влияние состава алюминийсодержащих коагулянтов на коллоидно-химические характеристики дисперсий гуминовых веществ // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 65–73.

For citation:

Zyhmant A. V., Savitskaya T. A., Tsyhankova N. G., Hrynsphan D. D. Influence of aluminium coagulants composition on colloidal characteristics of humic substances dispersions. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 65–73 (in Russ.).

Авторы:

Алеся Владимировна Зыгмант – младший научный сотрудник.

Татьяна Александровна Савицкая – кандидат химических наук, доцент; профессор кафедры физической химии, ведущий научный сотрудник.

Надежда Георгиевна Цыганкова – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник.

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

Authors:

Alesia Zyhmant, junior researcher.

alesiazyhmant@gmail.com

Tatsiana Savitskaya, PhD (chemistry), docent; professor at the department of physical chemistry, leading researcher.

savitskayaTA@bsu.by

Nadzeia Tsyhankova, PhD (chemistry); leading researcher.

ng-tyg@mail.ru

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

grinshpan@bsu.by

values in the comparison with computer simulation data. The mixed aggregates size in the humic substances dispersions was founded to increase in the case of aluminium sulphate as a coagulant according to the aluminium hydroxide dispersion when alone. Otherwise, the density of mixed aggregates is lower than for the aggregates in aluminium hydroxide dispersion. In the case of pentahydroxodialuminium chloride, the reverse relationships were observed.

Key words: dispersions; coagulants; aluminium sulphate; pentahydroxodialuminium chloride; sedimentation rate; kaolin; humic substances.

Введение

Для природных поверхностных вод характерно высокое содержание гуминовых веществ, которые представляют собой высокомолекулярные полифункциональные соединения. Они могут находиться в воде как в растворенном виде, так и в виде дисперсных частиц [1; 2]. Высокое содержание в воде гуминовых соединений (ГС) приводит к ухудшению органолептических свойств воды – вкуса, запаха, мутности и цветности, активному росту микроорганизмов ввиду наличия необходимых для их питания органических субстратов, увеличению расхода дезинфицирующих реагентов, что, в свою очередь, может обусловить повышение содержания опасных побочных продуктов дезинфекции воды, например трихлорметана [3]. Кроме того, одной из функций ГС в биосфере является транспортная, поэтому они могут связывать токсичные вещества антропогенного происхождения (пестициды, тяжелые металлы, радионуклиды) и способствовать их перемещению [1; 4; 5], поэтому эффективность удаления ГС в процессе коагуляции в значительной степени определяет качество очищенной воды [6].

Наиболее широко применяемые неорганические коагулянты – соединения алюминия [7]. Однако, несмотря на большой объем информации, единого подхода, позволяющего объяснить различную эффективность их действия при удалении различных загрязнителей, в настоящее время не существует [8–12]. В связи с этим необходимо продолжение исследований, направленных на установление взаимосвязи между химическим составом коагулянтов и свойствами дисперсий, образующихся в результате коагуляции [13; 14].

Цель настоящей работы – изучение влияния состава алюминийсодержащих коагулянтов на коллоидно-химические характеристики модельных дисперсий гуминовых веществ.

Материалы и методики исследования

Для создания исходной дисперсии ГС 20 см³ оксидата торфа (ЗАО «Юнатэкс», Беларусь) помещали в мерную колбу объемом 1 дм³ и доводили до метки дистиллированной водой. Чтобы приготовить модельную дисперсию ГС, 10 или 15 см³ исходной дисперсии разбавляли до 1 дм³ раствором КНСО₃ (9 ммоль/дм³) и NaCl (9 ммоль/дм³). Показатель pH полученных дисперсий был равен 8,2 ± 0,2, мутность – 8 ± 1 и 12 ± 1 мг/дм³, цветность – 230 ± 20 и 310 ± 40 град, поглощение в УФ-области (UV_{254}) составляло 0,24 ± 0,02 и 0,33 ± 0,02 соответственно. Измерение pH проводили с помощью pH-метра ThermoOrion 310 (США). Мутность определяли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-3-01 (Россия) путем сравнения оптической плотности дисперсии со стандартной суспензией формазина согласно ГОСТ 3351–74. Цветность также устанавливали на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 по хромово-кобальтовой шкале в соответствии с ГОСТ 3351–74. Поглощение в УФ-области определяли с помощью спектрометра Metertech SP-8001 (Тайвань) при длине волны $\lambda = 254$ нм.

Характеристики модельных дисперсий представлены в табл. 1. Средний диаметр частиц $\langle d \rangle$, удельная внешняя поверхность $S_{\text{внешн. уд}}$ и объемная концентрация C_U , а также распределение частиц по размерам установлены с помощью лазерного анализатора дисперсности MasterSizer 3000 (Malvern Ltd., Великобритания).

Таблица 1

Характеристики модельных дисперсий ГС

Table 1

Characteristics of HS model dispersions

Мутность, мг/дм ³	$\langle d \rangle$, мкм	$S_{\text{внешн. уд}}$, м ² /кг	$C_U \cdot 10^4$, об. %	ρ , кг/м ³	$u \cdot 10^3$, м/с
8	60 ± 10	360 ± 40	3,3 ± 0,5	1150 ± 20	0,3 ± 0,1
12	70 ± 10	350 ± 30	5,5 ± 0,6	1130 ± 10	0,4 ± 0,1

Расчет средней плотности частиц $\rho_{\text{ч}}$, образовавшихся в результате гидролиза коагулянта, проводили по формуле

$$\rho_{\text{ч}} = \rho_{\text{в}} + \frac{m_{\text{тв}}}{0,01 \rho_{\text{тв}} C_U V_{\text{сист}}} (\rho_{\text{тв}} - \rho_{\text{в}}), \quad (1)$$

где $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, в условиях проведения эксперимента ($t = 20$ °С) $\rho_{\text{в}} = 998,23$ кг/м³; $m_{\text{тв}}$ – масса гидроксида, образовавшегося при полном гидролизе коагулянта, которую рассчитывали исходя из навески коагулянта; $\rho_{\text{тв}}$ – плотность гидроксида алюминия, составляющая 2424 кг/м³ [15]; $V_{\text{сист}}$ – объем исследуемой системы, равный 1 дм³.

Для расчета плотности агрегатов, образующихся в присутствии коагулянта и частиц модельной дисперсной системы, использовали формулу

$$\rho_{\text{ч}} = \rho_{\text{в}} + \frac{1}{0,01 C_U V_{\text{сист}}} \left(m_{\text{тв1}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{в}}}{\rho_{\text{тв1}}} \right) + m_{\text{тв2}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{в}}}{\rho_{\text{тв2}}} \right) \right), \quad (2)$$

где $m_{\text{тв1}}$ – масса гидроксида алюминия, образовавшегося при полном гидролизе коагулянта; $m_{\text{тв2}}$ – масса ГС, рассчитанная на основании концентрации исходных дисперсий; $\rho_{\text{тв1}}$ – плотность гидроксида алюминия (2424 кг/м³ [15]); $\rho_{\text{тв2}}$ – плотность ГС (1500 кг/м³ [16]).

Выражения (1) и (2) получены на основании формул, приведенных в [17, с. 186].

Скорость седиментации u рассчитывали по формуле [18]

$$u = \frac{2g(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{в}})(\langle d \rangle / 2)^2}{9\eta}, \quad (3)$$

где $g = 9,80665$ м/с² – ускорение свободного падения; $\langle d \rangle$ – средний диаметр частиц, определенный методом лазерной дифракции; $\eta = 1,0050 \cdot 10^{-3}$ кг/(м · с) – вязкость воды.

Для коагуляции модельных дисперсий использовали два коагулянта: сульфат алюминия (СА) (производитель – компания *Sigma-Aldrich*, Германия) и пентагидроксохлорид алюминия марки «Бриллиант-50» (Б-50) (производитель – ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», Россия) (табл. 2), которые добавляли к модельным дисперсиям непосредственно в виде порошков, а не растворов.

Таблица 2

Характеристики исследуемых коагулянтов

Table 2

Characteristics of tested coagulants

Коагулянт	Содержание основного вещества (в расчете на Al ₂ O ₃), %	Химическая формула	Основность, %
СА	17 ± 2	Al ₂ (SO ₄) ₃ · nH ₂ O, n = 14–18	–
Б-50	48 ± 4	Al ₂ (OH) ₅ Cl	83

Для исследования коллоидно-химических свойств агрегатов продуктов гидролиза коагулянтов и частиц модельных дисперсий навеску коагулянта, содержащего 71 мг основного вещества в пересчете на Al₂O₃, добавляли к 1 дм³ модельной суспензии, приготовленной, как описано выше, и затем перемешивали со скоростью 150 об/мин в течение 1,5 мин. Распределение частиц по размерам, внешнюю удельную поверхность и объемную концентрацию образовавшихся агрегатов определяли также с помощью лазерного анализатора дисперсности MasterSizer 3000 в течение 30 мин [19]. После этого дисперсию отстаивали в течение 30 мин, отбирали образец надосадочной жидкости и определяли мутность, цветность и интенсивность поглощения в УФ-области на длине волны $\lambda = 254$ нм, косвенно характеризующую содержание растворенного органического углерода в воде.

Значения фрактальной размерности агрегатов рассчитывали исходя из данных, полученных с помощью MasterSizer 3000, по углу наклона графика зависимости логарифма интенсивности рассеяния от логарифма момента рассеяния q в соответствии с [20] и рекомендациями производителя прибора:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2},$$

где n – показатель преломления дисперсионной среды; λ – длина волны излучения лазера, нм; θ – угол рассеяния, рад.

Результаты исследования и их обсуждение

Характеристики агрегатов, сформировавшихся при взаимодействии частиц гидроксида алюминия, являющихся продуктами гидролиза СА, с частицами дисперсий ГС через 30 мин после смешения, представлены в табл. 3. Как видно из данных табл. 3, такое взаимодействие приводит к увеличению размеров частиц дисперсии, что можно объяснить адсорбцией на поверхности частиц гидроксида алюминия меньших по размерам частиц ГС (см. табл. 1). При этом плотность агрегатов, рассчитанная исходя из данных объемной концентрации, закономерно уменьшается при переходе от дисперсий чистого гидроксида алюминия к его агрегатам с ГС.

Таблица 3

Характеристики дисперсий ГС в присутствии СА

Table 3

Characteristics of humic substances dispersions in the presence of AS

Состав дисперсной фазы	$\langle d \rangle$, мкм	$S_{\text{внешн. уд}}$, м ² /кг	C_U , об. %	ρ , кг/м ³	$u \cdot 10^3$, м/с
СА	350 ± 30	35 ± 4	$0,17 \pm 0,01$	1036 ± 2	$2,5 \pm 0,5$
СА + ГС (8 мг/дм ³)	620 ± 40	18 ± 2	$0,7 \pm 0,1$	1008 ± 1	$2,1 \pm 0,3$
СА + ГС (12 мг/дм ³)	800 ± 70	16 ± 2	$0,9 \pm 0,1$	1006 ± 1	$2,8 \pm 0,3$

Несмотря на увеличение размеров смешанных агрегатов для обеих модельных дисперсий (см. табл. 3), скорость их седиментации в случае дисперсии ГС с мутностью 8 мг/дм³ уменьшается по сравнению с дисперсией, полученной из чистого СА, и увеличивается при дисперсии ГС с мутностью 12 мг/дм³.

Кривые распределения по размерам агрегатов, сформировавшихся в различные моменты времени в результате гидролиза СА в водной среде и в присутствии ГС, представлены на рис. 1, в соответствии с которым скорость роста размеров агрегатов из чистого гидроксида алюминия ниже, чем скорость роста смешанных агрегатов гидроксида алюминия с ГС. При этом конечный размер смешанных агрегатов больше.

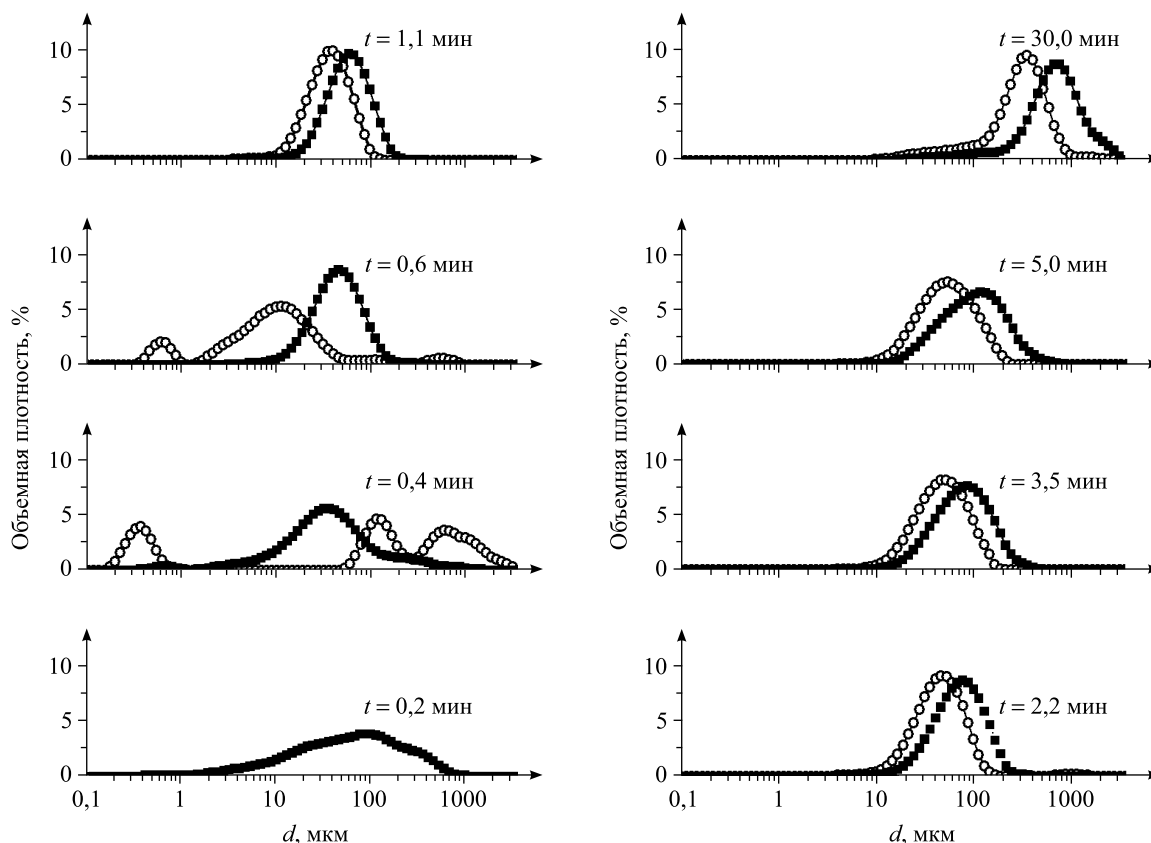


Рис. 1. Распределение по размерам агрегатов, полученных из СА (1), СА, ГС (12 мг/дм³) (2), в различные моменты времени: —○— 1; —■— 2

Fig. 1. Size distributions of aggregates formed from AS (1), AS and HS 12 mg/dm³ (2) at different time points: —○— 1; —■— 2

В случае использования Б-50 для коагуляции модельных дисперсий наблюдается иная картина (табл. 4). Смешанные агрегаты, содержащие гидроксид алюминия, образовавшийся в результате гидролиза Б-50, и ГС, значительно меньше (1200–1300 мкм) агрегатов, содержащих только гидроксид алюминия (1500 мкм). При этом переход от агрегатов гидроксида алюминия, полученных из Б-50, к смешанным агрегатам гидроксида и ГС не сопровождается значительным изменением плотности. Еще одним отличием Б-50 от СА является тот факт, что в случае увеличения концентрации ГС происходит уменьшение размеров агрегатов при практически неизменной плотности, а также падение скорости седиментации.

Таблица 4

Характеристики дисперсий ГС в присутствии Б-50

Table 4

Characteristics of humic substances dispersions in the presence of B-50

Вид агрегата	$\langle d \rangle$, мкм	$S_{\text{внешн. уд}}$, м ² /кг	C_U , об. %	ρ , кг/м ³	$u \cdot 10^3$, м/с
Б-50	1530 ± 70	7 ± 1	2,1 ± 0,1	1001 ± 1	3,9 ± 0,4
Б-50 + ГС (8 мг/дм ³)	1290 ± 70	8 ± 1	1,9 ± 0,2	1002 ± 1	3,3 ± 0,3
Б-50 + ГС (12 мг/дм ³)	1180 ± 60	9 ± 1	1,9 ± 0,2	1002 ± 1	2,8 ± 0,3

Кривые распределения по размерам агрегатов, сформировавшихся из Б-50 в водной среде и в дисперсии ГС, приведены на рис. 2. Агрегаты гидроксида алюминия, полученные из Б-50, характеризуются более высокой скоростью роста размеров в сравнении со смешанными агрегатами. Данный факт свидетельствует о большей склонности к агрегации частиц гидроксида алюминия, полученных из Б-50, по сравнению с частицами, полученными из СА.

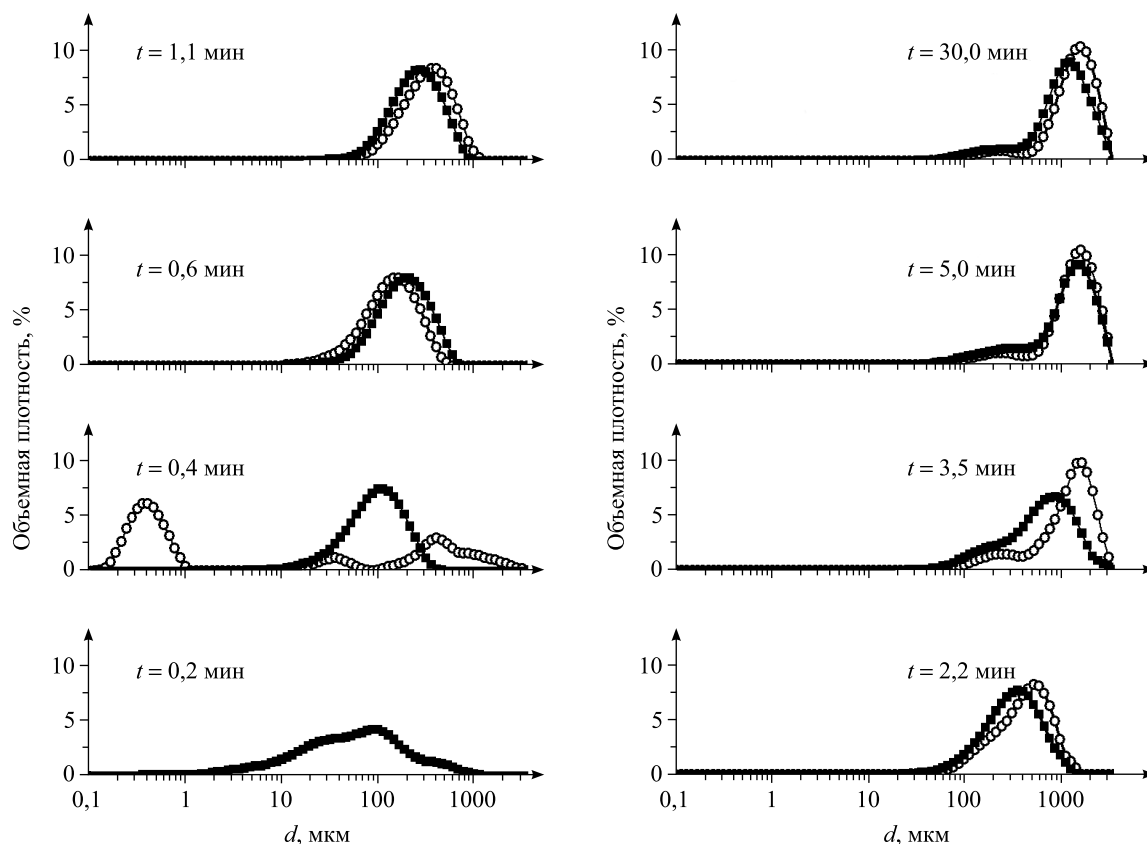


Рис. 2. Распределения по размерам агрегатов, полученных из Б-50 (1), Б-50, ГС (12 мг/дм³) (2), в различные моменты времени: —○— 1; —■— 2

Fig. 2. Size distributions of aggregates formed from B-50 (1), B-50 and HS 12 mg/dm³ (2) at different time points: —○— 1; —■— 2

Для более детальной характеристики структуры агрегатов нами с помощью лазерного анализатора дисперсности MasterSizer 3000 была осуществлена оценка их фрактальной размерности D_f (табл. 5) и одновременно проведено моделирование структуры агрегатов в приближении диффузионно-лимитированной агрегации (Diffusion Limited Aggregation, DLA) [21] с применением программного обеспечения DLA version 1.13.02 и POV-Ray version 3.7. Рассчитанные модели агрегатов с различной величиной фрактальной размерности приведены на рис. 3.

Таблица 5

Величина фрактальной размерности
для различных систем

Table 5

Fractal dimension value for different systems

№ п/п	D_f	Система
1	$1,93 \pm 0,02$	ГС 12 мг/дм ³
2	$1,95 \pm 0,03$	ГС 8 мг/дм ³
3	$2,23 \pm 0,02$	СА
4	$2,31 \pm 0,02$	СА + ГС 12 мг/дм ³
5	$2,32 \pm 0,01$	СА + ГС 8 мг/дм ³
6	$2,47 \pm 0,02$	Б-50 + ГС 12 мг/дм ³
7	$2,49 \pm 0,02$	Б-50 + ГС 8 мг/дм ³
8	$2,59 \pm 0,02$	Б-50

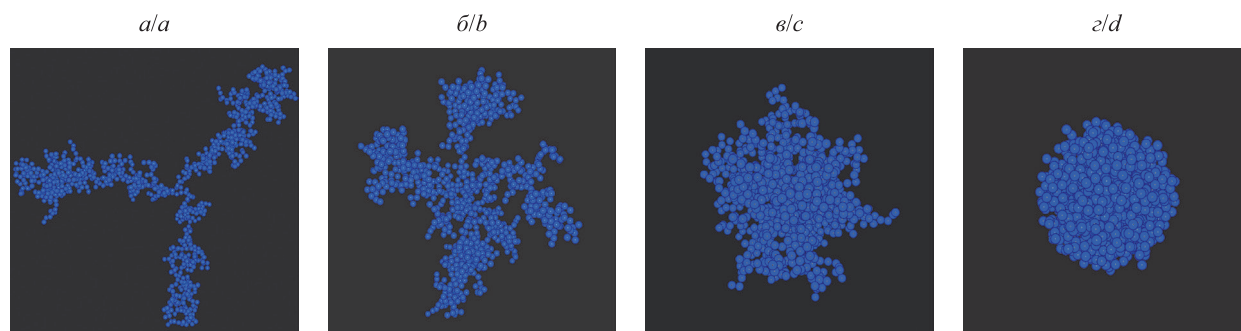


Рис. 3. Результаты компьютерного моделирования агрегатов с различной величиной фрактальной размерности D_f : а – 1,7; б – 2,0; в – 2,3; г – 2,6

Fig. 3. Computer simulations results of aggregates with different fractal dimension value D_f : а – 1.7; б – 2.0; в – 2.3; г – 2.6

Для фрактальных объектов соотношение между массой M и размером R выражается соотношением [20]

$$M = R^{D_f},$$

где $D_f \in (1; 3)$ – фрактальная размерность.

Агрегаты с большой плотностью упаковки должны характеризоваться высокими значениями фрактальной размерности, близкими к 3, а низкие значения D_f (2 и меньше) свидетельствуют об образовании разветвленных структур (см. рис. 3).

Действительно, как видно из рис. 3, с увеличением значения фрактальной размерности плотность упаковки частиц в агрегатах возрастает. Так, частицы ГС с $D_f = 1,9-2,0$ имеют древовидную форму, а частицы дисперсии гидроксида алюминия, образующейся в результате гидролиза коагулянтов, представляют собой более (для Б-50 $D_f \approx 2,6$) или менее (для СА $D_f \approx 2,3$) плотные агрегаты с формой, близкой к сферической.

При коагуляции дисперсии ГС ($D_f = 1,9-2,0$) сульфатом алюминия фрактальная размерность конечных агрегатов несколько увеличивается ($D_f = 2,31$), а в случае Б-50, наоборот, уменьшается с 2,59 для агрегатов из Б-50 до 2,47–2,49 для смешанных агрегатов Б-50 + ГС. Из приведенных данных следует, что если в процессе коагуляции участвуют агрегаты с невысокой плотностью упаковки частиц (например, СА и ГС), в полостях структуры которых могут размещаться другие агрегаты, увеличивая тем самым число контактов между ними, то плотность упаковки частиц в смешанном агрегате выше, чем у исходных агрегатов. Если же в процессе коагуляции участвуют агрегаты с более высокой плотностью упаковки первичных частиц (например, агрегаты из Б-50), то плотность упаковки частиц в смешанном агрегате снижается, на что указывает уменьшение фрактальной размерности.

Таким образом, в случае Б-50 скорость роста агрегатов частиц коагулянта и их размеры выше, чем в случае СА, что в итоге должно приводить к более эффективной коагуляции.

Эффективность коагуляции дисперсий ГС оценивали по мутности, цветности и поглощению в УФ-области. Полученные результаты представлены в табл. 6, согласно данным которой применение СА приводит к большему снижению рН исходной дисперсии в сравнении с использованием Б-50, что является следствием высокого значения основности последнего. При этом коагуляция дисперсий ГС с помощью Б-50 протекает эффективнее, чем СА, на что указывают более низкие значения мутности дисперсий после отстаивания.

Таблица 6

Результаты коагуляции дисперсий ГС различными коагулянтами

Table 6

Results of HS dispersions coagulation

Параметр	Модельная дисперсия ГС	Модельная дисперсия ГС в присутствии СА	Модельная дисперсия ГС в присутствии Б-50
рН	$8,2 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,2$
$\langle d \rangle$, мкм	70 ± 10	800 ± 70	1180 ± 60
$u \cdot 10^3$, м/с	$0,4 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,3$
Мутность, мг/дм ³	12 ± 1	$2,8 \pm 0,2$	$<0,1$
Цветность, град	310 ± 40	29 ± 2	5 ± 2
UV_{254}	$0,33 \pm 0,02$	$0,044 \pm 0,009$	$0,014 \pm 0,003$

Из сравнения результатов, полученных при коагуляции дисперсий ГС, с результатами исследования процесса коагуляции дисперсий каолина [22] следует, что, несмотря на различную природу дисперсных частиц, для процесса их коагуляции характерны одинаковые закономерности: для каолина, как и для ГС, в случае СА наблюдалось увеличение размеров частиц при переходе от частиц гидроксида алюминия к его агрегатам с каолином, а в случае Б-50, наоборот, – уменьшение.

Заключение

С помощью метода лазерной дифракции изучено влияние состава алюминийсодержащих коагулянтов на коллоидно-химические характеристики дисперсий гуминовых веществ, моделирующих цветность загрязненных вод, рассчитаны плотности и скорости седиментации коагуляционных агрегатов.

Установлено, что размер коагуляционных агрегатов при использовании СА увеличивается при переходе от дисперсий гидроксида алюминия к дисперсиям его агрегатов с ГС, а при применении Б-50, наоборот, – уменьшается. При этом плотность коагуляционных агрегатов в случае СА уменьшается при переходе от дисперсий гидроксида алюминия к дисперсиям смешанных агрегатов с ГС, а в случае Б-50 – не изменяется. Противоположные зависимости свойств коагуляционных агрегатов от состава исходных коагулянтов позволяют высказать предположение о различных механизмах дестабилизации модельных дисперсий с помощью СА и Б-50. Сопоставление экспериментально определенных величин фрактальной размерности и данных компьютерного моделирования позволило охарактеризовать форму и структуру коагуляционных агрегатов.

Библиографические ссылки

1. Rodríguez J., Schlenger P., García-Valverde M. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV-Vis, FTIR and ¹H NMR techniques // *Sci. Total Environment*. 2016. Vol. 541. P. 623–637.
2. Взаимодействие гуминовых кислот с ионами металлов и структура металлгуминовых комплексов / И. И. Лиштван [и др.] // *Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География*. 2012. № 2. С. 12–16.
3. Exall K. N., Vanloon G. W. Using Coagulants to Remove Organic Matter // *J. AWWA*. 2000. Vol. 92, № 11. P. 93–102.
4. Орлов Д. С. Свойства и функции гуминовых веществ. М., 1993.
5. Аввакумова Н. П. Гуминовые вещества – фактор защиты биосистем от экотоксикатов // *Изв. Самар. науч. центра РАН*. 2009. Т. 11, № 1 (2). С. 197–201.
6. Івкін П. А. Совершенствование технологии очистки высокоцветных и маломутных вод // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2010. № 7. С. 38–47.
7. Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: significance of Al₁₃ species and pH control / Ch. Hu [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* 2006. Vol. 40. P. 325–331.
8. Van Benschoten J. E., Edzwald J. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts – 2. Coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminum chloride // *Water Res.* 1990. Vol. 24. P. 1527–1536.
9. Coagulation of humic acid: The performance of preformed and non-preformed Al species / B. Shi [et al.] // *Colloids Surf. A*. 2007. Vol. 296. P. 141–148.
10. Zeta potentials and sizes of aluminum salt precipitates – Effect of anions and organics and implications for coagulation mechanisms / J. Duan [et al.] // *J. Water Proc. Eng.* 2014. Vol. 4. P. 224–232.
11. Tang H., Xiao F., Wang D. Speciation, stability, and coagulation mechanisms of hydroxyl aluminum clusters formed by PACl and alum: A critical review // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 226, part A. P. 78–85.
12. Influential factors of formation kinetics of flocs produced by water treatment coagulants / Ch. Wu [et al.] // *J. Environ. Sci.* 2013. Vol. 25, № 5. P. 1015–1022.
13. Coagulation performance and membrane fouling of different aluminum species during coagulation/ultrafiltration combined process / R. Feng [et al.] // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 262. P. 1161–1167.
14. Yua W., Gregory J., Camposa L. C. Breakage and re-growth of flocs: Effect of additional doses of coagulant species // *Water Res.* 2011. Vol. 45. P. 6718–6724.
15. Справочник химика : в 6 т. / редкол.: Б. П. Никольский [и др.]. М. ; Л., 1963. Т. 2.
16. Dinar E., Mentel T. F., Rudich Y. The density of humic acids and humic like substances (HULIS) from fresh and aged wood burning and pollution aerosol particles // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. Vol. 6. P. 5213–5224.
17. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами. М., 1977.
18. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М., 1988.
19. Pabst W., Gregorová E. Characterization of particles and particle systems. Prague, 2007.
20. The effect of total hardness on the coagulation performance of aluminum salts with different Al species / W. Yan [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* 2009. Vol. 66. P. 457–462.
21. Heinson W. R., Sorensen C. M., Chakrabarti A. A three parameter description of the structure of diffusion limited cluster fractal aggregates // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 375. P. 65–69.
22. Влияние состава алюминийсодержащих коагулянтов на коллоидно-химические характеристики дисперсий каолина / А. В. Зыгмант [и др.] // *Изв. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*. 2017. № 1. С. 49–56.

References

1. Rodríguez J., Schlenger P., García-Valverde M. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV-Vis, FTIR and ¹H NMR techniques. *Sci. Total Environment*. 2016. Vol. 541. P. 623–637.
2. Lishtvan I. I., Kaputskiy F. N., Yanuta Yu. G., et al. Humic acids and metallic ion interaction and metal-humic complexes structure. *Vestnik BSU. Ser. 2, Khim. Biol. Geogr.* 2012. No. 2. P. 12–16 (in Russ.).
3. Exall K. N., Vanloon G. W. Using Coagulants to Remove Organic Matter. *J. AWWA*. 2000. Vol. 92, No. 11. P. 93–102.
4. Орлов Д. С. Своиства і функції гуміновыkh вешчеств. Mosc., 1993 (in Russ.).
5. Avvakumova N. P. Humic substances as a factor of biosystems protection from ecotoxicants. *Izv. Samar. nauchn. tsentra Ross. akad. nauk*. 2009. Vol. 11, No. 1 (2). P. 197–201 (in Russ.).
6. Івкін П. А. Development of highly colored and low turbid water treatment technology. *Vodosnabzhenie i san. techn.* 2010. No. 7. P. 38–47 (in Russ.).
7. Hu Ch., Liu H., Qu J., et al. Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: significance of Al₁₃ species and pH control. *Environ. Sci. Technol.* 2006. Vol. 40. P. 325–331.
8. Van Benschoten J. E., Edzwald J. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts – 2. Coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminum chloride. *Water Res.* 1990. Vol. 24. P. 1527–1536.
9. Shi B., Wei Q., Wang D., et al. Coagulation of humic acid: The performance of preformed and non-preformed Al species. *Colloids Surf. A*. 2007. Vol. 296. P. 141–148.
10. Duan J., Wang J., Guo T., et al. Zeta potentials and sizes of aluminum salt precipitates – Effect of anions and organics and implications for coagulation mechanisms. *J. Water Proc. Eng.* 2014. Vol. 4. P. 224–232.
11. Tang H., Xiao F., Wang D. Speciation, stability, and coagulation mechanisms of hydroxyl aluminum clusters formed by PACl and alum: A critical review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 226, part A. P. 78–85.
12. Wu Ch., Wang L., Hu B., et al. Influential factors of formation kinetics of flocs produced by water treatment coagulants. *J. Environ. Sci.* 2013. Vol. 25, No. 5. P. 1015–1022.
13. Feng R., Yue Q., Gao B., et al. Coagulation performance and membrane fouling of different aluminum species during coagulation/ultrafiltration combined process. *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 262. P. 1161–1167.

14. Yua W., Gregory J., Camposa L. C. Breakage and re-growth of flocs: Effect of additional doses of coagulant species. *Water Res.* 2011. Vol. 45. P. 6718–6724.
15. Spravochnik khimika : in 6 vol. Mosc. ; Leningr., 1963. Vol. 2 (in Russ.).
16. Dinar E., Mentel T. F., Rudich Y. The density of humic acids and humic like substances (HULIS) from fresh and aged wood burning and pollution aerosol particles. *Atmos. Chem. Phys.* 2006. Vol. 6. P. 5213–5224.
17. Babenkov E. D. Ochistka vody koagulyantami. Mosc., 1977 (in Russ.).
18. Frolov Yu. G. Kurs kolloidnoi khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy. Mosc., 1988 (in Russ.).
19. Pabst W., Gregorová E. Characterization of particles and particle systems. Prague, 2007.
20. Yan W., Yu G. B., Ming X. X., et al. The effect of total hardness on the coagulation performance of aluminum salts with different Al species. *Sep. Purif. Technol.* 2009. Vol. 66. P. 457–462.
21. Heinson W. R., Sorensen C. M., Chakrabarti A. A three parameter description of the structure of diffusion limited cluster fractal aggregates. *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 375. P. 65–69.
22. Zyhmant A. V., Savitskaya T. A., Tsyhankova N. G., et al. Influence of aluminium coagulants composition on colloidal characteristics of kaolin dispersions. *Vesci Nac. akad. navuk Belarusi. Ser. himichnyh navuc.* 2017. No. 1. P. 49–56 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 26.12.2016.
Received by editorial board 26.12.2016.

УДК 621.762.244:678.046.82

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ БЕЛОГО ЦВЕТА СВЕЧЕНИЯ

Ю. В. БОКШИЦ¹⁾, М. В. КОРЖИК²⁾, Е. В. ТРЕТЬЯК¹⁾, Г. П. ШЕВЧЕНКО¹⁾

¹⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь

²⁾НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

Синтезированы новые стехиометрические и нестехиометрические соединения различного состава со структурой граната, активированные церием, с использованием коллоидно-химического подхода к их синтезу. Показана возможность управления спектрально-люминесцентными свойствами таких соединений как за счет гомо- и гетеровалентного замещения катионов Y^{3+} и Al^{3+} в решетке граната, так и путем введения замещающих катионов в виде гидрозолей их оксидов. Разработанные люминофоры $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$ и $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$ могут оказаться перспективными для использования в энергосберегающих источниках излучения с улучшенными цветовыми характеристиками.

Ключевые слова: светоизлучающие диоды; соосаждение; гранаты; замещение; люминесценция.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X17Д-012).

OBTAINING BY COPRECIPITATION METHOD COMPLEX OXIDE COMPOUNDS WITH THE GARNET STRUCTURE WITH STOICHIOMETRIC AND NON-STOICHIOMETRIC COMPOSITION FOR THE LEDS EMITTING WHITE COLOR

Y. V. BOKSHYTS^a, M. V. KORJIK^b, Y. V. TRATSIK^a, G. P. SHEVCHENKO^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Leningradskaya street, 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus

^bResearch Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,
Bobruiskaya street, 11, 220030, Minsk, Republic of Belarus

Corresponding author: slon.zhenya@gmail.com

New compounds with garnet structure, activated by cerium, with stoichiometric and non-stoichiometric composition were synthesized by using of colloid-chemical approach. The possibility of using homo- and heterovalent substitution of Y^{3+}

Образец цитирования:

Бокшиц Ю. В., Коржик М. В., Третьяк Е. В., Шевченко Г. П. Получение методом соосаждения сложнооксидных соединений со структурой граната стехиометрического и нестехиометрического состава для светодиодов белого цвета свечения // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 74–81.

For citation:

Bokshyts Y. V., Korjik M. V., Tratsiak Y. V., Shevchenko G. P. Obtaining by coprecipitation method complex oxide compounds with the garnet structure with stoichiometric and non-stoichiometric composition for the LEDs emitting white color. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 74–81 (in Russ.).

Авторы:

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

Михаил Васильевич Коржик – доктор физико-математических наук; заведующий лабораторией экспериментальной физики высоких энергий.

Евгений Владимирович Третьяк – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

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

Authors:

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

Mikhail Korjik, doctor of science (physics and mathematics); head of the laboratory of experimental high energy physics.

mikhail.korjik@cern.ch

Yauhen Tratsiak, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of nanochemistry.

slon.zhenya@gmail.com

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

gvidonashevchenko@gmail.com

and Al^{3+} in garnet structure and introduction of the substituent cations in a form of hydrosols of their oxides for tuning of spectral-luminescence properties of the garnets was shown. Developed $Y_{1.5}La_{1.5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$ and $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$ phosphors may be perspective for using in a power efficient light sources with improved color characteristics.

Key words: light-emitting diode; coprecipitation; garnets; substitution; luminescence.

Acknowledgements. The work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant number X17D-012).

Введение

В настоящее время сочетание InGaN-светодиода с алюмоиттриевым гранатом (YAG:Ce), активированным ионами Ce^{3+} , для генерации свечения белого цвета является наиболее популярным. YAG:Ce-люминофор характеризуется широкой полосой люминесценции с максимумом при ~ 550 нм и узкой полосой возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{возб}}$) при 450 нм, что в сочетании с синим светодиодом делает его идеальным для использования в источниках освещения белого цвета [1–8]. Однако до сих пор актуальной остается задача увеличения индекса цветопередачи и цветовой температуры таких источников, которая может быть решена за счет смещения результирующего спектра в красную область путем гомо- или гетеровалентного замещения катионов Y^{3+} и Al^{3+} в структуре граната [9–13].

При формировании соединений с высокой эффективностью люминесценции весьма важно контролировать процессы их структурной организации и дефектообразования, что наиболее возможно при использовании коллоидно-химических подходов к синтезу сложнзамещенных гранатов [14–16]. По сравнению с твердофазным методом соосаждения позволяет получать высокоомогенные прекурсоры на стадии синтеза и в значительной степени снизить температуру их термообработки при получении конечных продуктов.

Цель настоящей работы – исследование возможности управления спектрально-люминесцентными свойствами YAG:Ce, получаемого методом соосаждения, как за счет гомо- и гетеровалентного замещения катионов Y^{3+} и Al^{3+} согласно стехиометрии ($Y_{1.5}La_{1.5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$, $Y_2MgAlHf(AlO_4)_3:Ce$, $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$), так и путем введения замещающих катионов в виде гидрозолей их оксидов (YAG:Ce + M_xO_y , $M = Y, Lu, La, Hf$) с образованием нестехиометрических соединений со структурой граната.

Материалы и методы эксперимента

В качестве исходных соединений использовали $Al(NO_3)_3$, Y_2O_3 , $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $HfCl_4$, $Lu(NO_3)_3$, $La(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$, GeO_2 , NH_4HCO_3 , HNO_3 , NH_3 . Все реактивы были марки «ч. д. а.».

В качестве осадителей использовали водные растворы аммиака ($\rho = 0,983$ г/см³) и насыщенного при комнатной температуре гидрокарбоната аммония. Концентрация Ce^{3+} в образцах составляла 1 ат. % по замещаемому иону Y^{3+} в YAG:Ce.

Композиты YAG:Ce + M_xO_y . При синтезе композитных систем YAG:Ce + оксид применяли оксиды Y_2O_3 , Lu_2O_3 , La_2O_3 и $HfO_2:Y$ в виде соответствующих золей. Для приготовления оксидных золей водные растворы $Y(NO_3)_3$, $Lu(NO_3)_3$, $La(NO_3)_3$ и $HfCl_4$ в концентрации 1 моль/л (в последний добавляли раствор $Y(NO_3)_3$ из расчета 5 ат. % Y^{3+} по замещаемому иону гафния) медленно по каплям при постоянном перемешивании добавляли к раствору аммиака до pH 9,0–9,5. Образующиеся осадки отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой до начала самопроизвольной пептизации и затем обрабатывали ультразвуком в присутствии разбавленного раствора HNO_3 до получения золя (pH 5,0–5,5). Концентрация Y_2O_3 , Lu_2O_3 , La_2O_3 и $HfO_2:Y$ в золях, определенная гравиметрическим методом, составляла 3,0; 3,3; 3,0 и 2,0 % соответственно.

Осаждение прекурсора YAG:Ce проводили следующим образом: водные растворы $Y(NO_3)_3$ и $Al(NO_3)_3$ в концентрации 1 моль/л, смешанные в необходимых стехиометрических количествах, после растворения навески $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ по каплям вводили в раствор осадителя – водный раствор аммиака. К полученному прекурзору добавляли золь гидратированного оксида из расчета 30 мас. % оксида в композите и перемешивали в течение 1–2 ч для гомогенного распределения компонентов. Полученный осадок выделяли центрифугированием, промывали, сушили на воздухе при 80 °C и подвергали двухстадийной термообработке: 2 ч – при 600 °C и 2 ч – при 1000 °C.

Сложнзамещенные соединения со структурой граната. Ионы Ge^{4+} и Hf^{4+} добавляли из расчета замещения 50 % ионов алюминия в октаэдрических позициях, а ионы La^{3+} и Mg^{2+} – из расчета замещения 50,0 и 33,3 % ионов Y^{3+} в додекаэдрическом окружении соответственно. Пары би- и тетравалентных катионов ($Mg^{2+} - Ge^{4+}$ и $Mg^{2+} - Hf^{4+}$) вводились в равных стехиометрических количествах для баланса заряда формирующихся сложнзамещенных соединений.

К водным растворам $Y(NO_3)_3$ и $Al(NO_3)_3$ в концентрации 1 моль/л, взятым в стехиометрических количествах, после растворения навески $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ при перемешивании добавляли необходимое количество раствора $La(NO_3)_3$ в концентрации 1 моль/л (при гомовалентном замещении). Для получения образцов с гетеровалентным замещением в смесь растворов нитратов иттрия, алюминия и церия вводили навеску $Mg(NO_3)_2$ и раствор $HfCl_4$ в концентрации 1 моль/л или GeO_2 (0,4 вес. %). Полученные растворы по каплям добавляли к раствору осадителя – гидрокарбоната аммония. Выделенные центрифугированием белые осадки сушили на воздухе при $80^\circ C$ и затем подвергали двухстадийной термообработке: 2 ч – при $600^\circ C$ и 2 ч – при $1500^\circ C$.

Рентгенограммы полученных образцов записывали на рентгеновском дифрактометре Emprugan (Албания) с использованием CuK_α и на ДРОН-3 (Россия) с использованием CoK_α -излучения. Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировали в режиме «на отражение» на спектрофлуориметре СДЛ-2 (Россия).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Композиты $YAG:Ce + M_xO_y$. Рентгенограммы образцов композитов $YAG:Ce +$ оксид представлены на рис. 1, из которого видно, что для всех образцов на рентгенограммах наблюдаются рефлексы, характерные как для фазы YAG (кубическая сингония, пространственная группа $Ia3d$), так и для примесных соединений, состав которых определяется природой оксида. Для образцов, содержащих в качестве добавки наночастицы оксидов Y_2O_3 , Lu_2O_3 (см. рис. 1, рентгенограммы 2 и 3) и La_2O_3 (см. рис. 1, рентгенограмму 4), наблюдаются интенсивные рефлексы фазы граната и слабоинтенсивные рефлексы, которые можно отнести к кристаллическим фазам оксидов иттрия (*), лутеция (+) и фазе $Y_4Al_2O_9$ (x) соответственно. Для образцов композитов $YAG:Ce + HfO_2:Y$ (см. рис. 1, рентгенограмму 5) наблюдаются интенсивные и уширенные полосы, свойственные фазе $Y_2Hf_7O_{17}$ (o). Рефлексы, характерные для фазы YAG , в этом образце выражены слабо и сильно уширены.

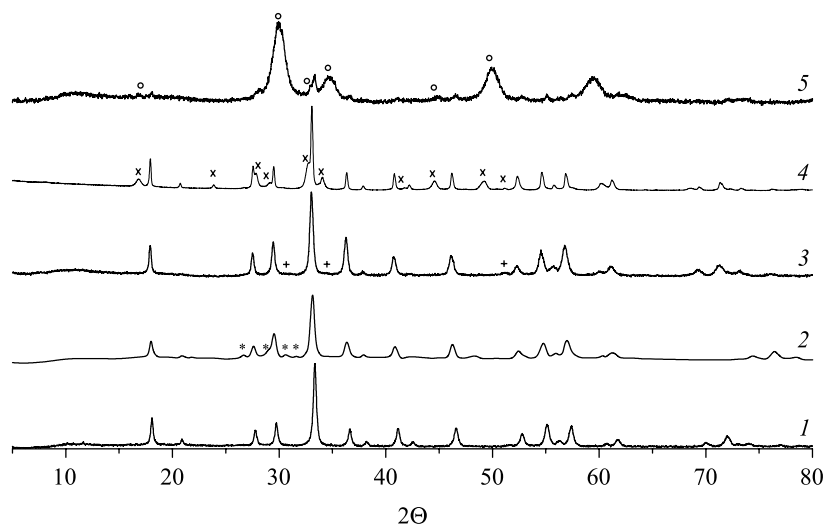


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $YAG:Ce + M_xO_y$:
1 – $YAG:Ce$; 2 – $YAG:Ce + Y_2O_3$; 3 – $YAG:Ce + Lu_2O_3$;
4 – $YAG:Ce + La_2O_3$; 5 – $YAG:Ce + HfO_2:Y$.

Символами обозначены рефлексы для примесных фаз:
 Y_2O_3 (+); Lu_2O_3 (+); $Y_4Al_2O_9$ (x); $Y_2Hf_7O_{17}$ (o)

Fig. 1. XRD patterns for $YAG:Ce + M_xO_y$ samples:
1 – $YAG:Ce$; 2 – $YAG:Ce + Y_2O_3$; 3 – $YAG:Ce + Lu_2O_3$;
4 – $YAG:Ce + La_2O_3$; 5 – $YAG:Ce + HfO_2:Y$.
Admixture phases indicated by symbols:
 Y_2O_3 (+); Lu_2O_3 (+); $Y_4Al_2O_9$ (x); $Y_2Hf_7O_{17}$ (o)

Необходимо отметить, что для образцов композитов, содержащих в качестве добавки Y_2O_3 и Lu_2O_3 , на рентгенограммах наблюдается смещение рефлексов YAG в область меньших углов, что указывает на изменения в его структуре.

Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции полученных образцов, нормированные по их максимальному значению, представлены на рис. 2.

Для образцов композитов $\text{YAG:Ce} + \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{YAG:Ce} + \text{La}_2\text{O}_3$ в СВЛ (см. рис. 2, а) наблюдаются две полосы с максимумами при 340 и 460 нм, характерные для YAG:Ce , причем интенсивность коротковолновой полосы зависит от химической природы добавляемого оксида. Для образцов $\text{YAG:Ce} + \text{HfO}_2:\text{Y}$ и $\text{YAG:Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ СВЛ существенно изменяется: в первом случае присутствует только полоса при 460 нм, а для второго образца наблюдается сдвиг положения максимумов с 460 до 445 нм и с 340 до 350 нм по сравнению с образцом YAG:Ce .

На СЛ образцов $\text{YAG:Ce} + \text{оксид}$ (см. рис. 2, б) наблюдается изменение положения максимума люминесценции в сравнении с YAG:Ce (550 нм), причем величина и направление смещения определяются химической природой оксида. Необходимо отметить, что полоса люминесценции ионов Ce^{3+} в структуре граната при комнатной температуре является неразрешенной и состоит из двух полос, соответствующих переходам из нижнего подуровня $4f^05d^1$ -оболочки в состояния ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$. В системе $\text{YAG:Ce} + \text{Y}_2\text{O}_3$ наблюдается сдвиг спектра в коротковолновую область до 540 нм, в $\text{YAG:Ce} + \text{HfO}_2:\text{Y}$ – в красную область до 570 нм. Добавление Lu_2O_3 и La_2O_3 в YAG:Ce позволяет сместить результирующий максимум полосы его люминесценции до 590 и 595 нм соответственно, что делает эти композиты перспективными для использования в производстве гибридных светоизлучающих диодов белого цвета свечения, что подтверждается [17; 18].

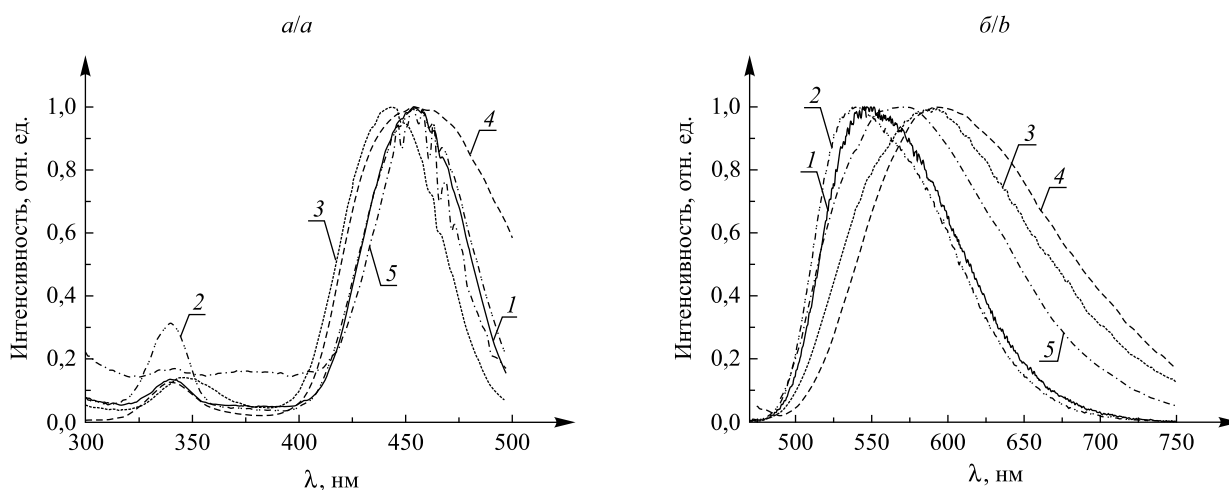


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (а) и спектры люминесценции (б) образцов $\text{YAG:Ce} + \text{M}_x\text{O}_y$:
1 – YAG:Ce , 2 – $\text{YAG:Ce} + \text{Y}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{YAG:Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$,
4 – $\text{YAG:Ce} + \text{La}_2\text{O}_3$, 5 – $\text{YAG:Ce} + \text{HfO}_2:\text{Y}$;
 $\lambda_{\text{рег}} = 550 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}} = 450 \text{ нм}$

Fig. 2. Excitation luminescence (a) and luminescence (b) spectra for $\text{YAG:Ce} + \text{M}_x\text{O}_y$ samples:
1 – YAG:Ce , 2 – $\text{YAG:Ce} + \text{Y}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{YAG:Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$,
4 – $\text{YAG:Ce} + \text{La}_2\text{O}_3$, 5 – $\text{YAG:Ce} + \text{HfO}_2:\text{Y}$;
 $\lambda_{\text{reg}} = 550 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$

Влияние природы оксида-добавки на спектрально-люминесцентные свойства полученных композитов $\text{YAG:Ce} + \text{оксид}$ можно связать с процессами, протекающими при термостимулируемом формировании таких композитов. Процессы диффузии как ионов Ce^{3+} из граната в оксид, так и ионов Y^{3+} , Lu^{3+} , La^{3+} и Hf^{4+} из соответствующих оксидов в гранат в конечном счете могут приводить к искажению кристаллического окружения оптически активного иона Ce^{3+} в структуре граната. В результате взаимодействия оксида с матрицей возможно также образование новых соединений, в которых ион-активатор может находиться как в оптически активном, так и неактивном состоянии. Кроме того, на границе раздела фаз может наблюдаться образование устойчивой дефектной области с большим количеством кислородных вакансий и антиструктурных дефектов $[\text{M}_{\text{Al}}]$, где $\text{M} = \text{Y}^{3+}$, Lu^{3+} , La^{3+} , Hf^{4+} . При этом необходимо отметить, что результирующий эффект влияния оксидов будет определяться эффективностью вклада каждого процесса.

Сложнозамещенные соединения со структурой граната. Катионы La^{3+} и Mg^{2+} использовали для замещения ионов Y^{3+} в додекаэдрическом окружении, а ионы Ge^{4+} и Hf^{4+} – для замещения ионов Al^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении. Ионные радиусы вводимых ионов в соответствующих кислородных окружениях, в сравнении с ионными радиусами Y^{3+} и Al^{3+} , представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения ионных радиусов катионов
в различных кристаллических окружениях [19]

Table 1

Ionic radii values in different crystalline
surroundings [19]

Ион (к. ч.)	$\text{Y}^{3+}(8)$	$\text{Al}^{3+}(6)$	$\text{La}^{3+}(8)$	$\text{Mg}^{2+}(8)$	$\text{Ge}^{4+}(6)$	$\text{Hf}^{4+}(6)$
Ионный радиус, Å	1,02	0,53	1,18	0,89	0,54	0,71

Примечание. к. ч. – Координационное число.

Рентгенограммы образцов сложнозамещенных гранатов приведены на рис. 3, а, из которого видно, что для всех образцов наблюдаются рефлексы, характерные для фазы граната (кубическая сингония, пространственная группа $\text{Ia}3\text{d}$). Наибольшее количество примесных фаз, идентификацию которых усложняет взаимное перекрывание их рефлексов и которые можно отнести к HfO_2 , $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и MgHfO_3 , присутствуют в образце $\text{Y}_2\text{MgHfAl}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ (см. рис. 3, а, рентгенограмму 3). В образце, содержащем ионы La^{3+} , наблюдаются слабоинтенсивные рефлексы, характерные для фазы $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. Отсутствие примесей для образца $\text{Y}_2\text{MgGeAl}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ можно связать с близкими значениями радиусов соответствующих замещающих и замещаемых ионов.

Наличие или отсутствие на рентгенограммах рефлексов, характерных примесным фазам, указывает на различную степень вхождения замещающих катионов в структуру граната, что отражается на его структурных параметрах. В табл. 2 для образцов, полученных гетеровалентным замещением (пары ионов $\text{Mg}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ и $\text{Mg}^{2+}-\text{Hf}^{4+}$), рассчитаны значения параметров элементарной ячейки (а), значения микронапряжений (ϵ) и размер области когерентного рассеяния (ОКР) (табл. 2).

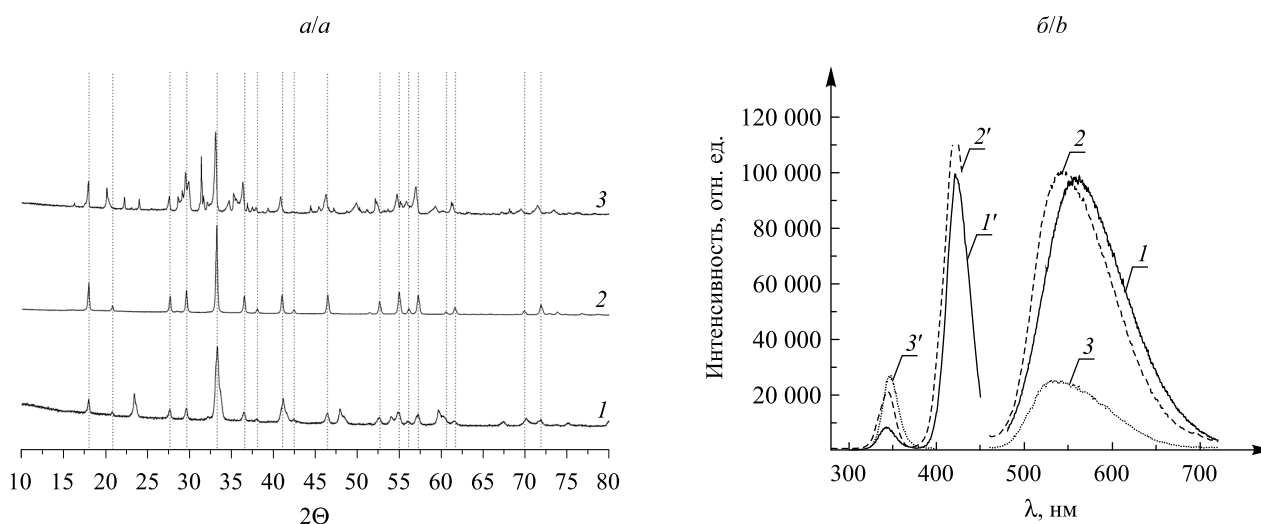


Рис. 3. Рентгенограммы (а), СВЛ и СЛ (б) образцов:
1 – $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$, 2 – $\text{Y}_2\text{MgAlGe}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$, 3 – $\text{Y}_2\text{MgAlHf}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$;
 $\lambda_{\text{рег}} = 550 \text{ нм}$ ('), $\lambda_{\text{возб}} = 420 \text{ нм}$ (1), 415 нм (2), 350 нм (3)

Fig. 3. XRD patterns (a), luminescence excitation and luminescence spectra (b) for samples:
1 – $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$, 2 – $\text{Y}_2\text{MgAlGe}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$, 3 – $\text{Y}_2\text{MgAlHf}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$;
 $\lambda_{\text{рег}} = 550 \text{ nm}$ ('), $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ (1), 415 nm (2), 350 nm (3)

Таблица 2

Структурные параметры образцов
сложнозамещенных гранатов

Table 2

Structural parameters for samples
of complex substituted garnets

Образец	a, Å	$\epsilon, 10^{-5}$	ОКР, нм
$Y_2MgGeAl(AlO_4)_3:Ce$	12,0566(1)	1,3	49,9
$Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$	12,0269(10)	17,1	39,89

Примечание. Расчетное значение параметра элементарной ячейки YAG:Ce 12,01130(6) Å.

Незначительное изменение параметра решетки для образца $Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$ свидетельствует о минимальной степени вхождения замещающих ионов в структуру граната. Различие в значениях ОКР исследуемых образцов, по-видимому, обусловлено различным влиянием на фронт кристаллизации соединений, образуемых парами би- и тетравалентных ионов, в процессе термообработки прекурсора. Высокое значение микронапряжений для образца $Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$ обусловлено большим количеством примесных фаз и, как следствие, более высокой дефектностью формируемой структуры граната.

Спектрально-люминесцентные свойства полученных сложнозамещенных соединений представлены на рис. 3, б, из которого видно, что на СВЛ для $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$ и $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$ (кривые 1', 2') наблюдаются две полосы с максимумами при 345 и 420 нм, характерные для YAG:Ce, причем интенсивность коротковолновой полосы в случае гетеровалентного замещения увеличивается в 2,5 раза. Кроме того, важно также отметить смещение в синюю область на 20 нм длинноволновой полосы в СВЛ для этих гранатов по сравнению с YAG:Ce, что может оказаться перспективным при их использовании в качестве люминофоров в комбинации со светодиодами (405 и 450 нм) для энергосберегающих источников излучения. СВЛ образца $Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$ представлен интенсивной полосой в области 350 нм. Характер СВЛ сложнозамещенных образцов зависит от природы замещающих ионов. Так, для образца $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$ при $\lambda_{возб} = 415$ нм наблюдается максимум люминесценции при 540 нм. Гетеровалентное замещение парами ионов $Mg^{2+}-Hf^{4+}$ приводит к сдвигу результирующего максимума полосы люминесценции, свойственного YAG:Ce, в синюю область спектра до 530 нм при одновременном уменьшении его интенсивности в несколько раз ($\lambda_{возб} = 350$ нм). Образец $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$ характеризуется интенсивной люминесценцией с длинноволновым смещением максимума до 560 нм ($\lambda_{возб} = 420$ нм). Наблюдаемые смещения результирующего максимума полосы люминесценции, по-видимому, обусловлены изменением силы кристаллического поля вокруг ионов Ce^{3+} за счет изменения длин связей Y—O и Al—O, происходящих в результате частичного замещения Y^{3+} и Al^{3+} в структуре граната другими катионами. Высокая интенсивность люминесценции образцов $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$ и $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$ может быть следствием их большей степени кристалличности и меньшей дефектности по сравнению с $Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$, что подтверждается данными рентгенографического исследования.

Заключение

Таким образом, получены новые соединения стехиометрического и нестехиометрического состава со структурой граната с использованием коллоидно-химического подхода к их синтезу. Установлена и показана возможность управления спектрально-люминесцентными свойствами YAG:Ce путем изоморфного замещения катионов Y^{3+} и Al^{3+} в кристаллической решетке граната, приводящего к изменению кристаллического окружения иона Ce^{3+} , который влияет на положение результирующей полосы люминесценции и ее интенсивность. Установленный факт смещения на 20 нм в синюю область полосы возбуждения люминесценции образцов $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$ и $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$, по сравнению с YAG:Ce, делает их перспективными для использования в энергосберегающих источниках освещения в сочетании с синими светодиодами, излучающими на 405 нм. Новизна и практическая значимость разработанных композитов YAG:Ce + Lu_2O_3 и YAG:Ce + La_2O_3 подтверждены патентами Республики Беларусь.

Библиографические ссылки

1. White LED Based on YAG:Ce, Gd Phosphor and CdSe-ZnS Core/Shell Quantum Dots / C. Shen [et al.] // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 2010. Vol. 22, № 12. P. 884–886.
2. YAG:Ce Phosphors for WLED via Nano-Pesudoboehmite Sol-Gel Route / N. Zhang [et al.] // *J. Rare Earths.* 2006. Vol. 24, № 3. P. 294–297.
3. Tamura T., Setomoto T., Taguchi T. Illumination characteristics of lighting array using 10 candela-class white LEDs under AC 100 V operation // *J. Lumin.* 2000. Vol. 87–89. P. 1180–1182.
4. Nano-YAG:Ce Mechanisms of Growth and Epoxy-Encapsulation / M. Nyman [et al.] // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, № 8. P. 1536–1542.
5. Photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺, Pr³⁺ phosphors synthesized via the Pechini method for white LEDs / R. Marin [et al.] // *J. Nanoparticle Res.* 2012. Vol. 14, № 6. P. 1–13.
6. Study on co-precipitation synthesized Y₃Al₅O₁₂:Ce yellow phosphor for white LED / S. Zhang [et al.] // *J. Rare Earths.* 2010. Vol. 28, issue 5. P. 713–716.
7. Jang H. S., Won Y.-H., Jeon D. Y. Improvement of electroluminescent property of blue LED coated with highly luminescent yellow-emitting phosphors // *Appl. Phys. B.* 2009. Vol. 95, № 4. P. 715–720.
8. Lin Y. S., Liu R. S., Cheng B.-M. Investigation of the Luminescent Properties of Tb³⁺-Substituted YAG:Ce, Gd Phosphors // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 6. P. J41–J45.
9. Fine-sized Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphor powders prepared by spray pyrolysis from the spray solution with barium fluoride flux / S. H. Lee [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 477, № 1/2. P. 776–779.
10. Yang H., Lee D.-K., Kim Y.-S. Spectral variations of nano-sized Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphors via codoping substitution and their white LED characteristics // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 114, № 2/3. P. 665–669.
11. Enhancement of red spectral emission intensity of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs / H. S. Jang [et al.] // *J. Lumin.* 2007. Vol. 126, № 2. P. 371–377.
12. Pan Y., Wu M., Su Q. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods // *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. Vol. 65, № 5. P. 845–850.
13. Color tuning of Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphor and their blend for white LEDs / M. Kottaisamy [et al.] // *Mater. Res. Bull.* 2008. Vol. 43, № 7. P. 1657–1663.
14. Формирование сцинтилляционной прозрачной керамики «LuAG:Ce + Lu₂O₃» из нанодисперсных порошков, синтезируемых коллоидно-химическим способом / Г. П. Шевченко [и др.] // Докл. НАН Беларуси. 2012. Т. 56, № 6. С. 56–62.
15. The structural and luminescent properties of Lu₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ + Lu₂O₃ crystal phosphors prepared by colloid chemical synthesis / S. E. Kichanov [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 613. С. 238–243.
16. Нейтронні та оптичні дослідження багатокомпонентних кристалічних люмінофорів Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺/Lu₂O₃ та Lu₃Al₅O₁₂:Ce³⁺/Lu₂O₃ / С. О. Самойленко [и др.] // Український фізичний журнал. 2014. Т. 59, № 9. С. 901–905.
17. Люминофор для световых источников : пат. 16315 Респ. Беларусь, МПК (2006.01) С 09 К 11/80, Н 05 В 33/14 / Г. Е. Малашкевич, Г. П. Шевченко, Е. В. Третьяк, Е. В. Фролова. Оpubл. 28.05.2012.
18. Люминофор для световых источников : пат. 12457 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 09 К 11/77, Н 05 В 33/00 / Г. П. Шевченко, Г. Е. Малашкевич, М. В. Коржик. Оpubл. 30.10.2009.
19. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // *Acta Crystallographica.* 1969. Vol. B25. P. 925–946.

References

1. Shen C., Li K., Hou Q., et al. White LED Based on YAG:Ce, Gd Phosphor and CdSe-ZnS Core/Shell Quantum Dots. *IEEE Photonics Technol. Lett.* 2010. Vol. 22, No. 12. P. 884–886.
2. Zhang N., Wang D., Li L., et al. YAG:Ce Phosphors for WLED via Nano-Pesudoboehmite Sol-Gel Route. *J. Rare Earths.* 2006. Vol. 24, No. 3. P. 294–297.
3. Tamura T., Setomoto T., Taguchi T. Illumination characteristics of lighting array using 10 candela-class white LEDs under AC 100 V operation. *J. Lumin.* 2000. Vol. 87–89. P. 1180–1182.
4. Nyman M., SheaRohwer L. E., Martin J. E., et al. Nano-YAG:Ce Mechanisms of Growth and Epoxy-Encapsulation. *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, No. 8. P. 1536–1542.
5. Marin R., Sponchia G., Riello P., et al. Photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺, Pr³⁺ phosphors synthesized via the Pechini method for white LEDs. *J. Nanoparticle Res.* 2012. Vol. 14, No. 6. P. 1–13.
6. Zhang S., Zhuang W., He T., et al. Study on co-precipitation synthesized Y₃Al₅O₁₂:Ce yellow phosphor for white LED. *J. Rare Earths.* 2010. Vol. 28, issue 5. P. 713–716.
7. Jang H. S., Won Y.-H., Jeon D. Y. Improvement of electroluminescent property of blue LED coated with highly luminescent yellow-emitting phosphors. *Appl. Phys. B.* 2009. Vol. 95, No. 4. P. 715–720.
8. Lin Y. S., Liu R. S., Cheng B.-M. Investigation of the Luminescent Properties of Tb³⁺-Substituted YAG:Ce, Gd Phosphors. *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, No. 6. P. J41–J45.
9. Lee S. H., Jung D. S., Han J. M., et al. Fine-sized Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphor powders prepared by spray pyrolysis from the spray solution with barium fluoride flux. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 477, No. 1/2. P. 776–779.
10. Yang H., Lee D.-K., Kim Y.-S. Spectral variations of nano-sized Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphors via codoping substitution and their white LED characteristics. *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 114, No. 2/3. P. 665–669.
11. Jang H. S., Im W. B., Lee D. C., et al. Enhancement of red spectral emission intensity of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs. *J. Lumin.* 2007. Vol. 126, No. 2. P. 371–377.
12. Pan Y., Wu M., Su Q. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods. *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. Vol. 65, No. 5. P. 845–850.

13. Kottaisamy M., Thiagarajan P., Mishra J., et al. Color tuning of $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ phosphor and their blend for white LEDs. *Mater. Res. Bull.* 2008. Vol. 43, No. 7. P. 1657–1663.
14. Shevchenko G. P., Tret'yak E. V., Korzhik M. V., et al. Formirovanie stsintillyatsionnoi prozrachnoi keramiki «LuAG:Ce + Lu₂O₃» iz nanodispersnykh poroshkov, sinteziruemykh kolloidno-khimicheskim sposobom. *Dokl. Nats. akad. nauk Belarusi.* 2012. Vol. 56, No. 6. P. 56–62 (in Russ.).
15. Kichanov S. E., Shevchenko G. P., Tret'yak E. V., et al. The structural and luminescent properties of $Lu_3Al_5O_{12} : Ce^{3+} + Lu_2O_3$ crystal phosphors prepared by colloid chemical synthesis. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 613. C. 238–243.
16. Samoilenko S. O., Tret'yak E. V., Kichanov S. E., et al. Neitronni ta optichni doslidzhennya bagatokomponentnikh kristalichnikh lyuminoforiv $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}/Lu_2O_3$ ta $Lu_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}/Lu_2O_3$. *Ukr. fizichnii zhurnal.* 2014. Vol. 59, No. 9. P. 901–905 (in Ukrainian).
17. Lyuminofoor dlya svetovykh istochnikov : pat. 16315 of the Republic of Belarus, MPK (2006.01) C 09 K 11/80, H 05 B 33/14 / G. E. Malashkevich, G. P. Shevchenko, E. V. Tret'yak, E. V. Frolova. Publ. date 28.05.2012 (in Russ.).
18. Lyuminofoor dlya svetovykh istochnikov : pat. 12457 of the Republic of Belarus, MPK (2006) C 09 K 11/77, H 05 B 33/00 / G. P. Shevchenko, G. E. Malashkevich, M. V. Korzhik. Publ. date 30.10.2009 (in Russ.).
19. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallographica.* 1969. Vol. B25. P. 925–946.

Статья поступила в редколлегию 26.01.2017.
Received by editorial board 26.01.2017.

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Мальтанова А. М., Позняк С. К., Шарнагл Н., Ивановская М. И., Гаевская Т. В.</i> Влияние фторид-ионов на микроструктуру и электрокаталитические свойства нанотрубок диоксида титана	3
<i>Шутова Т. Г., Паньков В. В., Ливонович К. С., Котиков Д. А., Петрова Е. Г., Натаров В. О., Богачев Ю. В., Никитина А. В., Костина А. А., Сабитова В. А.</i> Ядерная магнитно-резонансная релаксационная эффективность композитных магнитных наночастиц $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ / полиэлектrolитная оболочка для медицинской диагностики	10
<i>Юркишович Н. К., Голуб Н. В., Юркишович Т. Л., Мирончик В. О., Алиновская В. А., Капуцкий Ф. Н.</i> Исследование кинетики процесса фосфорилирования регенерированной целлюлозы в системе $H_3PO_4 + (C_4H_9O)_3PO + P_2O_5$	16
<i>Andronchyk K. A., Egorov V. V.</i> Determination of rimantadine in dosage form «Grippomix» using the ion-selective electrode [<i>Андрончик К. А., Егоров В. В.</i> Определение ремантадина в лекарственном препарате «Гриппомикс» с помощью ионоселективного электрода]	25
<i>Качанович И. В., Егоров В. В., Рахманько Е. М.</i> Новая высокоселективная и чувствительная экстракционно-фотометрическая методика определения кобальта	31
<i>Кравченко Е. С., Захарчук К. В., Паньков В. В., Яремченко А. А.</i> Высокотемпературная кислородная нестехиометрия и электропроводность слоистых никелатов $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ ($Ln - La, Pr, Nd; x = 1,0-1,6$)	43
<i>Богатиков А. Н., Дегтярик М. М., Ивашкевич О. А.</i> Комплексные соединения меди(II) с 1-метилтетразолом: новый способ синтеза и свойства	50
<i>Горбацевич Г. И., Логинова Н. В., Наббина К. А., Стахевич С. И., Слабко И. Н., Осипович Н. П., Ксендзова Г. А., Азарко И. И.</i> Биоактивные комплексы Ni(II) с производными катехола	58
<i>Зыгмант А. В., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Д.</i> Влияние состава алюминийсодержащих коагулянтов на коллоидно-химические характеристики дисперсий гуминовых веществ	65
<i>Бокшиц Ю. В., Коржик М. В., Третьяк Е. В., Шевченко Г. П.</i> Получение методом соосаждения сложнооксидных соединений со структурой граната стехиометрического и нестехиометрического состава для светодиодов белого цвета свечения.....	74

CONTENTS

ORIGINAL PAPERS

<i>Maltanova H. M., Poznyak S. K., Scharnagl N., Ivanovskaya M. I., Gaevskaya T. V.</i> Effect of fluoride ions on the structure and electrocatalytic properties of titanium dioxide nanotubes ...	3
<i>Shutava T. G., Pankov V. V., Livanovich K. S., Kotsikau D. A., Petrova E. G., Natarov V. O., Bogachev Y. V., Nikitina A. V., Kostina A. A., Sabitova V. A.</i> Nuclear magnetic resonance relaxation efficiency of composite magnetic nanoparticles $Mg_xZn_yFe_{3-x-y}O_4$ / polyelectrolyte shell for medical diagnostics	10
<i>Yurkshovich N. K., Golub N. V., Yurkshovich T. L., Mironchik V. O., Alinovskaya V. A., Kaputsky F. N.</i> Kinetics research of the process of phosphorylation of regenerated cellulose in the system phosphoric acid – tributyl phosphate – phosphorus oxide(V)	16
<i>Andronchyk K. A., Egorov V. V.</i> Determination of rimantadine in dosage form «Grippomix» using the ion-selective electrode	25
<i>Kachanovich I. V., Yagorau U. U., Rakhmanko Y. M.</i> New high-selective and sensitive extraction-photometric method for determination of cobalt	31
<i>Kravchenko E. S., Zakharchuk K. V., Pankov V. V., Yaremchenko A. A.</i> High-temperature oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of layered $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ (Ln – La, Pr, Nd; $x = 1.0-1.6$) nickelates	43
<i>Bogatikov A. N., Degtyarik M. M., Ivashkevich O. A.</i> Copper(II) complexes with 1-methyl-tetrazole: new method for synthesis and properties	50
<i>Harbatsevich H. I., Loginova N. V., Nabebina K. A., Stakhevich S. I., Slabko I. N., Osipovich N. P., Ksendzova G. A., Azarko I. I.</i> Bioactive Ni(II) complexes with catechol derivatives ...	58
<i>Zyhmant A. V., Savitskaya T. A., Tsyhankova N. G., Hrynshpan D. D.</i> Influence of aluminium coagulants composition on colloidal characteristics of humic substances dispersions	65
<i>Bokshyts Y. V., Korjik M. V., Tratsiak Y. V., Shevchenko G. P.</i> Obtaining by coprecipitation method complex oxide compounds with the garnet structure with stoichiometric and non-stoichiometric composition for the LEDs emitting white color	74

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. 2017**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

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

Почтовый адрес: ул. Кальварийская, 9, каб. 636, 637,
220004, Минск.

Тел. 259-70-74, 259-70-75.

E-mail: vestnikbsu@mail.ru
vestnikbsu@bsu.by

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

Редактор *Е. В. Павлова*
Технический редактор *В. В. Кильдишева*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 20.02.2017.
Тираж 145 экз. Заказ 58.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского
государственного университета».
ЛП № 02330/117 от 14.04.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.

© БГУ, 2017

**Journal
of the Belarusian State University. Chemistry.
No. 1. 2017**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: Nezavisimosti ave., 4, 220030, Minsk.

Correspondence address: Kal'variiskaya str., 9, office 636, 637,
220004, Minsk.

Tel. 259-70-74, 259-70-75.

E-mail: vestnikbsu@mail.ru
vestnikbsu@bsu.by

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

Editor *E. V. Pavlova*
Technical editor *V. V. Kil'disheva*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 20.02.2017.
Edition 145 copies. Order number 58.

Publishing Center of BSU.
License for publishing No. 02330/117, 14 April, 2014.
Krasnoarmeiskaya str., 6, 220030, Minsk.

© BSU, 2017