



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

2

2019

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **ИВАШКЕВИЧ О. А.** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук; 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: vorobyova@bsu.by

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

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief **IVASHKEVICH O. A.**, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); first vice-rector 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: vorobyova@bsu.by

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

УДК 544.169:541.49

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДА ПЛАТИНЫ(II) С (2-АЛКИЛТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

**ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС¹⁾, Е. Г. РАГОЙЖА²⁾, Т. В. СЕРЕБРЯНСКАЯ¹⁾,
Ю. В. ГРИГОРЬЕВ¹⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ²⁾**

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

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

Показано, что в рамках теории DFT функционал WP04 в сочетании с умеренными базисными наборами 6-31G(d) и SDD позволяет с высокой точностью рассчитывать характеристики ¹H ЯМР-спектров металлокомплексов тетразолсодержащих лигандов, что может использоваться для правильного отнесения сигналов в их ЯМР-спектрах. С помощью методов квантовой химии и ЯМР-спектроскопии исследован процесс гидролиза изомерных комплексов хлорида платины(II) с (2-изопропилтетразол-5-ил)уксусной кислотой. Дано объяснение характера изменения сигналов в ¹H ЯМР-спектре исследуемых комплексов в процессе гидролиза.

Образец цитирования:

Матулис Виталий Э, Рагойжа ЕГ, Серебрянская ТВ, Григорьев ЮВ, Ивашкевич ОА. Исследование строения и свойств комплексов хлорида платины(II) с (2-алкилтетразол-5-ил)уксусной кислотой методами квантовой химии и ЯМР-спектроскопии. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:3–11. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-3-11>

For citation:

Matulis Vitaly E, Ragoyja EG, Serebryanskaya TV, Grigoriev YV, Ivashkevich OA. Study of structure and properties of platinum(II) chloride complexes with (2-alkyltetrazol-5-yl)acetic acid by quantum chemistry and NMR-spectroscopy methods. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2: 3–11. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-3-11>

Авторы:

Виталий Эдвардович Матулис – кандидат химических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Екатерина Георгиевна Рагойжа – студентка химического факультета. Научный руководитель – В. Э. Матулис.

Татьяна Владимировна Серебрянская – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

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

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

Authors:

Vitaly E. Matulis, PhD (chemistry), docent; senior researcher at the laboratory of chemistry of condensed systems.

matulis@bsu.by

Ekaterina G. Ragoyja, student at the faculty of chemistry.

kateragoyja@yandex.by

Tatiana V. Serebryanskaya, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of chemistry of condensed systems.

serebryanskaya.t@gmail.com

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

azole@bsu.by

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

ivashkevich@bsu.by

Ключевые слова: тетразол; комплексные соединения; DFT; ЯМР-спектры; пространственное строение.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X16P-036).

STUDY OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF PLATINUM(II) CHLORIDE COMPLEXES WITH (2-ALKYLTETRAZOL-5-YL)ACETIC ACID BY QUANTUM CHEMISTRY AND NMR-SPECTROSCOPY METHODS

VITALY E. MATULIS^a, E. G. RAGOYJA^b, T. V. SEREBRYANSKAYA^a,
Y. V. GRIGORIEV^a, O. A. IVASHKEVICH^b

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leninhradsкая Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: Vitaly E. Matulis (matulis@bsu.by)

It has been shown that the WP04 functional in combination with moderate basic sets 6-31G(d) and SDD allows to calculate characteristics of ¹H NMR-spectrum of metal complexes with ligands based on tetrazole derivatives with high accuracy, which can be used to assign signals in the NMR-spectra. The process of hydrolysis of the isomeric platinum(II) chloride complexes with (2-isopropyltetrazol-5-yl)acetic acid has been investigated using the methods of quantum chemistry and NMR-spectroscopy. An explanation of the changes of signals in the ¹H NMR-spectra of the considered complexes during their hydrolysis is given.

Keywords: tetrazole; complexes; DFT; NMR-spectra; geometrical structure.

Acknowledgements. This work has been performed with a financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X16P-036).

Введение

Противоопухолевые препараты на основе комплексных соединений платины(II) (цисплатин и его аналоги) широко используются в терапии злокачественных новообразований [1]. При этом поиск новых металлсодержащих противоопухолевых агентов, обладающих сниженной токсичностью, улучшенными фармакокинетическими характеристиками и более широким спектром антипролиферативной активности, является одной из актуальных задач современной медицинской химии [2]. Ранее нами было показано, что комплексы хлорида платины(II) с C,N-дизамещенными тетразолами представляют собой перспективную группу аналогов цисплатина, которые сочетают способность преодолевать резистентность опухолевых клеток к цисплатину в экспериментах *in vitro* с пониженной токсичностью *in vivo* [3]. Анализ экспериментальных данных показал, что антипролиферативный эффект сильно зависит от геометрии комплекса (*цис*- и *транс*-изомерия) и липофильности, которую можно изменять введением различных алкильных заместителей в состав лиганда [4]. В ряде случаев было обнаружено, что выраженную антипролиферативную активность проявляют оба геометрических изомера тетразолсодержащего комплекса платины(II) [3; 5; 6]. В частности, высокую антипролиферативную активность в экспериментах *in vitro* продемонстрировали *цис*- и *транс*-изомерные комплексы хлорида платины(II) с этиловым эфиром (2-*трет*-бутилтетразол-5-ил)уксусной кислоты [7]. Известно, что отличия в биологической активности *цис*- и *транс*-изомерных комплексов платины(II) определяются как фармакокинетическими характеристиками (скоростью гидролитической активации), так и структурными факторами (строением и устойчивостью продуктов их взаимодействия с ДНК) [8]. Для оценки вклада фармакокинетических параметров в наблюдаемое отличие в активности тетразолсодержащих аналогов цисплатина и их *транс*-изомеров процесс гидролиза изомерных комплексов был исследован методом ¹H ЯМР-спектроскопии. В качестве объектов исследования выбраны изомерные комплексы хлорида платины(II) с (2-изопропилтетразол-5-ил)уксусной кислотой, поскольку данные соединения обладают необходимой для проведения эксперимента растворимостью в водной среде [6].

Цель настоящей работы – изучение комплексов хлорида платины(II) с (2-метилтетразол-5-ил)уксусной кислотой и (2-изопропилтетразол-5-ил)уксусной кислотой, в частности их геометрических, энергетических характеристик и спектров ЯМР, а также продуктов частичного гидролиза этих комплексов, и объяснение закономерностей в изменении ЯМР-спектров в ходе гидролиза.

Теоретические основы и проведение эксперимента

Структурные формулы исследованных комплексов хлорида платины(II) с (2-R-тетразол-5-ил)уксусными кислотами L (L^1 : R = Me, L^2 : R = *i*-Pr) приведены на рис. 1.

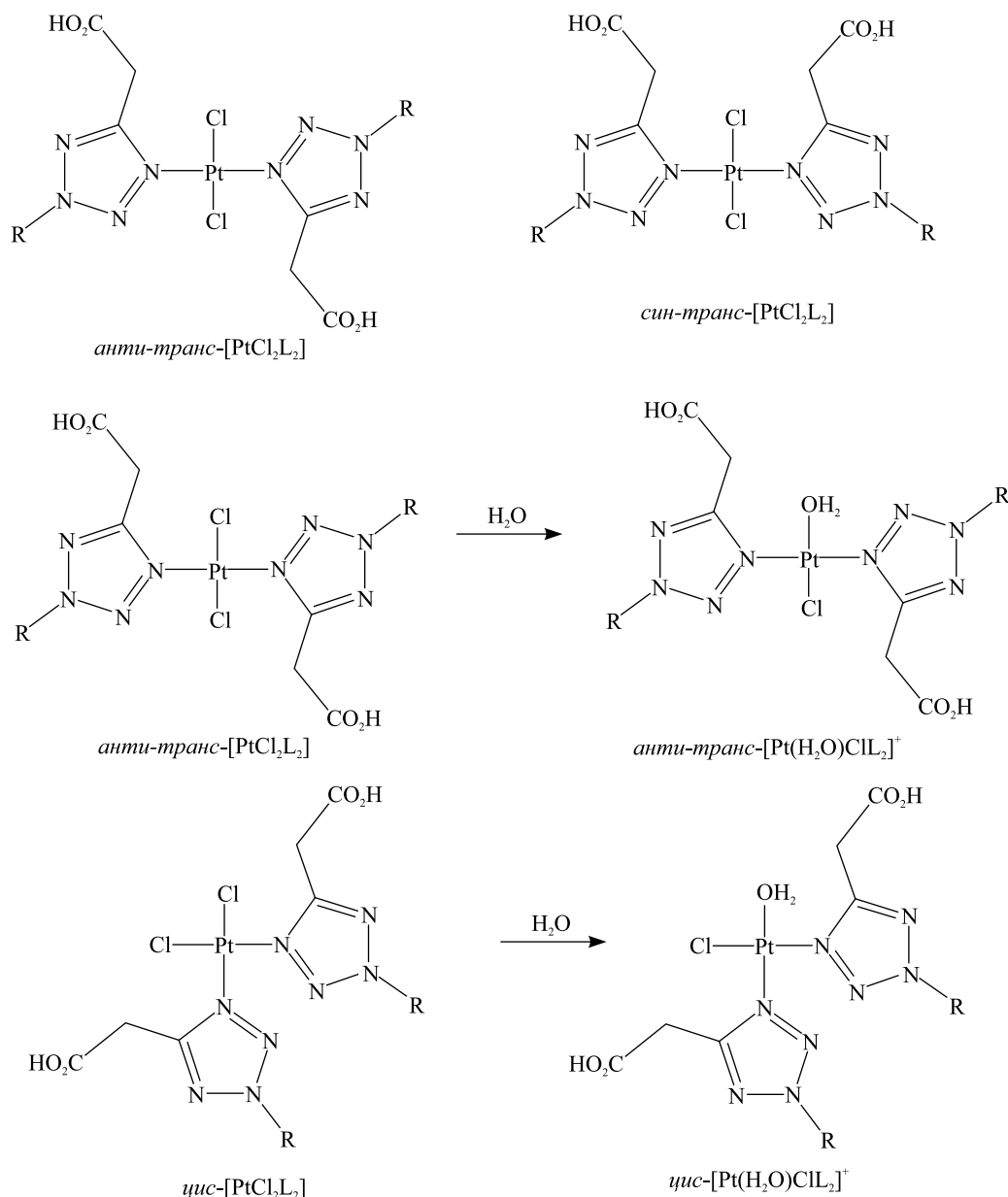


Рис. 1. Комплексы хлорида платины(II) с (2-R-тетразол-5-ил)уксусными кислотами L:
 L^1 (R = Me) и L^2 (R = *i*-Pr)

Fig. 1. Investigated complexes of platinum(II) chloride with (2-R-tetrazol-5-yl)acetic acids L:
 L^1 (R = Me) and L^2 (R = *i*-Pr)

Квантово-химические расчеты выполнялись в рамках теории функционала плотности DFT с использованием гибридного функционала WP04 [9], который является версией функционала B3LYP, специально параметризованного для точных расчетов ¹H ЯМР-спектров. При оптимизации геометрических параметров и расчетах ЯМР-спектров комплексов применялся базисный набор 6-31G(d) [10] для атомов H, C, N, O, Cl и базисный набор с эффективным потенциалом остова SDD [11] для атомов Pt. Влияние растворителя учитывалось в рамках континуумной модели PCM [12].

Все вычисления проводились с использованием пакета программ *Gaussian 09* [13].

Синтез исходных комплексов *цис*- и *транс*-[PtCl₂L₂] проводили согласно ранее опубликованной методике [6]. Для мониторинга процесса гидролиза навеску соответствующего комплекса массой 0,5–1,0 мг растворяли в 1 мл D₂O непосредственно перед проведением эксперимента. Спектры ¹H ЯМР фиксировали

с помощью спектрометра Bruker Avance 400 МГц (*Bruker*, Германия) сразу после приготовления раствора и затем каждые 2 ч в течение 48 ч. Химический сдвиг вычисляли относительно сигнала растворителя D₂O, используя его в качестве внутреннего стандарта.

Результаты исследований и их обсуждение

Комплексы [PtCl₂(L¹)₂]. Для оценки точности выбранного теоретического метода были рассчитаны геометрические параметры, энергетические характеристики и значения химических сдвигов в ¹H ЯМР-спектрах *цис*- и *транс*-изомеров комплекса [PtCl₂(L¹)₂]. Результаты вычислений показали наличие двух устойчивых конформеров (*анти*- и *син*-форма) для *транс*-[PtCl₂(L¹)₂]. В случае *цис*-изомера, согласно проведенным расчетам, существует только один устойчивый конформер (рис. 2).

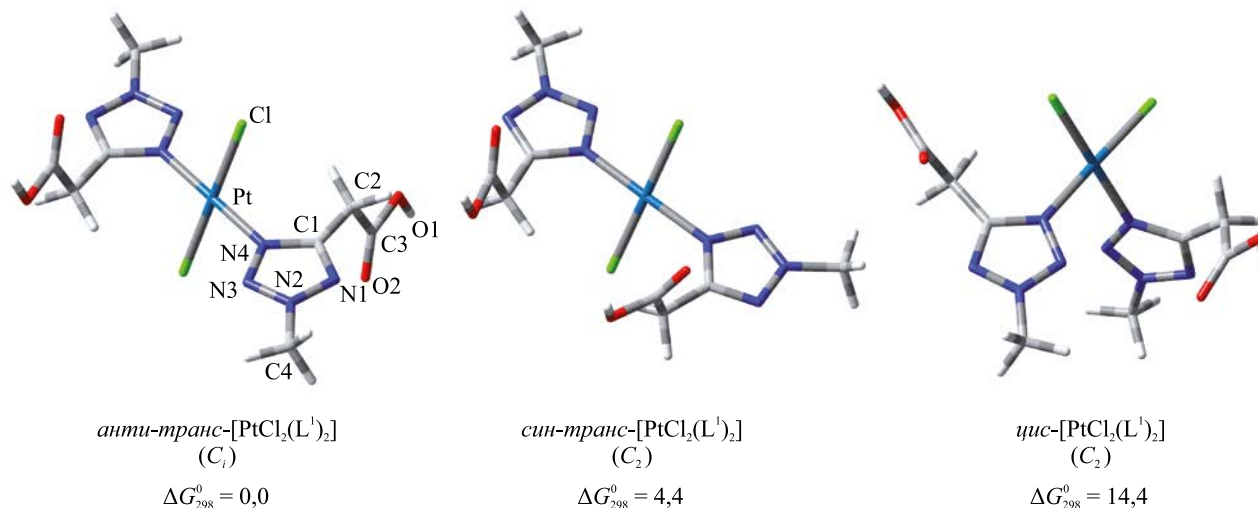


Рис. 2. WP04/6-31G(d), SDD оптимизированные структуры комплексов [PtCl₂(L¹)₂], их группы симметрии и относительные энергии Гиббса образования ΔG₂₉₈⁰ (кДж/моль)

Fig. 2. WP04/6-31G(d), SDD optimized structures of [PtCl₂(L¹)₂] complexes, their symmetry groups and relative Gibbs energies of formation ΔG₂₉₈⁰ (kJ/mol)

Ранее было показано [6], что *транс*-[PtCl₂(L¹)₂] кристаллизуется в виде *анти*-конформера, что согласуется с рассчитанными величинами относительных энергий Гиббса образования, согласно которым молярная доля этого конформера составляет около 85 %. В связи с этим при дальнейшем обсуждении результатов мы исходили из того, что в растворах комплексов *транс*-[PtCl₂(L¹)₂] и *транс*-[PtCl₂(L²)₂] доминируют *анти*-формы и сигналы соответствующих *син*-конформеров в экспериментальных ЯМР-спектрах отсутствуют.

В табл. 1 сопоставлены численно найденные геометрические характеристики *анти-транс*-[PtCl₂(L¹)₂] в газовой фазе с данными рентгеноструктурного анализа (нумерация атомов соответствует приведенной на рис. 2).

Таблица 1

Экспериментальные (для *транс*-[PtCl₂(L¹)₂] · H₂O) [6] и рассчитанные (для *анти-транс*-[PtCl₂(L¹)₂] в газовой фазе) длины связей (Å) и валентные углы (град)

Table 1

The experimental (for *транс*-[PtCl₂(L¹)₂] · H₂O) [6] and the calculated (for *анти-транс*-[PtCl₂(L¹)₂] in the gas phase) bond lengths (Å) and valence angles (deg)

Параметр	Эксперимент	Расчет
Pt—N4	2,008(3)	2,020 1
Pt—Cl	2,297 9(1)	2,360 2
C1—C2	1,490(5)	1,458 6
N1—N2	1,324(5)	1,301 3
N2—C4	1,462(5)	1,431 2
N2—N3	1,311(5)	1,284 6

Окончание табл. 1
Ending table 1

Параметр	Эксперимент	Расчет
N4—C1	1,349(5)	1,333 0
O1—C3	1,320(5)	1,317 1
N1—C1—N4	110,9(4)	109,58
N4—N3—N2	104,4(3)	104,99
C1—N4—Pt	133,2(3)	130,17
N3—N4—C1	107,6(3)	108,13
N4—Pt—C1	89,11(9)	89,27

Как видно из табл. 1, результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Наибольшее различие теории и эксперимента наблюдается для значения длины связи Pt—Cl (расчетное значение завышено на 0,06 Å) и валентного угла C1—N4—Pt (расчетное значение занижено на 3°). Вероятнее всего, данный результат объясняется тем, что для атомов платины при вычислениях использовался базисный набор с эффективным потенциалом.

Экспериментальные значения химических сдвигов в ^1H ЯМР-спектрах для *транс*-[PtCl₂(L¹)₂] и значения, рассчитанные для *анти-транс*-[PtCl₂(L¹)₂] и *цис*-[PtCl₂(L¹)₂], приведены в табл. 2.

Таблица 2

Рассчитанные и экспериментальные значения химических сдвигов
в ^1H ЯМР-спектрах комплексов [PtCl₂(L¹)₂], м. д.

Table 2

The calculated and the experimental values of chemical shifts
in ^1H NMR-spectra of [PtCl₂(L¹)₂] complexes, ppm

Группа атомов	<i>Транс</i> -[PtCl ₂ (L ¹) ₂]		<i>Цис</i> -[PtCl ₂ (L ¹) ₂]
	Расчет	Эксперимент	Расчет
H(CH ₂)	4,31	4,16	4,37
H(CH ₃)	4,39	4,44	4,26

Следует отметить, что как для *транс*-[PtCl₂(L¹)₂], так и для *цис*-[PtCl₂(L¹)₂] метиленовые и метиленовые группы, связанные с разными тетраэдрическими циклами, эквивалентны вследствие симметрии комплексов (см. рис. 2). Поэтому в ^1H ЯМР-спектре каждого комплекса имеется лишь один сигнал, соответствующий метиленовой группе, и один сигнал, соответствующий метильной группе. Как видно из данных табл. 2, рассчитанные значения химических сдвигов качественно согласуются с экспериментальными данными, однако численно найденная величина химического сдвига для метиленовых протонов существенно завышена по сравнению с полученной экспериментально.

Комплексы [PtCl₂(L²)₂]. Оптимизированные структуры *транс*- и *цис*-изомеров комплекса [PtCl₂(L²)₂], а также рассчитанные значения относительной энергии Гиббса этих структур и группы симметрии представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, *анти-транс*-[PtCl₂(L²)₂] более устойчив, чем *цис*-[PtCl₂(L²)₂]. Однако различие в устойчивости изомеров в случае комплекса [PtCl₂(L²)₂] не столь существенное, как для комплекса [PtCl₂(L¹)₂]. Так же как и у комплексов [PtCl₂(L¹)₂], структура *анти-транс*-[PtCl₂(L²)₂] относится к группе симметрии C₂, а *цис*-[PtCl₂(L²)₂] – к группе симметрии C₂. Следовательно, для обоих изомеров соответствующие протоны метиленовых и изопропиловых групп эквивалентны. Поэтому в ^1H ЯМР-спектре каждого комплекса [PtCl₂(L²)₂] должно быть три сигнала: один – от протонов CH₂-группы, один – от протонов CH₃-групп изопропилового заместителя и один – от протонов СН-группы изопропилового заместителя.

Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл. 3). Так, согласно экспериментальным значениям, при переходе от *транс*- к *цис*-изомеру величины химических сдвигов СН- и CH₃-групп уменьшаются примерно на 0,1 м. д., что соответствует результатам проведенных вычислений. При этом рассчитанное изменение химического сдвига оказывается немного больше экспериментального. Значения химического сдвига метиленовой группы изменяются не столь существенно при переходе от *транс*-[PtCl₂(L²)₂] к *цис*-[PtCl₂(L²)₂].

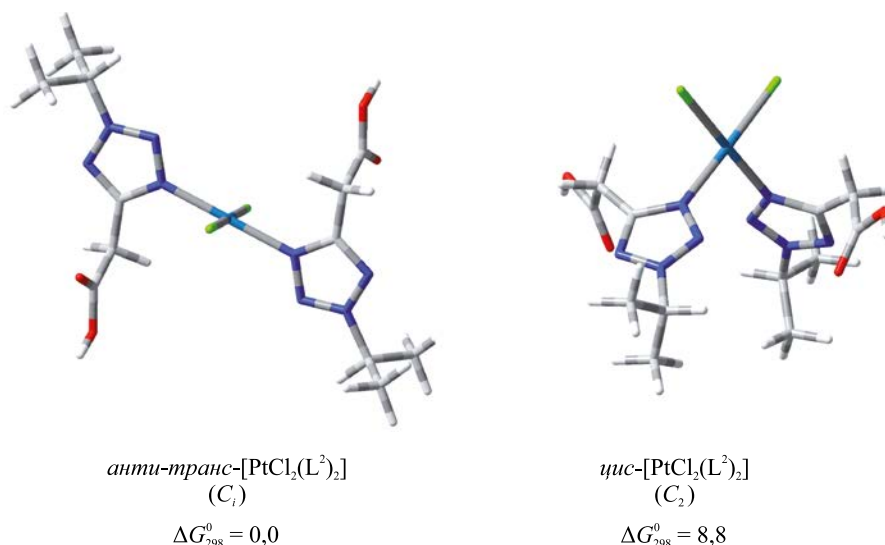


Рис. 3. WP04/6-31G(d), SDD оптимизированные структуры комплексов [PtCl₂(L²)₂], их группы симметрии и относительные энергии Гиббса образования ΔG₂₉₈⁰ (кДж/моль)

Fig. 3. WP04/6-31G(d), SDD optimized structures of [PtCl₂(L²)₂] complexes, their symmetry groups and relative Gibbs energies of formation ΔG₂₉₈⁰ (kJ/mol)

Таблица 3

Рассчитанные и экспериментальные значения химических сдвигов
в ¹H ЯМР-спектрах комплексов [PtCl₂(L²)₂], м. д.

Table 3

The calculated and the experimental values of chemical shifts
in ¹H NMR-spectra of [PtCl₂(L²)₂] complexes, ppm

Группа атомов	<i>Транс</i> -[PtCl ₂ (L ²) ₂]		<i>Цис</i> -[PtCl ₂ (L ²) ₂]	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
H(CH ₂)	4,32	4,49	4,38	4,47
H(CH ₃)	1,67	1,71	1,57	1,64
H(CH)	5,29	5,28	5,08	5,18

В целом, как и в случае комплекса [PtCl₂(L¹)₂], расчетные величины химических сдвигов протонов метиленовых групп согласуются с экспериментальными данными несколько хуже, чем для других протонов.

Комплексы [Pt(H₂O)Cl(L²)₂]. Во второй части проведенного исследования изучался процесс гидролиза комплексов [PtCl₂(L²)₂]. Одним из ключевых экспериментальных фактов, нуждавшихся в объяснении, было изменение вида сигнала протонов метиленовых и изопропильных групп в ¹H ЯМР-спектре в процессе гидролиза. Так, при гидролизе как *транс*-, так и *цис*-[PtCl₂(L²)₂] наблюдается удвоение сигналов всех групп, однако по завершении процесса гидролиза удвоение сигналов исчезает (рис. 4). Очевидно, что такое расщепление сигналов должно быть обусловлено присутствием в растворе продукта частичного гидролиза – [Pt(H₂O)Cl(L²)₂].

Как было показано ранее, структура *анти-транс*-[PtCl₂(L²)₂] относится к группе симметрии C_i, а *цис*-[PtCl₂(L²)₂] – C₂ (см. рис. 3). Поэтому заместители у обоих тетразольных циклов для каждого из этих комплексов эквивалентны, и, следовательно, протоны метиленовых и изопропильных групп в обеих структурах также эквивалентны. Замещение одного хлорид-иона молекулой воды может приводить к искажению структуры. В этом случае продукт частичного гидролиза ([Pt(H₂O)Cl(L²)₂]) не будет обладать симметрией и заместители в тетразольных циклах станут неэквивалентными, что приведет к расщеплению соответствующих сигналов в ¹H ЯМР-спектре комплекса [Pt(H₂O)Cl(L²)₂]. Очевидно, что продукты полного гидролиза (*транс*-[Pt(H₂O)₂(L²)₂] и *цис*-[Pt(H₂O)₂(L²)₂]) должны иметь такую же группу симметрии, как и исходные комплексы, поэтому при завершении процесса гидролиза расщепление сигналов должно исчезать.

Для объяснения явления расщепления сигнала, а также установления структур, преобладающих в растворе, была проведена оптимизация геометрических параметров продуктов частичного гидролиза, а также расчет их энергетических характеристик и ЯМР-спектров (рис. 5, табл. 4).

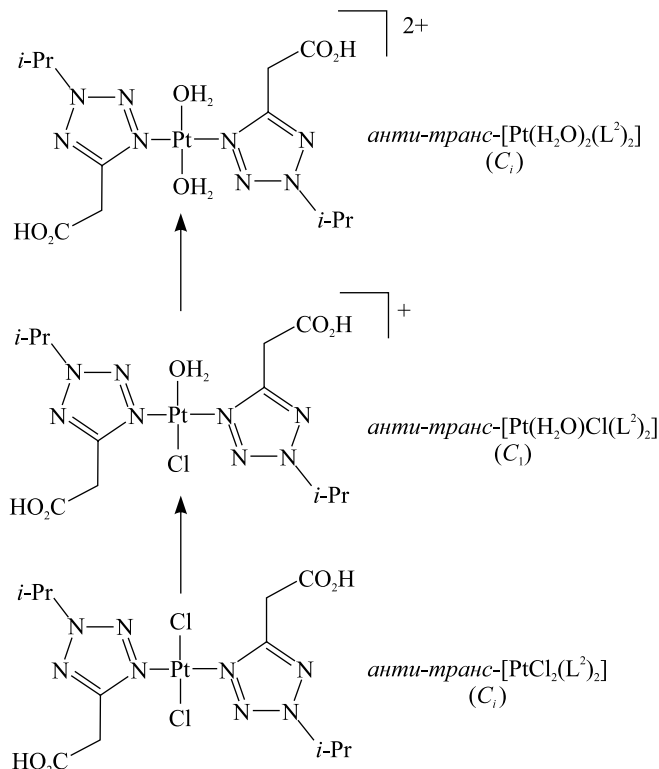
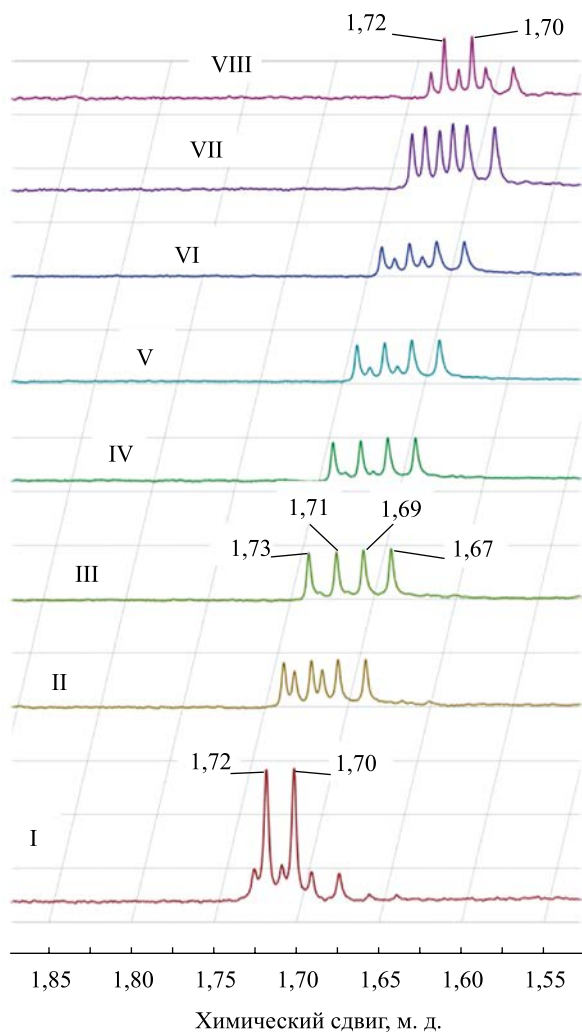


Рис. 4. Экспериментально наблюдаемое изменение сигнала CH_3 -групп изопропильного заместителя в процессе гидролиза *анти-транс*- $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)_2]$: сразу после гидролиза (I) и спустя 1 ч (II), 2 ч (II), 3 ч (III), 4 ч (IV), 8 ч (V), 12 ч (VI), 24 ч (VII) и 48 ч (VIII)

Fig. 4. Experimentally observed change of signal of the CH_3 -groups of an isopropyl substituent during the process of hydrolysis of *anti-trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)_2]$: immediately after hydrolysis (I) and after 1 h (II), 2 h (II), 3 h (III), 4 h (IV), 8 h (V), 12 h (VI), 24 h (VII) and 48 h (VIII)

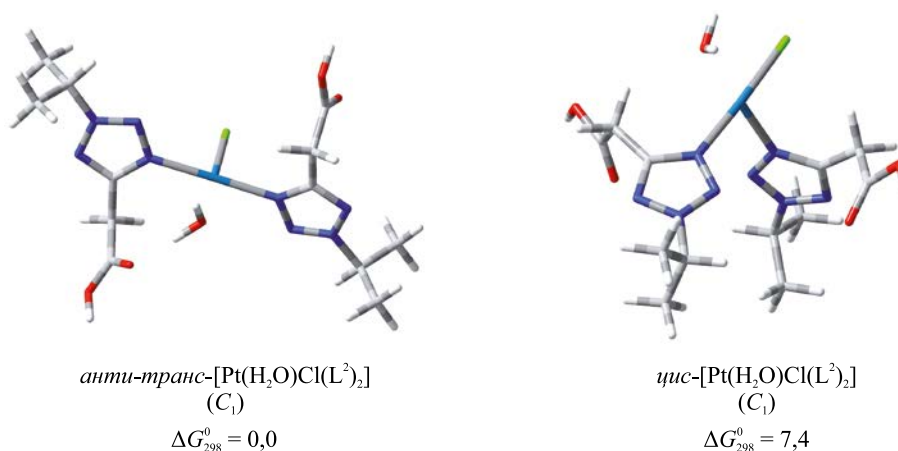


Рис. 5. WP04/6-31G(d), SDD оптимизированные структуры комплексов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L}^2)_2]$, их группы симметрии и относительные энергии Гиббса образования ΔG^0_{298} (кДж/моль)

Fig. 5. WP04/6-31G(d), SDD optimized structures of $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L}^2)_2]$ complexes, their symmetry groups and relative Gibbs energies of formation ΔG^0_{298} (kJ/mol)

Таблица 4

Рассчитанные и экспериментальные значения химических сдвигов
в ^1H ЯМР-спектрах комплексов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L}^2)_2]$, м. д.

Table 4

The calculated and the experimental values of chemical shifts
in ^1H NMR-spectra of $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L}^2)_2]$ complexes, ppm

Группа атомов	<i>Транс</i> - $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L}^2)_2]$		<i>Цис</i> - $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L}^2)_2]$	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
H(CH ₂)	4,42; 4,56	4,24; 4,33	4,33; 4,44	4,23; 4,42
H(CH ₃)	1,67; 1,68	1,68; 1,72	1,61; 1,63	1,55; 1,72
H(CH)	5,34; 5,36	5,25; 5,30	5,08; 5,16	5,05; 5,30

Как видно из рис. 5, структуры продуктов частичного гидролиза, в отличие от исходных комплексов, не обладают симметрией. Поэтому заместители у двух тетразольных циклов в продуктах частичного гидролиза становятся неэквивалентными, что приводит к расщеплению соответствующих сигналов в ^1H ЯМР-спектре (см. табл. 4). Рассчитанные величины расщепления сигналов в ^1H ЯМР-спектрах несколько меньше экспериментальных значений как для *транс*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L}^2)_2]$, так и для *цис*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L}^2)_2]$. Из табл. 4 видно, что результаты расчетов химических сдвигов хорошо согласуются с экспериментальными данными, однако согласие для *транс*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L}^2)_2]$ несколько хуже, чем для *цис*-изомера. Это объясняется тем, что рассчитанная структура *анти-транс*-изомера немного искажена из-за образования внутримолекулярной водородной связи между молекулой воды и карбоксильной группой (см. рис. 5). В условиях регистрации ЯМР-спектров (в водном растворе) подобное искажение структуры маловероятно, так как вместо внутримолекулярных водородных связей может реализовываться возможность образования водородных связей с молекулами растворителя. В оптимизированной структуре *цис*- $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{L}^2)_2]$ отсутствуют внутримолекулярные водородные связи (см. рис. 5), поэтому соответствующее искажение структуры не происходит и результаты расчетов лучше согласуются с экспериментальными данными.

Заключение

Проведенное исследование показало, что функционал WP04 в сочетании с умеренными базисными наборами 6-31G(d) и SDD позволяет с высокой точностью рассчитывать геометрические и энергетические характеристики, а также параметры ^1H ЯМР-спектров металлокомплексов тетразолсодержащих лигандов, что может использоваться для правильного отнесения сигналов в их ЯМР-спектрах.

Установлено, что для комплексов платины(II) с (2-R-тетразол-5-ил)уксусными кислотами в случае *транс*-изомеров в растворе доминирует *анти*-форма.

С помощью методов квантовой химии и ЯМР-спектроскопии исследован процесс гидролиза комплекса хлорида платины(II) с (2-изопропилтетразол-5-ил)уксусной кислотой. На основании проведенных расчетов и экспериментальных данных с позиции теории молекулярной симметрии дано объяснение характера изменения сигналов в ^1H ЯМР-спектре исследуемых комплексов в процессе гидролиза, а именно удвоения сигналов метиленовых и изопропильных групп при превращении в моноаквакомплекс.

Библиографические ссылки

1. Lippert B, editor. *Cisplatin: Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug*. Zürich: Verlag Helvetica Chimica Acta; 1999. 563 p. Co-published by the «Wiley-VCH».
2. Wong E, Giandomenico CM. Current Status of Platinum-Based Antitumor Drugs. *Chemical Reviews*. 1999;99(9):2451–2466. DOI: 10.1021/cr980420v.
3. Serebryanskaya TV, Yung T, Bogdanov AA, Shchebet A, Johnsen SA, Lyakhov AS, et al. Synthesis, characterization, and biological evaluation of new tetrazole-based platinum(II) and palladium(II) chlorido complexes – Potent cisplatin analogues and their *trans*-isomers. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2013;120:44–53. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2012.12.001.
4. Головки ЮС, Серебрянская ТВ, Матулис Вадим Э, Гапоник ПН, Ивашкевич ОА. Экспериментальное и теоретическое исследование цитотоксической активности тетразолсодержащих аналогов цисплатина и их *транс*-изомеров. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2010;54(1):83–89.
5. Voitekhovich SV, Serebryanskaya TV, Lyakhov AS, Gaponik PN, Ivashkevich OA. Copper(II), palladium(II) and platinum(II) chloride complexes with 5-cmino-2-*tert*-butyltetrazole: synthesis, characterization and cytotoxicity. *Polyhedron*. 2009;28(16):3614–3620. DOI: 10.1016/j.poly.2009.07.054.

6. Popova EA, Serebryanskaya TV, Selivanov SI, Haukka M, Panikarovskiy TL, Gurzhiy VV, et al. Water-soluble platinum(II) complexes featuring 2-alkyl-2H-tetrazol-5-ylacetic acids: synthesis, characterization, and antiproliferative activity. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2016;2016(28):4659–4667. DOI: 10.1002/ejic.201600626.
7. Serebryanskaya TV, Popova EA, Lyakhov AS, Ott I, Trifonov RE. Synthesis, structure and antiproliferative activity of the isomeric platinum(II) complexes with (2-*tert*-butyltetrazol-5-yl)acetic acid and its ethyl ester. In: *27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School «Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds»; 2017 October 2–6; Nizhny Novgorod, Russia. Book of Abstracts*. Nizhny Novgorod: [s. n.]; 2017. p. P331.
8. Jamieson ER, Lippard SJ. Structure, Recognition, and Processing of Cisplatin-DNA Adducts. *Chemical Reviews*. 1999;99(9):2467–2498. DOI: 10.1021/cr980421n.
9. Wiitala KW, Hoye TR, Cramer CJ. Hybrid density functional methods empirically optimized for the computation of ^{13}C and ^1H chemical shifts in chloroform solution. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2006;2(4):1085–1092. DOI: 10.1021/ct6001016.
10. Francel MM, Pietro WJ, Hehre WJ, Binkley JS, Gordon MS, DeFees DJ, Pople JA. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 23. A polarization-type basis set for second-row elements. *Journal of Chemical Physics*. 1982;77:3654–3665. DOI: 10.1063/1.444267.
11. Schuchardt KL, Didier BT, Elsethagen T, Sun L, Gurumoorhi V, Chase J, et al. Basis set exchange: a community database for computational sciences. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2007;47(3):1045–1052. DOI: 10.1021/ci600510j.
12. Scalmani G, Frisch MJ. Continuous surface charge formalism polarizable continuum models of solvation. I. General formalism. *Journal of Chemical Physics*. 2010;132(11):114110–114115. DOI: 10.1063/1.3359469.
13. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. *Gaussian 09, revision D01*. Wallingford, CT: Gaussian Inc.; 2016.

References

1. Lippert B, editor. *Cisplatin: Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug*. Zürich: Verlag Helvetica Chimica Acta; 1999. 563 p. Co-published by the «Wiley-VCH».
2. Wong E, Giandomenico CM. Current Status of Platinum-Based Antitumor Drugs. *Chemical Reviews*. 1999;99(9):2451–2466. DOI: 10.1021/cr980420v.
3. Serebryanskaya TV, Yung T, Bogdanov AA, Shchebet A, Johnsen SA, Lyakhov AS, et al. Synthesis, characterization, and biological evaluation of new tetrazole-based platinum(II) and palladium(II) chlorido complexes – Potent cisplatin analogues and their *trans*-isomers. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2013;120:44–53. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2012.12.001.
4. Halauko YuS, Serebryanskaya TV, Matulis Vadim E, Gaponik PN, Ivashkevich OA. Experimental and theoretical study of the cytotoxic activity of tetrazole-containing cisplatin analogs and their *trans*-isomers. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2010;54(1):83–89. Russian.
5. Voitekhovich SV, Serebryanskaya TV, Lyakhov AS, Gaponik PN, Ivashkevich OA. Copper(II), palladium(II) and platinum(II) chloride complexes with 5-amino-2-*tert*-butyltetrazole: synthesis, characterization and cytotoxicity. *Polyhedron*. 2009;28(16):3614–3620. DOI: 10.1016/j.poly.2009.07.054.
6. Popova EA, Serebryanskaya TV, Selivanov SI, Haukka M, Panikarovskiy TL, Gurzhiy VV, et al. Water-soluble platinum(II) complexes featuring 2-alkyl-2H-tetrazol-5-ylacetic acids: synthesis, characterization, and antiproliferative activity. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2016;2016(28):4659–4667. DOI: 10.1002/ejic.201600626.
7. Serebryanskaya TV, Popova EA, Lyakhov AS, Ott I, Trifonov RE. Synthesis, structure and antiproliferative activity of the isomeric platinum(II) complexes with (2-*tert*-butyltetrazol-5-yl)acetic acid and its ethyl ester. In: *27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School «Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds»; 2017 October 2–6; Nizhny Novgorod, Russia. Book of Abstracts*. Nizhny Novgorod: [s. n.]; 2017. p. P331.
8. Jamieson ER, Lippard SJ. Structure, Recognition, and Processing of Cisplatin-DNA Adducts. *Chemical Reviews*. 1999;99(9):2467–2498. DOI: 10.1021/cr980421n.
9. Wiitala KW, Hoye TR, Cramer CJ. Hybrid density functional methods empirically optimized for the computation of ^{13}C and ^1H chemical shifts in chloroform solution. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2006;2(4):1085–1092. DOI: 10.1021/ct6001016.
10. Francel MM, Pietro WJ, Hehre WJ, Binkley JS, Gordon MS, DeFees DJ, Pople JA. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 23. A polarization-type basis set for second-row elements. *Journal of Chemical Physics*. 1982;77:3654–3665. DOI: 10.1063/1.444267.
11. Schuchardt KL, Didier BT, Elsethagen T, Sun L, Gurumoorhi V, Chase J, et al. Basis set exchange: a community database for computational sciences. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2007;47(3):1045–1052. DOI: 10.1021/ci600510j.
12. Scalmani G, Frisch MJ. Continuous surface charge formalism polarizable continuum models of solvation. I. General formalism. *Journal of Chemical Physics*. 2010;132(11):114110–114115. DOI: 10.1063/1.3359469.
13. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. *Gaussian 09, revision D01*. Wallingford, CT: Gaussian Inc.; 2016.

Статья поступила в редакцию 05.08.2019.
Received by editorial board 05.08.2019.

УДК 541.49+547.796.1

ИК-СПЕКТРЫ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ(II) С 1-ТРЕТ-БУТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Д. С. САПАРОВА¹⁾, А. Н. БОГАТИКОВ¹⁾,
ВАДИМ Э. МАТУЛИС¹⁾, М. М. ДЕГТЯРИК²⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾

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

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

В результате взаимодействия хлорида и бромиды меди(II) с 1-трет-бутил-1,2,4-триазолом (L) в воде или органических растворителях синтезированы кристаллические, в том числе и в виде монокристаллов, комплексные соединения CuL_2X_2 и CuL_4X_2 , где X = Cl или X = Br. Состав и строение металлокомплексов установлены методами элементного анализа, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии в средней ($4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$) и длинноволновой ($400\text{--}50\text{ см}^{-1}$) областях. В целях идентификации частот в ИК-спектрах были выполнены квантово-химические расчеты колебательных спектров комплексов CuL_2Cl_2 и CuL_4Cl_2 . Показано, что полимерная структура комплексов CuL_2X_2 формируется за счет мостикового связывания одного из галогенид-ионов. В комплексных соединениях состава CuL_4X_2 галогенид-ионы и 1-трет-бутил-1,2,4-триазол формируют структуру островкового типа. Во всех металлокомплексах 1-трет-бутил-1,2,4-триазол координируется монодентатно атомом азота гетероцикла N(4).

Ключевые слова: монозамещенный 1,2,4-триазол; комплексные соединения; ИК-спектроскопия; квантово-химические расчеты.

Благодарность. Работа выполнена в рамках тематического плана исследований и международного сотрудничества Объединенного института ядерных исследований (Дубна) и Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ.

Образец цитирования:

Сапарова ДС, Богатиков АН, Матулис Вадим Э, Дегтярик ММ, Ивашкевич ОА. ИК-спектры монометаллических комплексов галогенидов меди(II) с 1-трет-бутил-1,2,4-триазолом: экспериментальное и квантово-химическое исследование. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:12–20.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-12-20>

For citation:

Saparova DS, Bogatikov AN, Matulis Vadim E, Degtyarik MM, Ivashkevich OA. IR-spectrum of monometallic copper(II) halogenide complexes with 1-tert-butyl-1,2,4-triazole: experimental and quantum chemical studies. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:12–20. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-12-20>

Авторы:

Дженнет Сапаровна Сапарова – студентка химического факультета. Научный руководитель – М. М. Дегтярик.

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

Вадим Эдвардович Матулис – кандидат химических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

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

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

Authors:

Djennet S. Saparova, student at the faculty of chemistry.

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

bogatikov@bsu.by

Vadim E. Matulis, PhD (chemistry), docent; senior researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

matulisvad@gmail.com

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

monija@tut.by

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

ivashkevicho@bsu.by

IR-SPECTRUM OF MONOMETALLIC COPPER(II) HALOGENIDE
COMPLEXES WITH 1-*TERT*-BUTYL-1,2,4-TRIAZOLE:
EXPERIMENTAL AND QUANTUM CHEMICAL STUDIESD. S. SAPAROVA^a, A. N. BOGATIKOV^a,
VADIM E. MATULIS^a, M. M. DEGTYARIK^b, O. A. IVASHKEVICH^a^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: M. M. Degtyarik (monija@tut.by)

The crystalline complexes CuL_2X_2 and CuL_4X_2 , where $\text{X} = \text{Cl}$ or $\text{X} = \text{Br}$ were synthesized by the interaction of copper(II) chloride or bromide with 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole (L) in water or organic solvents. The structure of metal complexes have been studied by elemental analysis, X-ray analysis and IR-spectroscopy in the medium ($4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) and long-wavelength ($400\text{--}50\text{ cm}^{-1}$) regions. Quantum chemical calculations of the vibrational spectra of the CuL_2Cl_2 and CuL_4Cl_2 complexes have been carried out to perform the assignment of the signals in the IR-spectra. It is shown that the polymer structure of CuL_2X_2 complexes is formed due to bridging of one of their halide ions. In the CuL_4X_2 complexes, the halide ions and 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole form an island type structure. In all metal complexes 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole is coordinated by N(4) atom of heterocycle.

Keywords: monosubstituted 1,2,4-triazole; complex compounds; IR-spectroscopy; quantum chemical calculations.

Acknowledgements. This work was performed in framework of topical plan for research and international cooperation between Joint Institute for Nuclear Research (JINR, Dubna) and Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University.

Введение

Повышенный интерес к изучению комплексных соединений (КС) металлов переходного ряда с производными 1,2,4-триазола обусловлен тем, что молекулы триазолов часто выступают как типичные мостиковые лиганды, способные объединять два металлических центра [1], а это предоставляет широкие возможности для функционального дизайна КС при решении задач синтеза новых материалов. Другим важным свойством триазолов, позволяющим считать их перспективными в качестве лигандов, является получение спин-кроссоверных соединений с солями железа(II). В зависимости от природы заместителя температуры перехода из высокоспинового в низкоспиновое состояние составляют от 100 до 400 К [2–4]. Это свойство КС 1,2,4-триазола и его производных в совокупности с их сильными донорными характеристиками, а также относительной легкостью синтеза делает их очень привлекательными для разработки молекулярного дизайна новых металлокомплексов с заданной структурой и необходимыми практически свойствами, например магнетохимическими [1; 5].

В настоящей работе были синтезированы комплексные соединения CuL_2X_2 и CuL_4X_2 , где $\text{L} = 1\text{-}m\text{p}\text{e}\text{m}$ -бутил-1,2,4-триазол; $\text{X} = \text{Cl}$ или $\text{X} = \text{Br}$. Строение металлокомплексов установлено методом рентгенофазового анализа. В целях отнесения сигналов в ИК-спектрах были выполнены квантово-химические расчеты колебательных спектров комплексов CuL_2Cl_2 и CuL_4Cl_2 .

Экспериментальная часть

Приборы, материалы и оборудование. Для синтеза комплексов использовали соли меди(II): $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CuBr_2 марки «х. ч.». В качестве растворителей применяли этиловый спирт или водно-спиртовую смесь.

Содержание металла в полученных комплексах определяли методом комплексонометрического титрования после минерализации образцов в концентрированных H_2SO_4 и HClO_4 , а содержание галогенид-ионов – методом обратного титрования по Фольгарду [6].

ИК-спектры 1-*m*-бутил-1,2,4-триазола и КС (область $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) записывали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 (Nicolet, США). Длинноволновые спектры (область $400\text{--}50\text{ cm}^{-1}$) КС регистрировали на приборе Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Германия).

Квантово-химические расчеты выполняли с использованием программного пакета Gaussian 09 [7] в рамках теории DFT (функционал B3PW91). Для атомов H, C, N, Cl использовали базисный набор 6-311G(d,p), для атомов меди – базисный набор с эффективным потенциалом Lanl2DZ.

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

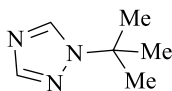


Рис. 1. 1-Трет-бутил-1,2,4-триазол

Fig. 1. 1-Tert-butyl-1,2,4-triazole

Согласно методике [8], адаптированной к синтезу алкилтриазолов, получали 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазол (рис. 1) с выходом 83–85 %. В 100 мл 65 % хлорной кислоты при перемешивании и охлаждении на ледяной бане растворяли 16,5 г (0,24 моль) 1,2,4-триазола. Затем по каплям в течение часа добавляли 22 мл *трет*-бутилового спирта и выдерживали при комнатной температуре 24 ч. Далее добавляли 50 мл H_2O , водным раствором NH_4OH (25 %) доводили pH до 5 и экстрагировали (3×50 мл) CH_2Cl_2 . Экстракт сушили над прокаленным сульфатом магния, и растворитель отгоняли. После охлаждения получали приблизительно 26 г кристаллического 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола с температурой плавления 41–42 °C, спектром ЯМР 1H (500,13 МГц, $[D_6]DMSO$): $\delta = 8,55$ (s, 1H, CH), 7,93 (s, 1H, CH), 1,52 (s, 9H, 3 CH_3) м. д.

Синтез комплексных соединений. Комплексы $[CuL_2X_2]$ и $[CuL_4X_2]$ получали взаимодействием с $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ или $CuBr_2$ в воде или органических растворителях согласно методикам, описанным в сообщении [9]. Состав КС представлен в табл. 1.

Таблица 1

Выход и состав металлокомплексов хлорида и бромид меди(II) с 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазолом

Table 1

The yield and composition of complexes of copper(II) chloride and bromide with 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole

Комплекс	Выход, %	Цвет	Найдено, %		Вычислено, %	
			Cu	Hal	Cu	Hal
CuL_2Cl_2	47	Голубой	16,4	19,0	16,6	18,5
CuL_4Cl_2	85	Голубой	11,0	11,9	10,1	11,2
CuL_2Br_2	68	Зеленый	13,0	33,3	13,5	33,8
CuL_4Br_2	80	Голубой	9,0	22,2	8,8	22,1

Результаты и их обсуждение

Взаимодействием солей меди(II) (хлорида и бромид) с 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазолом в растворителях различной природы с достаточно высоким выходом были синтезированы КС CuL_nX_2 ($n = 2$ и $n = 4$) (см. табл. 1). При этом из полученной массы металлокомплексов отобраны монокристаллы и методом РСА определена их структура. В соединениях CuL_2Cl_2 и CuL_2Br_2 координационный полиэдр представляет собой искаженную квадратную пирамиду (рис. 2).

В КС подобного состава полимерная цепь формируется за счет бидентатно-мостиковой координации одного из галогенидных атомов (см. рис. 2), а координационное окружение атома меди – квадратная пирамида $[CuN_2X_3]$. Согласно методу главных компонент (англ. principal component analysis, PCA) триазольные лиганды координированы центральным атомом монодентатно и расположены в *транс*-положении. Комплексы CuL_4Cl_2 и CuL_4Br_2 являются соединениями островкового типа (рис. 3), в которых координационный полиэдр состава $[CuN_4X_2]$ представляет собой искаженный октаэдр, а в его аксиальных позициях расположены галогенид-ионы.

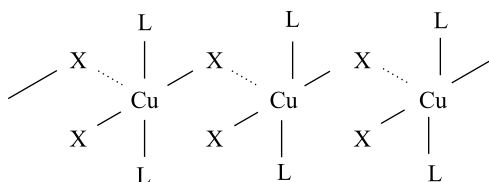


Рис. 2. Схема формирования галогенидных мостиков в полимерной структуре комплексов CuL_2X_2 .

Источник: [9]

Fig. 2. Scheme of formation of halide bridges in polymer structure of complexes CuL_2X_2 .

Source: [9]

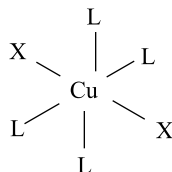


Рис. 3. Схема строения комплексных соединений островкового типа CuL_4X_2 .
Источник: [9]

Fig. 3. The structure of islet type complexes:
 CuL_4X_2 .
Source: [9]

В настоящей работе отнесение основных полос поглощения в ИК-спектрах некоординированного 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола и его КС выполнено с учетом литературных данных о спектрах свободных азолов и их КС с переходными металлами [10; 11] и результатов проведенных нами квантово-химических расчетов.

Наиболее информативной областью в ИК-спектрах 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола и его КС является группа частот колебаний азольного цикла, их изменения при переходе от ИК-спектра свободного лиганда к спектрам его КС в области валентных ($1502\text{--}1273\text{ см}^{-1}$) и валентно-деформационных ($1170\text{--}962\text{ см}^{-1}$) колебаний триазольного кольца указывают на участие цикла в образовании координационной связи. В этой области наблюдается хорошее соответствие как основных частот, так и относительных интенсивностей полос поглощения в рассчитанных и экспериментальных ИК-спектрах (рис. 4), что позволяет выполнить их надежную идентификацию (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах
хлорида меди(II) с 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазолом

Table 2

The maxima of the main absorption bands in IR-spectra of copper(II)
chloride with 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах, см^{-1}			Отнесение
L	CuL_2Cl_2	CuL_4Cl_2	
3150 с. (шир.)	—	—	$\text{CH}\cdots\text{N}$
3113 с.	3156 сл., 3134 сл.	3153 ср., 3145 ср.	$\nu(\text{CH})_{\text{Tr}}$
2983 ос., 2936 ср., 2913 ср., 2879 ср.	2986 ср., 2963 ср., 2941 сл., 2878 оч. сл.	3088 ср., 3073 сл., 2976 ср., 2964 сл., 2936 ср., 2880 сл.	$\nu(\text{CH})_{\text{Bu}^t}$
1502 оч. с.	1519 с.	1519 с.	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Tr}}$
1424 ср.	1459 ср.	1446 ср.	$\nu(\text{C}_5-\text{N}_1) + \delta(\text{CH})_{\text{Bu}^t}$
1397 ср.	1399 оч. сл.	1404 сл.	$\delta(\text{CH})\text{-Bu}^t$
1369 оч. с. CH_3	1376 ср.	1375 ср.	$\delta(\text{CH})\text{-Bu}^t + \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Tr}}$
1273 оч. с.	1285 с.	1285 с.	$\nu(\text{C}_3-\text{N}_4) + \nu(\text{N}_1-\text{N}_2)$
1173 сл.	1170 с.	1173 оч. с.	$\delta(\text{C}_3-\text{H})_{\text{Tr}}$
1133 ср.	1119	1124 с.	$\delta(\text{C}_5-\text{H})_{\text{Tr}}$
962 с.	994 оч. с.	990 оч. с.	$(\omega\text{-}\delta)_{\text{Tr}}$
875 с.	903 ср., 890 ср., 876 ср.	912 ср., 899 ср., 888 сл.	$\chi(\text{CH})_{\text{Tr}}$
684 с., 664 оч. с.	690 оч. с., 682 оч. сл., 652 оч. с.	679 ср., 667 оч. с.	t-Tr
—	238 ср.	271 ср., 297 ср.	$\nu(\text{Cu}-\text{N})$
—	326 оч. с.	—	$\nu(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{м}})$
—	353 с.	363 оч. с.	$\nu(\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{к}})$

Примечание. Площадь полосы поглощения: оч. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, оч. сл. — очень слабая, шир. — широкая; колебания: ν — валентные, δ — деформационные, χ — внеплоскостные, τ — торсионные, ω — плоскостные; Tr — триазольный цикл; Bu^t — *трет*-бутильная группа; анион: м — мостиковый, к — концевой; $\text{H}\cdots$ — водородные связи.

Следует отметить, что квантово-химические расчеты ИК-спектров были выполнены для КС 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола с хлоридом меди(II) (см. табл. 2). Согласно данным РСА, изученные КС хлорида и бромиды меди(II) с 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазолом являются изоструктурными, поэтому и изменения в средней области ИК-спектров также однотипны. В связи с этим отнесение полос поглощения в экспериментальных ИК-спектрах комплексов бромиды меди(II) (табл. 3) осуществлялось как на основании литературных данных [10–14], так и данных квантово-химических расчетов хлоридных комплексов CuL_nCl_2 ($n = 2$ и $n = 4$).

Анализ ИК-спектров свободного 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола и его КС в области 3200–2800 cm^{-1} показывает, что наибольшие изменения при координации лиганда ионом металла претерпевает область валентных колебаний связей $\text{C}—\text{H}$ триазольного цикла – $\nu(\text{CH})_{\text{тр}}$ (см. табл. 2 и 3). Полоса поглощения в ИК-спектре свободного 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола в области водородных связей $\text{CH}\cdots\text{N}$ с максимумом при 3150 cm^{-1} (табл. 2) и отсутствие этой полосы поглощения в спектрах КС (см. табл. 2 и 3) указывают на наличие сильных межмолекулярных связей в исходном лиганде [15; 16]. Подтверждением этого являются данные РСА [9] некоординированного лиганда, в кристаллической структуре которого отмечены водородные связи $\text{C}(5)\text{H}\cdots\text{N}(4)$. При этом образуются полимерные цепи (рис. 5).

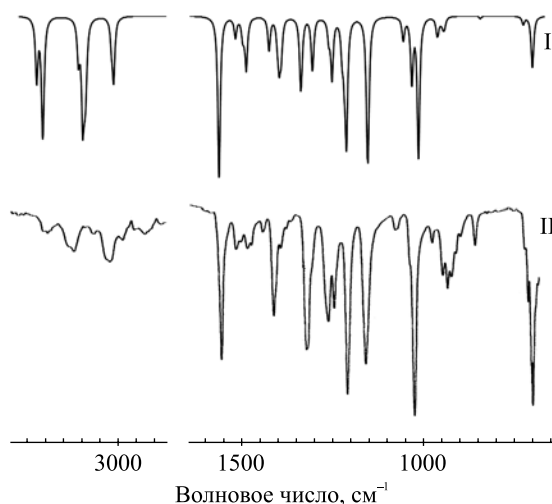


Рис. 4. Рассчитанный (I) и экспериментальный (II) ИК-спектры КС CuL_4Cl_2

Fig. 4. Calculated (I) and experimental (II) IR-spectra of CuL_4Cl_2

Таким образом, при координации 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола центральным атомом происходит разрушение полимерной структуры исходного лиганда, образованной водородными связями, поэтому в ИК-спектрах металлокомплексов исчезают полосы поглощения $\nu[\text{C}(5)\text{H}\cdots\text{N}(4)]$ (см. табл. 2 и 3).

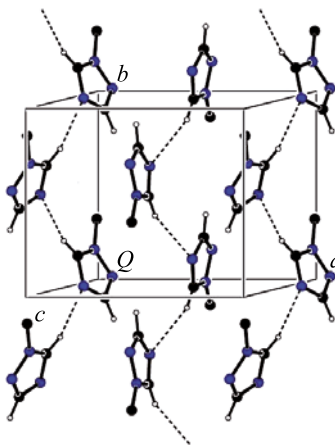


Рис. 5. Упаковка в полиэдре кристаллического 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола.

Пунктирная линия показывает водородные связи.

Для упрощения схемы *трет*-бутильная группа представлена в виде точки

Fig. 5. The structure of crystalline 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole. The dotted line shows hydrogen bonds.

For simplicity, the *tert*-butyl group is represented as a point

Таблица 3

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах
бромиды меди(II) с 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазолом

Table 3

The maxima of the main absorption bands
in the IR-spectra of copper(II) bromide with 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах, см ⁻¹			Отнесение
L	CuL ₂ Br ₂	CuL ₄ Br ₂	
3150 с. (шир.)	—	—	CH...N
3113 с.	3159 оч. сл., 3138 оч. сл.	3138 сл., 3108 ср.	ν(CH) _{Tr}
—	—	—	
2983 оч. с., 2936 ср., 2913 ср., 2879 ср.	2985 сл., 2939 сл., 2880 оч. сл.	3072 ср., 3018 оч. сл., 2969 сл., 2911 оч. сл., 2880 сл.	ν(CH) _{Bu^t}
1502 оч. с.	1518 с.	1517 с.	ν(C=N) _{Tr}
1424 сл.	1459 сл.	1476 сл., 1436 сл.	ν(C ₅ —N ₁) _{Tr} + δ(CH) _{Bu^t}
1397 ср.	1399 оч. сл.	1403 оч. сл.	δ(CH) _{Bu^t}
1369 оч. с.	1370 ср., 1352 оч. сл.	1375 ср., 1353 оч. сл., 1337 сл.	δ(CH) _{Bu^{t+}} ν(C=N) _{Tr}
1273 оч. с.	1282 ср., 1224 ср.	1283 оч. с., 1226 ср., 1210 ср.	ν(C ₃ —N ₄) + ν(N ₁ —N ₂) _{Tr}
1173 сл.	1169 оч. с.	1172 оч. с.	δ(C ₃ —H) _{Tr}
1133 ср.	1117 оч. с.	1122 оч. с.	δ(C ₅ —H) _{Tr}
962 с.	994 оч. с.	990 оч. с.	(ω-δ) _{Tr}
875 с.	890 сл., 875 ср., 822 сл.	895 сл., 882 сл., 823 сл.	χ(CH) _{Tr}
684 с., 664 оч. с.	691 оч. сл., 682 оч. сл., 657 с., 651 с.	678 ср., 667 ср.	τ-Tr
—	262 с., 294 с.	296 с., 309 с.	ν(Cu—N)
—	316 оч. с., 331 с.	—	ν(Cu—Br _m)
—	370 с.	333 оч. с., 362 с.	ν(Cu—Br _k)

Примечание. Площадь полосы поглощения: оч. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, оч. сл. — очень слабая, шир. — широкая; колебания: ν — валентные, δ — деформационные, χ — внеплоскостные, τ — торсионные, ω — плоскостные; Tr — триазольный цикл; Bu^t — *трет*-бутильная группа; анион: м — мостиковый, к — концевой; Н... — водородные связи.

При изучении ИК-спектров КС было установлено, что полоса поглощения ν(CH) триазольного цикла при его координации центральным атомом в ИК-спектрах комплексов состава CuL_nX₂ (*n* = 2 и *n* = 4; X = Cl или X = Br) расщепляется на две четко выраженные компоненты. Это хорошо согласуется с полученными нами ранее данными ИК-спектроскопии КС в случае, когда лигандом выступает 1-*трет*-бутилтетразол [17; 18].

Так же как и в ИК-спектрах ранее изученных КС меди(II) с монозамещенными тетразолами [17; 18], полосы поглощения валентных колебаний связей СН *трет*-бутильного заместителя (см. табл. 2 и 3) расположены в характерной для них области спектра: 2990–2880 см⁻¹ [15; 16; 18–21]. Литературные данные и полученные ИК-спектры свидетельствуют, что отдельные незначительные изменения частот и интенсивностей полос поглощения ν(CH) *трет*-бутильной группы в ИК-спектрах КС не связаны с участием этих групп в образовании связей, а определяются положением азольного цикла в координационном полиэдре.

Как отмечено в сообщениях [12–14], о возможных способах координации 1,2,4-триазола и его производных центральным атомом можно в определенной степени судить исследуя область торсионных колебаний триазольного цикла, полосы поглощения которых регистрируются в интервале частот от 690 до 450 см⁻¹ (см. табл. 2 и 3). Как правило, при координации 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола атомом металла в этой области наблюдается высокочастотное смещение основных полос поглощения, в некоторых случаях с Δν до 50 см⁻¹. В изученных соединениях подобное сильное высокочастотное смещение имеется у плоскостных деформаций триазольного цикла (см. табл. 2 и 3).

Как следует из табл. 2 и 3, в ИК-спектрах КС изученного 1,2,4-триазола происходит повышение частот валентных колебаний связей триазольного цикла на $5\text{--}20\text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектрами некоординированного лиганда, что хорошо согласуется с данными колебательной спектроскопии для других азолов и, в частности, для 1-монозамещенных тетразолов [18]. Подобные изменения с учетом литературных данных [22–25] свидетельствуют, что в образовании координационной связи участвует один из атомов азота гетероцикла. Полученные результаты хорошо согласуются с данными РСА этих КС [9].

Анализ представленных в табл. 2 и 3 данных длинноволновой области ИК-спектров ($400\text{--}50\text{ см}^{-1}$) изученных металлокомплексов галогенидов меди(II) показывает, что основные полосы поглощения сохраняют характеристичность как по форме, так и по частоте в спектрах комплексов различного состава, что позволяет достаточно четко идентифицировать полосы поглощения, соответствующие колебаниям металл – лиганд и металл – галоген. Согласно РСА [9] в КС хлорида и бромиды меди(II) состава CuL_2X_2 полимерная структура формируется за счет мостикового связывания одного из анионов (Cl^- или Br^-), в то время как второй анион остается свободным. В ИК-спектрах этих комплексов валентные колебания связи Cu—Cl фиксируются в виде интенсивных полос поглощения при 326 и 353 см^{-1} . При этом более низкочастотная полоса поглощения соответствует $\nu(\text{Cu—Cl—Cu})$, а полоса поглощения при 353 см^{-1} – концевым атомам хлора: $\nu(\text{Cu—Cl})$. Полученные ИК-спектроскопические данные соответствуют колебаниям мостиково-связанного атома хлора, например, в спектрах $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [20], а также в спектрах КС переходных металлов с другими азолами [26–28]. Полосы поглощения $\nu(\text{Cu—Br})$ в ИК-спектрах комплекса CuL_2Br_2 , по сравнению со спектрами комплекса хлорида меди(II), смещены в низкочастотную область и проявляются в виде триплета полос сильной интенсивности в интервале частот $370\text{--}316\text{ см}^{-1}$, что обусловлено более высокой массой атома брома. В металлокомплексах CuL_4X_2 полосы поглощения $\nu(\text{Cu—Cl})$ и $\nu(\text{Cu—Br})$ регистрируются в более высокочастотной области (см. табл. 2 и 3), что, согласно [22; 26–28], характерно для колебаний концевых связей медь – галоген и подтверждается данными РСА комплексов CuL_4Cl_2 и CuL_4Br_2 [9], имеющих молекулярное строение. Полосы поглощения, отнесенные к колебаниям связей Cu—N , фиксируются при $297\text{--}238\text{ см}^{-1}$ для комплексов хлорида меди(II) и $309\text{--}262\text{ см}^{-1}$ для бромиды меди(II) (см. табл. 2 и 3). Полосы поглощения $\nu(\text{Cu—N})$ сильной или средней интенсивности расположены в длинноволновой области ИК-спектров, характерной для КС металлов с другими N-замещенными азолами или подобными им соединениями [10; 20; 25–28], и идентификация их не вызывает сомнений. В целом наблюдается хорошее соответствие спектроскопических данных, полученных нами, с результатами РСА изученных комплексов, а также данными спектров других комплексов 3d-металлов с азолами [26; 27; 29–31].

Заключение

Проведенные исследования показывают, что результаты квантово-химических расчетов колебательных спектров некоординированного лиганда и его КС хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными ИК-спектроскопии этих соединений. В связи с этим результаты квантово-химических расчетов могут быть использованы для более корректной идентификации основных частот в колебательных спектрах производных азолов и решения задачи определения способа координации лиганда центральным атомом по данным метода колебательной спектроскопии.

Библиографические ссылки

1. Haasnoot JG. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compound with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000;200–202:131–185. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00266-6.
2. Лавренова ЛГ, Ларионов СВ. Спиновой переход в комплексных соединениях железа(II) с 1,2,4-триазолами и тетразолами. *Координационная химия*. 1998;24(6):403–420.
3. Krober J, Coddjovi E, Kahn O, Grolier F, Jay C. A spin transition system with a thermal hysteresis at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*. 1993;115(21):9810–9811. DOI: 10.1021/ja00074a062.
4. Lavrenova LG, Yudin NG, Ikorskii VN, Varnek VA, Oglezneva IM, Larionov SV. Spin-crossover and thermochromism in complexes of iron(II) iodide and thiocyanate with 4-amino-1,2,4-triazole. *Polyhedron*. 1995;14(10):1333–1337. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00398-X.
5. Shakirova OG, Virovets AV, Naumov DYU, Shvedenkov YUG. Synthesis and crystal structure of Cu(II) complex with 4-(pyridyl-2)-1,2,4-triazole. *Inorganic Chemistry Communications*. 2002;5(9):690–693. DOI: 10.1016/S1387-7003(02)00524-5.
6. Крешков АП. Основы аналитической химии. Том 2. Теоретические основы. Количественный анализ. Москва: Химия; 1971. 456 с.
7. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
8. Корень АО, Гапоник ПН. Селективное $\text{N}_{(2)}$ алкилирование спиртами тетразола и 5-замещенных тетразолов. *Химия гетероциклических соединений*. 1990;12:1643–1647.

9. Voitekhovich SV, Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Copper(II) Halide Complexes with 1-*tert*-Butyl-1*H*-1,2,4-triazole and 1-*tert*-Butyl-1*H*-tetrazole. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2018;644(2):100–108. DOI: 10.1002/zaac.201700363.
10. Billes F, Endre' di H, Keresztury G. Vibrational spectroscopy of triazoles and tetrazole. *Journal of Molecular Structure: Theoretical*. 2000;530(1–2):183–200. DOI: 10.1016/S0166-1280(00)00340-7.
11. Vreugdenhil W, Haasnoot JG, Reedijk J, Wood JS. Synthesis, Spectroscopy and X-ray Structure of Hexakis(p-3-methyl-4-ethyl-1,2,4-triazolo-N',N')tetraaquatricopper(II)Hexakis(trifluoromethylsulfonate). *Inorganica Chimica Acta*. 1990;167(1):109–113. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83943-2.
12. Лавренова ЛГ, Икорский ВН, Варнек ВА, Оглезнева ИМ, Ларионов СВ. Высокотемпературный спиновой переход в координационных соединениях железа(II) с триазолами. *Координационная химия*. 1986;12(2):207–215.
13. Lider EV, Peresyphkina EV, Lavrenova LG, Sheludyakova LA, Smolentsev AI, Ikorskii VN, et al. Coordination Compounds of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) with 4-(3-Hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole: Synthesis and Study. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2010;36(5):337–346. DOI: 10.1134/S1070328410050040.
14. Lider EV, Peresyphkina EV, Lavrenova LG, Sheludyakova LA, Smolentsev AI, Yaroshenko TI, et al. Synthesis and Study of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) Complexes with 4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2012;38(5):353–362. DOI: 10.1134/S1070328412050065.
15. Тарасевич БН. *ИК-спектры основных классов органических соединений*. Москва: МГУ; 2012. 55 с.
16. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. Куплетской НБ, Эпштейн ЛМ, переводчик. Москва: Мир; 1965. 210 с.
17. Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Matulis VE, Matulis VE, Gruschinski S, et al. Copper(II) tetrafluoroborate with the N³,N⁴-bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1*H*-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Dalton Transactions*. 2015;44(42):18518–18526. DOI: 10.1039/C5DT02871J.
18. Дегтярик ММ, Ивашкевич ОА, Гапоник ПН. Исследование производных тетразола и их комплексных соединений методом ИК-спектроскопии. *Свиридовские чтения. Выпуск 3*. Минск: БГУ; 2006. с. 169–175.
19. Беллами ЛДж. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. Пентин ЮА, редактор. Москва: Издательство иностранной литературы; 1963. 592 с.
20. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Христенко ЛВ, переводчик; Пентин ЮА, редактор. Москва: Мир; 1991. 536 с.
21. Пентин ЮА, Вилков ЛВ. *Физические методы исследования в химии. Часть IV. Методы колебательной и КР-спектроскопии*. Москва: Мир; 2003. с. 199–282. Совместное издание с «АСТ».
22. Degtyarik MM, Gaponik PN, Naumenko VN, Lesnikovich AI, Nikanovich MV. Infrared Spectroscopic Study of Copper(II) Complexes with N-Substituted Tetrazoles. *Spectrochimica Acta*. 1987;43A(3):349–353. DOI: 10.1016/0584-8539(87)80116-2.
23. Гапоник ПН, Войтехович СВ, Ивашкевич ОА. Металлопроизводные тетразолов. *Успехи химии*. 2006;75(6):569–603. DOI: 10.1070/RC2006v075n06ABEH003601.
24. Богатилов АН, Гапоник ПН, Дегтярик ММ. Синтез и свойства комплексов N-трет-бутилтетразолов с солями меди(II). В: *Сборник тезисов докладов XVIII Чугаевского совещания по химии комплексных соединений*. Москва: МАИК; 1996. с. 153. Совместно с издательством «Наука».
25. Мосалкова АП, Дегтярик ММ, Гапоник ПН. Прямой синтез моно- и гетерометаллических комплексов замещенных тетразолов. *Свиридовские чтения. Выпуск 4*. Минск: БГУ; 2008. с. 156–162.
26. Беззубец ЭА, Дьяченко ЕК, Фадеева ИИ, Остапкевич НА. Синтез и ИК-спектры поглощения координационных соединений хлорида меди(II) с нитро- и аминопроизводными бенз-2,1,3-тиадиазола. *Журнал общей химии*. 1982;53(3):612–619.
27. Оглезнева ИМ, Лавренова ЛГ. ИК-спектры в области валентных колебаний связи металл–лиганд комплексов металлов с тетразолами. *Журнал неорганической химии*. 1985;30(6):1473–1478.
28. Уэллс А. *Структурная неорганическая химия. Том 3*. Москва: Мир; 1988. 564 с.
29. Dziewońska M. Infra-red spectra of some 3,4,5-substituted derivatives of 1,2,4-triazole. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular Spectroscopy*. 1967;23A(5):1195–1204. DOI: 10.1016/0584-8539(67)80335-0.
30. Goodgame DML, Goodgame M, Hayward PJ, Rayner-Canham G. Low-energy vibrational spectra of some imidazole complexes. *Inorganic Chemistry*. 1968;7(11):2447–2451. DOI: 10.1021/ic50069a052.
31. Pryma OV, Petrusenko SR, Kokozay VN, Skelton BW, Shishkin OV, Teplytska TS. A facile direct synthesis of bimetallic Cu^{II}Zn^{II} complexes with ethylenediamine revealing different types of chain crystal structures. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2003;2003(7):1426–1432. DOI: 10.1002/ejic.200390185.

References

1. Haasnoot JG. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compound with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000;200–202:131–185. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00266-6.
2. Lavrenova LG, Larionov SV. [Spin transition in complex compounds of iron(II) with 1,2,4-triazoles and tetrazolami]. *Koordinatsionnaya khimiya*. 1998;24(6):403–420. Russian.
3. Krober J, Codjovi E, Kahn O, Grolerie F, Jay C. A spin transition system with a thermal hysteresis at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*. 1993;115(21):9810–9811. DOI: 10.1021/ja00074a062.
4. Lavrenova LG, Yudina NG, Ikorskii VN, Varnek VA, Oglezneva IM, Larionov SV. Spin-crossover and thermochromism in complexes of iron(II) iodide and thiocyanate with 4-amino-1,2,4-triazole. *Polyhedron*. 1995;14(10):1333–1337. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00398-X.
5. Shakirova OG, Virovets AV, Naumov DYU, Shvedenkov YuG. Synthesis and crystal structure of Cu(II) complex with 4-(pyridyl-2)-1,2,4-triazole. *Inorganic Chemistry Communications*. 2002;5(9):690–693. DOI: 10.1016/S1387-7003(02)00524-5.
6. Kreshkov AP. *Osnovy analiticheskoi khimii. Tom 2. Teoreticheskie osnovy. Kolichestvennyi analiz* [Fundamentals of analytical chemistry. Volume 2. Theoretical basis. Quantitative analysis]. Moscow: Khimiya; 1971. 456 p. Russian.

7. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
8. Root AO, Gaponik NP. Selective N₍₂₎ alkylation of alcohols tetrazola and 5-substituted tetrazolov. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1990;12:1643–1647. Russian.
9. Voitekhovich SV, Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Copper(II) Halide Complexes with 1-*tert*-Butyl-1*H*-1,2,4-triazole and 1-*tert*-Butyl-1*H*-tetrazole. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2018;644(2):100–108. DOI: 10.1002/zaac.201700363.
10. Billes F, Endre' di H, Keresztury G. Vibrational spectroscopy of triazoles and tetrazole. *Journal of Molecular Structure: Theoretical*. 2000;530(1–2):183–200. DOI: 10.1016/S0166-1280(00)00340-7.
11. Vreugdenhil W, Haasnoot JG, Reedijk J, Wood JS. Synthesis, Spectroscopy and X-ray Structure of Hexakis(p-3-methyl-4-ethyl-1,2,4-triazolo-N',N')tetraaquacopper(II)Hexakis(trifluoromethylsulfonate). *Inorganica Chimica Acta*. 1990;167(1):109–113. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83943-2.
12. Lavrenova LG, Ikorskij VN, Varnek VA, Oglezneva IM, Larionov SV. [High-spin transition in coordination compounds of iron(II) with triazoles are]. *Koordinatsionnaya khimiya*. 1986;12(2):207–215. Russian.
13. Lider EV, Peresyapkina EV, Lavrenova LG, Sheludyakova LA, Smolentsev AI, Ikorskii VN, et al. Coordination Compounds of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) with 4-(3-Hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole: Synthesis and Study. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2010;36(5):337–346. DOI: 10.1134/S1070328410050040.
14. Lider EV, Peresyapkina EV, Lavrenova LG, Sheludyakova LA, Smolentsev AI, Yaroshenko TI, et al. Synthesis and Study of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) Complexes with 4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2012;38(5):353–362. DOI: 10.1134/S1070328412050065.
15. Tarasevich BN. *IR spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii* [IR spectra of major classes of organic compounds]. Moscow: Moscow State University; 2012. 55 p. Russian.
16. Nakanishi K. *Infrared absorption spectroscopy*. Tokyo: Nankodo Company Limited; 1962. 231 p.
Russian edition: Nakanishi K. *Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedinenii*. Kupletskoi NB, Epshtein LM, translators. Moscow: Mir; 1965. 210 p.
17. Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Matulis VE, Matulis VE, Gruschinski S, et al. Copper(II) tetrafluoroborate with the N³,N⁴-bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1*H*-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Dalton Transactions*. 2015;44(42):18518–18526. DOI: 10.1039/C5DT02871J.
18. Degtyarik MM, Ivashkevich OA, Gaponik PN. [Study of tetrazola derivatives and their complex compounds by IR spectroscopy]. *Sviridovskie chteniya. Vypusk 3*. Minsk: Belarusian State University; 2006. p. 169–175. Russian.
19. Bellamy LJ. *The infrared spectra of complex molecules*. London: Methuen; 1962. p. 425.
Russian edition: Bellamy LJ. *Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul*. Pentin YuA, editor. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury; 1963. 592 p.
20. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: A Wiley-Interscience Publication JOHN WILEY AND SONS; 1986. 479 p.
Russian edition: Nakamoto K. *IR-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii*. Khristenko LV, translator; Pentin YuA, editor. Moscow: Mir; 1991. 536 p.
21. Pentin JA, Vilkov LV. *Fizicheskie metody issledovaniya v khimii. Chast' IV. Metody kolebatel'noi i KR-spektroskopii* [Physical methods of research in Chemistry. Part IV. Vibrational techniques and CD spectroscopy. Moscow: Mir; 2003. p. 199–282. Co-published by the «AST». Russian.
22. Degtyarik MM, Gaponik PN, Naumenko VN, Lesnikovien AI, Nikanovich MV. Infrared Spectroscopic Study of Copper(II) Complexes with N-Substituted Tetrazoles. *Spectrochimica Acta*. 1987;43A(3):349–353. DOI: 10.1016/0584-8539(87)80116-2.
23. Gaponik PN, Voitekhovich SV, Ivashkevich OA. Metal derivatives of tetrazoles. *Uspekhi khimii*. 2006;75(6):569–603. Russian. DOI: 10.1070/RC2006v075n06ABEH003601.
24. Bogatkov AN, Gaponik PN, Degtyarik MM. [Synthesis and properties of complexes of N-*tert*-butiltetrazolov salts of copper(II)]. In: *Sbornik tezisov dokladov XVIII Chugaevskogo soveshchaniya po khimii kompleksnykh soedinenii*. Moscow: MAIK; 1996. p. 153. Co-published by the «Nauka». Russian.
25. Mosalkova AP, Degtyarik MM, Gaponik PN. [Direct synthesis of Mono-and heterometallic complexes of substituted tetrazolov]. *Sviridovskie chteniya. Vypusk 4*. Minsk: Belarusian State University; 2008. p. 156–162. Russian.
26. Bezzubets EA, Dyachenko EK, Fadeeva II, Ostapkevich NA. [Synthesis and absorption of IR spectra of coordination compounds of copper(II) chloride with Nitro and aminoproizvodnymi Benz-2,1,3-tiadiazola]. *Zhurnal obshchei khimii*. 1982;53(3):612–619. Russian.
27. Oglezneva IM, Lavrenova LG. [IR spectra in the area stretching vibrations due to metal-ligand complexes of metals with tetrazolami]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1985;30(6):1473–1478. Russian.
28. Wells AF. *Structural Inorganic Chemistry. Volume 3*. Oxford: Clarendon Press; 1984.
Russian edition: Wells A. *Strukturnaya neorganicheskaya khimiya. Tom 3*. Moscow: Mir; 1988. 564 p.
29. Dzięwońska M. Infrared spectra of some 3,4,5-substituted derivatives of 1,2,4-triazole. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular Spectroscopy*. 1967;23A(5):1195–1204. DOI: 10.1016/0584-8539(67)80335-0.
30. Goodgame DML, Goodgame M, Hayward PJ, Rayner-Canham G. Low-energy vibrational spectra of some imidazole complexes. *Inorganic Chemistry*. 1968;7(11):2447–2451. DOI: 10.1021/ic50069a052.
31. Pryma OV, Petrusenko SR, Kokozay VN, Skelton BW, Shishkin OV, Teplytska TS. A facile direct synthesis of bimetallic Cu^{II}Zn^{II} complexes with ethylenediamine revealing different types of chain crystal structures. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2003;2003(7):1426–1432. DOI: 10.1002/ejic.200390185.

Статья поступила в редколлегию 03.05.2019.
Received by editorial board 03.05.2019.

УДК 544.57:535.34

ФОРМИРОВАНИЕ ЛАТЕРАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ МОНОСЛОЕВ ПЛАЗМОННЫХ НАНОПЛАСТИН СЕРЕБРА И ИХ АНСАМБЛЕЙ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ

П. О. МАЛАХОВСКИЙ¹⁾, М. В. АРТЕМЬЕВ¹⁾

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

Предложена оригинальная методика формирования латерально-ориентированных монослоев плазмонных нанопластин серебра, а также их электростатических ансамблей с полупроводниковыми квантовыми точками. Монослои нанопластин формируются посредством электростатического осаждения на пленке катионного сополимера, содержащего различное количество третичных аминогрупп. Методика позволяет исследовать оптические свойства и морфологию нанопластин на одном и том же образце с использованием просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что оптическая плотность полученных монослоев нанопластин серебра и их поверхностная концентрация пропорциональны числу третичных аминогрупп в сополимере. Методика лигандного обмена позволяет функционализировать поверхность серебряных нанопластин для последующего формирования электростатических ансамблей с квантовыми точками. Обнаружена зависимость величины длинноволнового спектрального сдвига пика продольного локализованного поверхностного плазмонного резонанса от длины алкильной цепи лиганда.

Ключевые слова: плазмонные нанопластины серебра; электростатическое осаждение; поверхностный плазмонный резонанс; квантовые точки.

Благодарность. Частичная финансовая поддержка проекта осуществлялась за счет средств проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований X18КОРГ-001 и государственной программы научных исследований «Химические технологии и материалы» (проект 1.36). Авторы выражают благодарность сотрудникам БГУ К. Скруцкой и М. Моховикову за помощь в ПЭМ-исследованиях.

FORMATION OF LATERALLY-ORIENTED MONOLAYERS OF PLASMONIC SILVER NANOPLOTS AND THEIR ENSEMBLES WITH CADMIUM SELENIDE QUANTUM DOTS ON THE SURFACE OF THIN POLYMERIC FILM

P. O. MALAKHOVSKY^a, M. V. ARTEMYEV^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: M. V. Artemyev (m_artemyev@yahoo.com)

Образец цитирования:

Малаховский ПО, Артемьев МВ. Формирование латерально-ориентированных монослоев плазмонных нанопластин серебра и их ансамблей с квантовыми точками селенида кадмия на поверхности тонкой полимерной пленки. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019; 2:21–28.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-21-28>

For citation:

Malakhovsky PO, Artemyev MV. Formation of laterally-oriented monolayers of plasmonic silver nanoplates and their ensembles with cadmium selenide quantum dots on the surface of thin polymeric film. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:21–28. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-21-28>

Авторы:

Павел Олегович Малаховский – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Михаил Валентинович Артемьев – доктор химических наук; заведующий лабораторией нанохимии.

Authors:

Pavel O. Malakhovsky, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.

pashkamusic@gmail.com

Mikhail V. Artemyev, doctor of science (chemistry); head of the laboratory of nanochemistry.

m_artemyev@yahoo.com

We present here a novel method for formation of laterally-oriented monolayers of plasmonic silver nanoplates and their electrostatic ensembles with semiconductor quantum dots. Monolayers were electrostatically deposited on the surface of thin polymeric film containing different amount of tertiary amino groups. This method allows simultaneously investigate optical properties and morphology of silver nanoplates using transmittance electron microscopy. The optical density of films and surface concentration of silver nanoplates is proportional to the percentage of tertiary amino groups in the polymeric film. A surface ligand exchange was used for functionalization of the surface of silver nanoplates toward formation of electrostatic ensembles with colloidal quantum dots. We observed a straight correlation between the red shift of surface plasmon resonances in silver nanoplates and alkyl chain length of ligand molecules.

Keywords: plasmonic silver nanoplates; electrostatic deposition; surface plasmon resonance; quantum dots.

Acknowledgements. We acknowledge partial financial support from the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X18KOPF-001) and state program «Chemreagents» (project 1.36). We thank our colleagues K. Skrutsкая and M. Mokhovikov for help with TEM study.

Введение

Плазмонные нанопластины серебра (НПС) обладают комплексом уникальных оптических свойств, что обуславливает их применение в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), поверхностно-усиленной фотолюминесценции, а также позволяет формировать на их основе оптические биосенсоры и нанокаталитические системы. Близкая к атомарно-гладкой поверхность НПС является удобным субстратом для формирования и изучения структурных и физико-химических свойств самоорганизованных монослоев различных молекул (тиолы, амины, карбоновые кислоты и др.), а также их комплексов с белками, ДНК [1]. С другой стороны, оптические свойства латерально-ориентированных монослоев (ЛОМС) НПС, осажденных на поверхности прозрачных субстратов (кварц, стекло и др.), представляют интерес с точки зрения влияния пространственной ориентации оптического диполя продольного или поперечного локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) на процессы поглощения и рассеяния света. Большинство методик формирования ЛОМС основаны на электростатическом осаждении НПС из их водных и неводных коллоидных растворов, а также химическом связывании с поверхностью субстрата посредством бифункциональных лигандов, содержащих аминогруппы, тиольные и другие группы, способные химически связываться с поверхностью НПС [2]. Такие методики пригодны при формировании образцов для оптических экспериментов, однако детальный анализ морфологии ЛОМС (пространственная ориентация и поверхностная концентрация НПС) является затруднительным, поскольку требует использования сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения, для которой нужна специальная пробоподготовка (напыление токопроводящего покрытия и др.).

Использование просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения позволило бы с высокой детализацией исследовать не только морфологию самих НПС, но и их ансамблей с другими нанообъектами, например люминесцентными полупроводниковыми квантовыми точками (КТ). Такие ансамбли представляют большой интерес с точки зрения изучения процессов экситон-плазмонного взаимодействия и резонансного переноса энергии с участием плазмонных наночастиц [3]. Применение стандартных макроскопических субстратов типа кварца, кремния, стекла методом ПЭМ не представляется возможным.

В данной работе представлена новая методика формирования ЛОМС НПС и ансамблей НПС с коллоидными КТ CdSe на поверхности тонких (≈ 20 нм) пленок сополимера (2-диэтиламино)этилметакрилата, основанная на электростатическом взаимодействии отрицательно заряженных НПС в их водных коллоидных растворах с третичными аминогруппами (ТАГ) сополимера. Поскольку такая полимерная пленка является практически прозрачной как для электронного пучка, так и для света видимого диапазона, данная методика позволяет исследовать и оптические, и морфологические свойства ЛОМС на одном и том же образце.

Материалы и методы

Синтез плазмонных НПС. Коллоидный раствор плазмонных НПС был получен по двухстадийной методике [4]. Для формирования зародышей серебра в колбу помещали 100 мл дистиллированной воды, 0,5 мл 60 ммоль/л раствора нитрата серебра и 1 мл 30 ммоль/л раствора цитрата натрия. После перемешивания в течение 5 мин к смеси при интенсивном перемешивании прибавляли 0,5 мл 20 ммоль/л водного раствора тетрагидридобората натрия. Затем 2 мл полученного коллоидного раствора зародышей серебра помещали в стакан, добавляли 40 мл дистиллированной воды и 3 мг цитрата натрия. В реакционную смесь вливали 350 мкл 0,1 ммоль/л раствора гидразингидрата и по каплям при интенсивном

перемешивании прибавляли 2 мл 0,01 моль/л раствора нитрата серебра до тех пор, пока спектральное положение длинноволнового пика ЛППР НПС не достигало области $\lambda \approx 600$ нм. Для очистки от избытка реагентов 2 мл полученного коллоидного раствора НПС, стабилизированных цитрат-ионами, центрифугировали в течение 8 мин при ускорении 6200 g, надосадочный раствор декантировали, а осадок редиспергировали в 1 мл дистиллированной воды.

Химическая модификация поверхности НПС. Лигандная оболочка цитрат-ионов на поверхности НПС замещалась на различные гидрофильные молекулы, содержащие тиольные группы: натриевые соли 2-меркаптоэтансульфоновой, 3-меркаптопропансульфоновой, 11-меркаптоундекансульфоновой кислот, тиогликолевую, липоевую, 11-меркаптоундекановую, 16-меркаптогексадекановую кислоты, (11-меркаптоундецил)триметиламмонийхлорид (МУТАХ). Для этого к коллоидному раствору очищенных НПС прибавляли 1 мг соответствующего соединения, перемешивали в течение 1 ч, затем очищали от избытка реагента посредством центрифугирования на протяжении 8 мин при ускорении 6200 g, надосадочный раствор декантировали, а осадок редиспергировали в 1 мл дистиллированной воды. НПС, стабилизированные МУТАХ, редиспергировали в буферном растворе с pH 4.

Синтез сополимеров различного состава. В пластиковую пробирку с герметичной крышкой помещали 0,5 мл (2-диэтиламино)этилметакрилата (ДЭМ) и 0,31 мл этилметакрилата (мольная доля ДЭМ в смеси равна 0,5). Затем добавляли 10 мол. % инициатора радикальной полимеризации 1,1'-азобис(циклогексанкарбонитрила). После гомогенизирования смесь выдерживали при 90 °C в течение 6 ч. Затем полученный сополимер извлекали из пробирки и навеску растворяли в изоамилацетате для образования 2 % раствора. Для получения сополимера с мольной долей ДЭМ 0,4; 0,3 и 0,25 брали 0,47; 0,73 и 0,93 мл этилметакрилата соответственно.

Формирование ЛОМС НПС на полимерной пленке. Наносили с помощью пипетки 5 мкл раствора сополимера в изоамилацетате на поверхность дистиллированной воды в цилиндрическом стакане диаметром 10 см. После испарения растворителя на полученную твердую полимерную пленку помещали медную сеточку для ПЭМ-исследования, далее пленку переносили на поверхность кварцевого стекла и высушивали. Полученный образец погружали на 10 ч в коллоидный раствор НПС, стабилизированных цитрат-ионами или тиолсодержащими лигандами. Затем образец извлекали из раствора, промывали дистиллированной водой и высушивали.

Формирование ЛОМС ансамблей НПС – КТ на полимерной пленке. Прибавляли при интенсивном перемешивании 2 мл водного коллоидного раствора НПС, стабилизированных МУТАХ и имеющих положительный дзета-потенциал за счет присутствия на их поверхности четвертичных аммонийных групп, к водному коллоидному раствору КТ CdSe/ZnS с диаметром CdSe-ядра 3 нм и толщиной ZnS-оболочки 1,5 нм, инкапсулированных поли(малеиновым ангидридом-алът-тетрадеценом) и несущих на поверхности отрицательно заряженные карбоксильные группы [5]. Молярное соотношение НПС и КТ составляло порядка 1 : 5000. Реакционную смесь выдерживали в течение 20 мин, после чего центрифугировали 8 мин при 6200 g, надосадочный раствор декантировали, а осадок редиспергировали в воде. Данную процедуру повторяли трижды для более полной очистки ансамблей НПС – КТ от избытка несвязанных КТ. Затем полученный водный коллоидный раствор электростатического ансамбля НПС – КТ наносили на поверхность образца полимерной пленки на кварце, пленку обрабатывали в течение 10 ч, после чего образец промывали дистиллированной водой и высушивали.

Морфологию ЛОМС НПС и ансамблей НПС – КТ исследовали с помощью просвечивающих электронных микроскопов LEO-906E (Германия) и Hitachi H-800 (Япония). Спектры экстинкции коллоидных растворов и ЛОМС НПС регистрировали спектрофотометром HR2000+ (*Ocean Optics Inc.*, Великобритания). Измерение дзета-потенциала водных коллоидных растворов проводили методом динамического рассеяния с помощью прибора Zetasizer Nano ZS90 (*Malvern*, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

Схема формирования ЛОМС НПС представлена на рис. 1. Поскольку в состав полимерной пленки входят ТАГ, ее поверхность имеет положительный заряд в нейтральной и слабокислой среде. При обработке пленки коллоидным раствором НПС, имеющих отрицательный дзета-потенциал, последние электростатически осаждаются на поверхность пленки, формируя ЛОМС.

Для анализа морфологии полученных ЛОМС НПС на полимерной пленке было проведено ПЭМ-исследование (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что ЛОМС содержат дискообразные, треугольные и квазисферические наночастицы серебра, расположенные достаточно равномерно по поверхности полимера. В случае образца с 50 % ТАГ некоторые НПС контактируют друг с другом, что указывает на случайный характер электростатического осаждения наночастиц. НПС ориентированы латерально, что соответствует максимально эффективному электростатическому взаимодействию полимерной пленки и отдельной НПС.

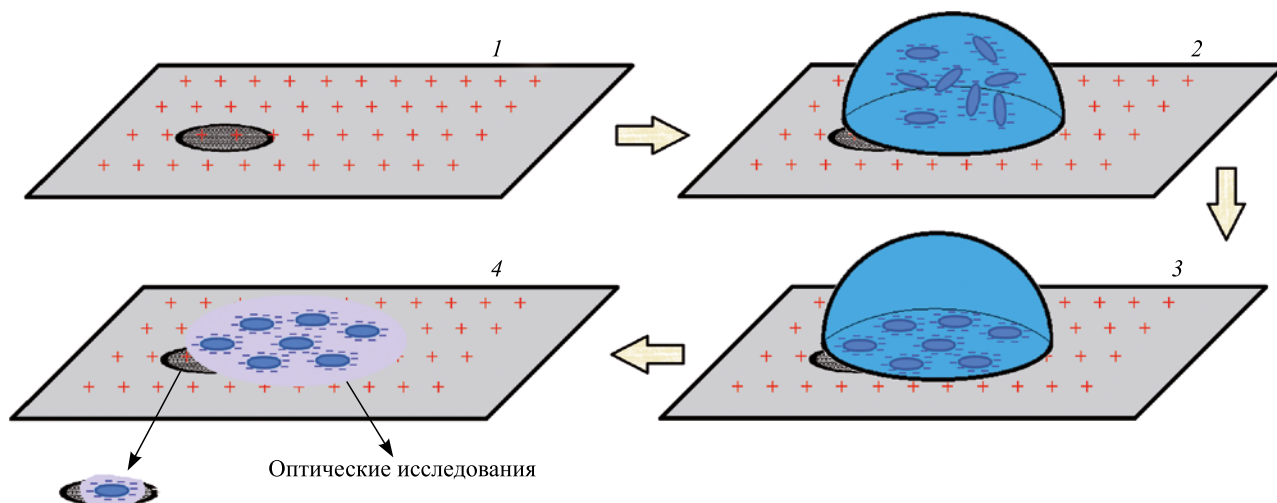


Рис. 1. Схема формирования ЛОМС НПС:

- 1 – полимерная пленка с третичными аминогруппами на кварцевой подложке и сеточкой для ПЭМ;
2 – нанесение на пленку коллоидного раствора НПС; 3 – электростатическое осаждение НПС;
4 – ЛОМС НПС, пригодный для одновременного исследования структурных и оптических свойств

Fig. 1. Scheme of formation of laterally-oriented monolayers of silver nanoplates:

- 1 – polymeric film with tertiary amino groups on quartz substrate and TEM grid;
2 – immersion of polymeric film into colloidal solution of silver nanoplates; 3 – electrostatic deposition of silver nanoplates;
4 – laterally-oriented monolayer of silver nanoplates, suitable for TEM and optical investigations

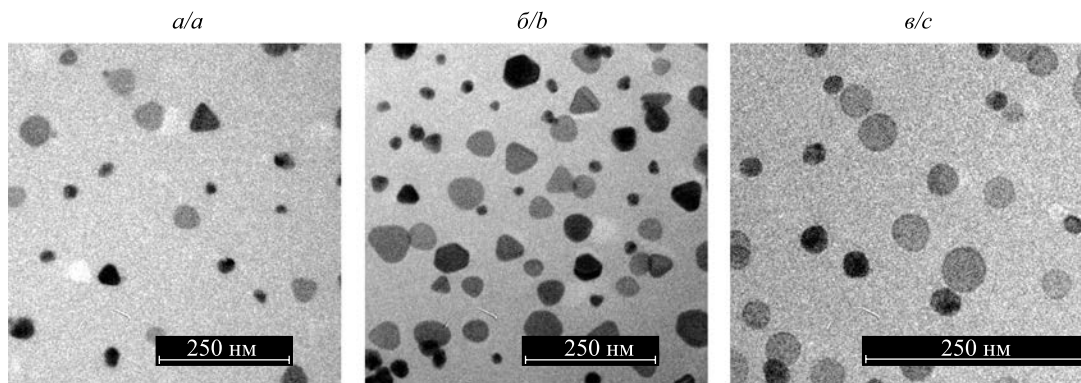


Рис. 2. ПЭМ-снимки ЛОМС НПС, стабилизированных цитрат-ионами, электростатически осажденными на полимерной пленке с 25 % (а) и 50 % (б) ТАГ, и стабилизированных 2-меркаптоэтансульфонат-ионами, осажденными на полимерной пленке с 25 % ТАГ (в)

Fig. 2. TEM images of monolayers of citrate-stabilized laterally-oriented silver nanoplates on polymeric film with 25 % (a) and 50 % (b) tertiary amino groups; monolayer of laterally-oriented 2-mercaptoethanesulfonate-capped silver nanoplates on polymeric film with 25 % amino groups (c)

Процент заполнения поверхности полимера НПС составляет 10 и 31 % для сополимеров с 25 и 50 % ТАГ соответственно, что указывает на прямую зависимость между степенью заполнения поверхности полимерной пленки НПС и количеством третичных аминогрупп в составе сополимера. Наличие на ПЭМ-снимках фракции компактных наночастиц серебра по форме, близкой к сферической, подтверждает негомогенный характер зародышеобразования и роста наночастиц серебра при данных условиях и необходимость дальнейшей оптимизации условий синтеза НПС.

Поскольку цитрат-ион является лабильным лигандом и образует достаточно слабую химическую связь с поверхностными атомами серебра, возможно проведение процесса лигандного обмена на поверхности НПС с использованием тиолсодержащих молекул как замещающих лигандов для повышения коллоидной стабильности НПС, а также функционализации поверхности для последующей химической конъюгации НПС с биомолекулами или другими наночастицами. В качестве таких лигандов представляет интерес использовать меркаптоалкилсульфонаты и меркаптокарбоновые кислоты, поскольку имеются детально разработанные методики конъюгации биомолекул с карбоксильными группами посредством образования пептидной связи, а меркаптоалкилсульфонаты обеспечивают коллоидную стабильность наночастиц в широком диапазоне pH.

В данной работе были также получены и исследованы методом ПЭМ и оптической спектроскопии ЛОМС НПС, стабилизированные 2-меркаптоэтансульфонат-ионами, сформированные на поверхности пленки сополимера, содержащего 25 % ТАГ (см. рис. 2, в). Как следует из рис. 2, в, морфология ЛОМС НПС, стабилизированных 2-меркаптоэтансульфонатом натрия, аналогична таковой для ЛОМС НПС, стабилизированных цитрат-ионами. ЛОМС НПС, стабилизированные тиогликолятом натрия, также имеют аналогичную структуру. Это позволяет сделать вывод о том, что формирование ЛОМС НПС определяется не типом молекул лигандной оболочки, а отрицательным дзета-потенциалом (ξ) НПС: $\xi = -10$ мВ в водном коллоидном растворе для стабилизированных цитрат-ионами, $\xi = -12$ мВ для стабилизированных 11-меркаптоундекансульфонатом натрия и $\xi = -16$ мВ для стабилизированных 11-меркаптоундекановой кислотой. Кривые распределения дзета-потенциала для НПС, стабилизированных указанными лигандами в 0,02 моль/л растворе гидрокарбоната натрия (pH 8), представлены на рис. 3.

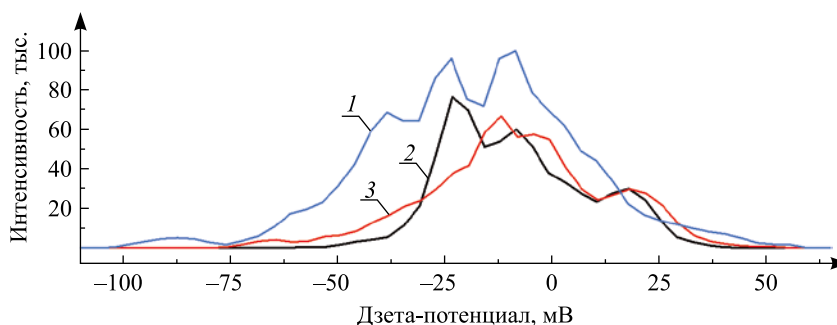


Рис. 3. Кривые распределения дзета-потенциала НПС, стабилизированных цитрат-ионами (2), 11-меркаптоундекансульфонатом натрия (3) и 11-меркаптоундекановой кислотой (1) в 0,02 моль/л водном растворе гидрокарбоната натрия (pH 8)

Fig. 3. Zeta potential curves for silver nanoplates, stabilized with citrate-ions (2), 11-mercaptoundecanesulfonate Na (3) and 11-mercaptoundecanoic acid (1) in 0.02 mol/L sodium hydrocarbonate buffer (pH 8)

На рис. 4 представлены спектры экстинкции ЛОМС НПС на пленках полимера с различным содержанием ТАГ, осажденных из коллоидных растворов НПС, стабилизированных цитрат-ионами и 2-меркаптоэтансульфонатом натрия.

В спектрах экстинкции полученных ЛОМС НПС наблюдаются пики продольного и поперечного ЛППР. С ростом количества ТАГ в сополимере оптическая плотность пиков обоих ЛППР растет и наблюдаются длинноволновый сдвиг и уширение полос как продольного, так и поперечного ЛППР. Данные оптические эффекты связаны, по-видимому, с формированием коллективных продольных ЛППР в ансамблях латерально-ориентированных НПС при уменьшении расстояния между ними с увеличением количества положительно заряженных ТАГ в полимере. Для установления взаимосвязи оптических свойств ЛОМС НПС и количества третичных аминогрупп в сополимере были построены графики зависимости пиковой оптической плотности на длине волны продольного ЛППР от процентного содержания ТАГ (см. рис. 4, в). Из графиков следует линейная связь между этими величинами для ЛОМС НПС, стабилизированных как цитрат-ионами, так и 2-меркаптоэтансульфонатом натрия (с критерием R^2 , равным 0,9899 для НПС, стабилизированных цитрат-ионами, и 0,9999 для НПС, стабилизированных 2-меркаптоэтансульфонатом натрия). При условии, что эффективный поверхностный заряд полимерной пленки пропорционален количеству ТАГ в сополимере, поверхностная концентрация электростатически осажденных НПС пропорциональна эффективному поверхностному заряду пленки.

При исследовании влияния тиолсодержащих лигандов (меркаптоалкилсульфонат и меркаптокарбоксилаты натрия) на оптические свойства НПС был обнаружен эффект увеличения длинноволнового спектрального сдвига продольного ЛППР НПС в водных коллоидных растворах при возрастании длины алкильной цепи (рис. 5).

В качестве лигандов использовались меркаптоалкилсульфонаты $\text{HS}-\text{R}-\text{SO}_3$ (где R – этилен, пропилен, ундецен) и меркаптокарбоновые кислоты $\text{HS}-\text{R}-\text{COOH}$ (где R – этилен, ундецен, гексадецен), в том числе липоевая кислота с длиной алкильной цепи C_6 . Спектральный сдвиг связан с изменением локального диэлектрического окружения для ЛППР НПС при переходе от воды к самоассамблированным монослоям органических молекул на поверхности НПС с большим показателем преломления, чем у воды. Согласно литературным данным, величина длинноволнового сдвига может быть оценена теоретически в модели, учитывающей показатель преломления дисперсионной среды и электрическую проводимость монослоя молекул [6].

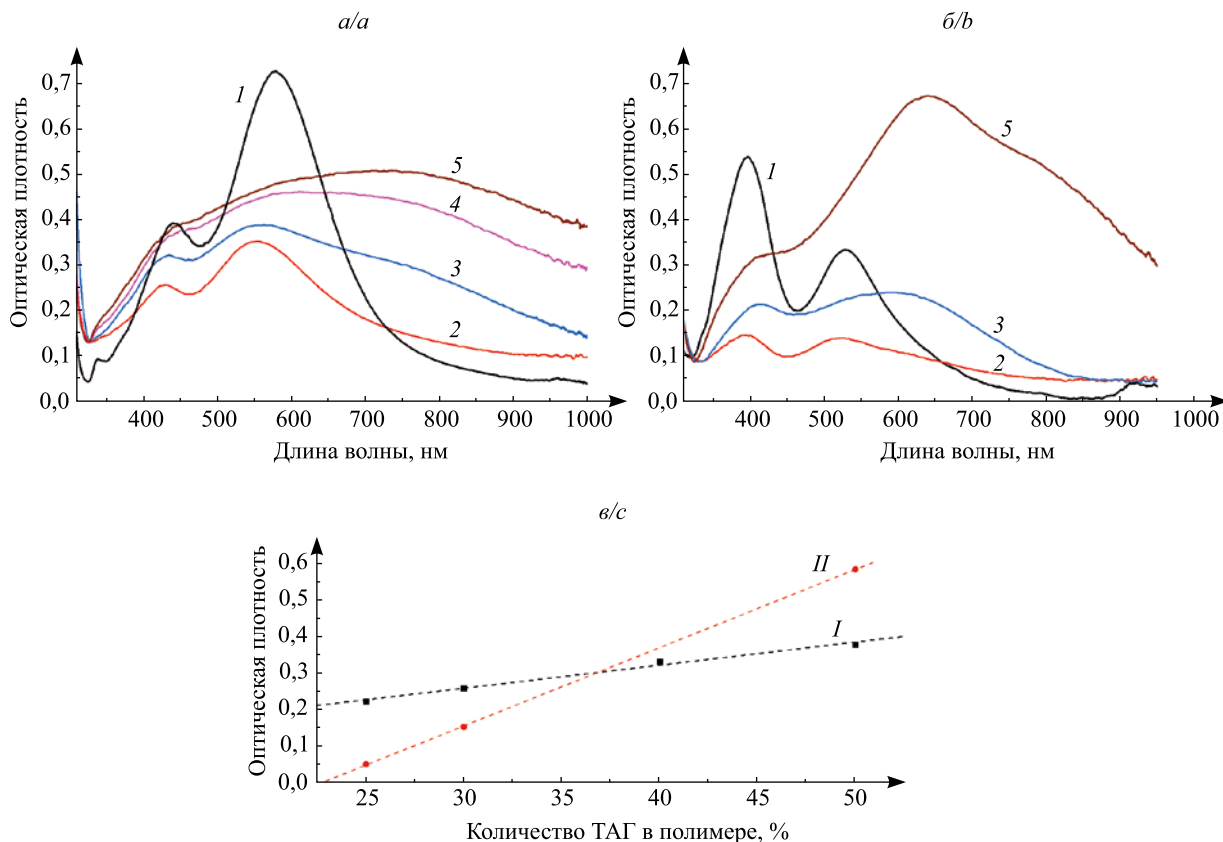


Рис. 4. Спектры экстинкции НПС (а, б) в коллоидном растворе (1) и в ЛОМС на полимерной пленке с 25 % (2), 30 % (3), 40 % (4) и 50 % (5) ТАГ. НПС стабилизированы цитрат-ионами (а) и 2-меркаптоэтансульфонатом натрия (б). Зависимости (в) пиковой оптической плотности ЛОМС НПС на длине волны продольного ЛППР от количества ТАГ в сополимере для НПС, стабилизированных цитрат-ионами (I) и 2-меркаптоэтансульфонатом натрия (II)

Fig. 4. Extinction spectra of silver nanoplates in colloidal solution (I) and monolayers of laterally-oriented nanoplates on the surface polymeric film with 25 % (2), 30 % (3), 40 % (4), 50 % (5) of tertiary amino groups. Silver nanoplates were stabilized with citrate-ions (a) and 2-mercaptoethanesulfonate Na (b). Maximum optical density (c) of a monolayer of silver nanoplates at longitudinal LSPR peak versus the percentage of tertiary amino groups in the polymeric film for silver nanoplates stabilized with citrate-ions (I) and 2-mercaptoethanesulfonate Na (II)

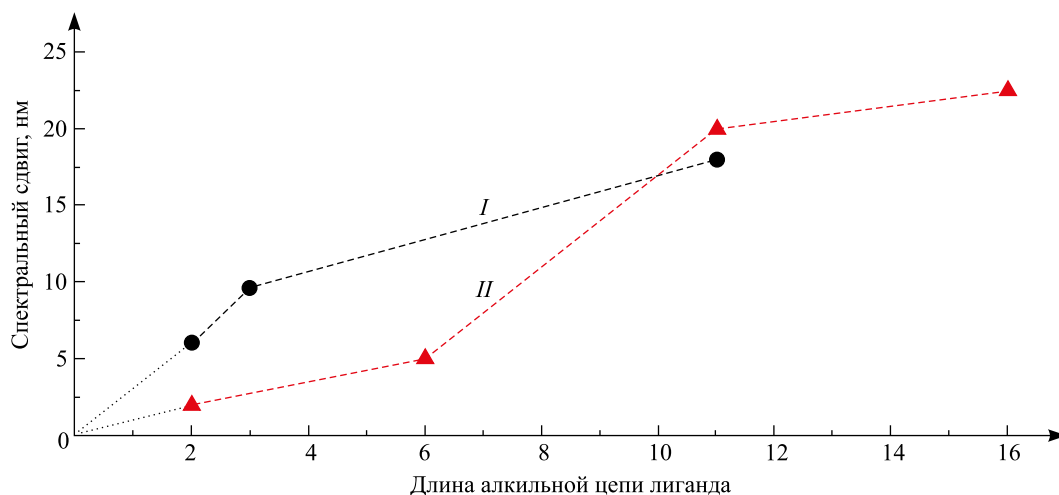


Рис. 5. Зависимость величины длинноволнового спектрального сдвига пика продольного ЛППР НПС в коллоидных растворах от длины алкильной цепи лигандов для меркаптоалкилсульфонатов натрия (I) и меркаптокарбоновых кислот (II)

Fig. 5. Correlation between red shift of longitudinal LSPR peak in colloidal solution of silver nanoplates and alkyl chain length in the surface ligands mercaptoalkylsulfonates Na (I) and mercaptocarboxylic acids (II)

Для проверки применимости разработанного метода формирования ЛОМС на полимерной пленке с ТАГ для более сложных нанобъектов были сформированы ЛОМС электростатических ансамблей НПС и КТ CdSe/ZnS. На первом этапе в водном коллоидном растворе формировались коллоидные ансамбли из НПС с положительным дзета-потенциалом, стабилизированных МУТАХ, и КТ с отрицательным дзета-потенциалом за счет наличия поверхностных карбоксильных групп. При смешивании водных коллоидных растворов НПС и КТ дзета-потенциал НПС, измеренный методом динамического рассеяния света, меняет свой знак с положительного на отрицательный (рис. 6). Это указывает на формирование электростатического ансамбля НПС – КТ, в котором положительный заряд единичной НПС компенсируется отрицательным зарядом КТ. Из ПЭМ-снимка ЛОМС ансамблей НПС – КТ видно (см. рис. 6, б), что их структура схожа со структурой ЛОМС НПС. Последние имеют преимущественно латеральную ориентацию, а КТ CdSe/ZnS локализованы в непосредственной близости от НПС (в среднем (21 ± 5) КТ на одну НПС). При этом только около 15 % общего количества КТ, присутствующих на ПЭМ-снимке, не связаны с НПС. Наличие не связанных с НПС КТ, возможно, обусловлено деградацией электростатических ансамблей НПС – КТ в процессе высыхания коллоидного раствора на ПЭМ-сеточке.

При формировании электростатических ансамблей НПС – КТ в коллоидном растворе наблюдалось изменение оптических свойств НПС (рис. 7). Так, имеет место длинноволновый сдвиг пиков продольного

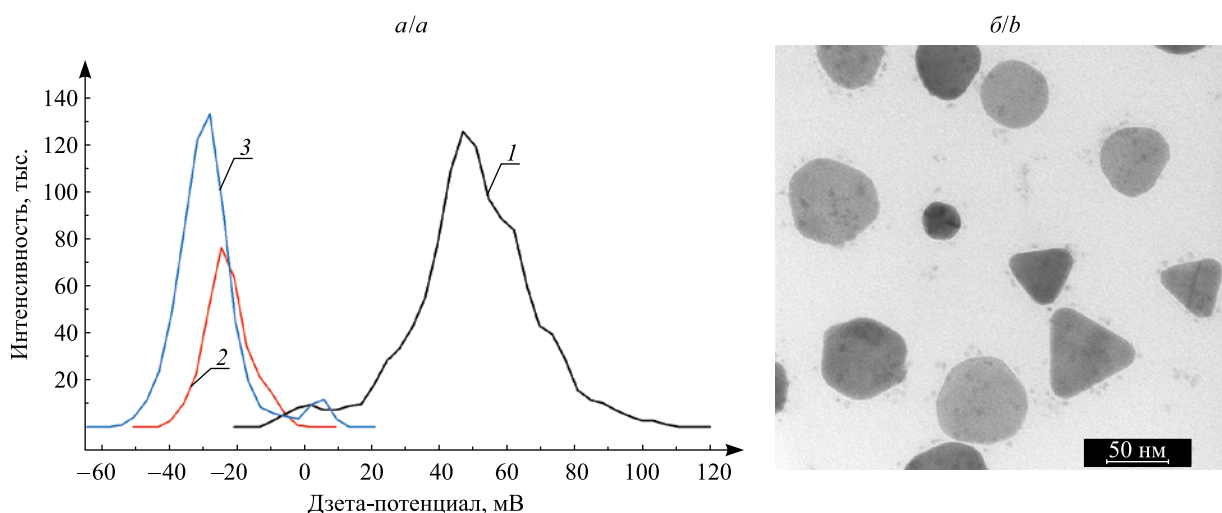


Рис. 6. Кривые распределения (а) дзета-потенциала НПС, стабилизированных МУТАХ (1), КТ CdSe/ZnS (2), и электростатических ансамблей НПС – КТ (3); ПЭМ-снимок (б) ЛОМС ансамблей НПС – КТ, осажденных на полимерную пленку с 50 % ТАГ

Fig. 6. Zeta potential curves (a) for (11-mercaptopundecyl)trimethylammoniumchloride-stabilized silver nanoplates (1), CdSe/ZnS quantum dots (2) and electrostatic ensemble of silver nanoplates and quantum dots (3); TEM image (b) of laterally-oriented monolayer of electrostatic ensembles of silver nanoplates and quantum dots

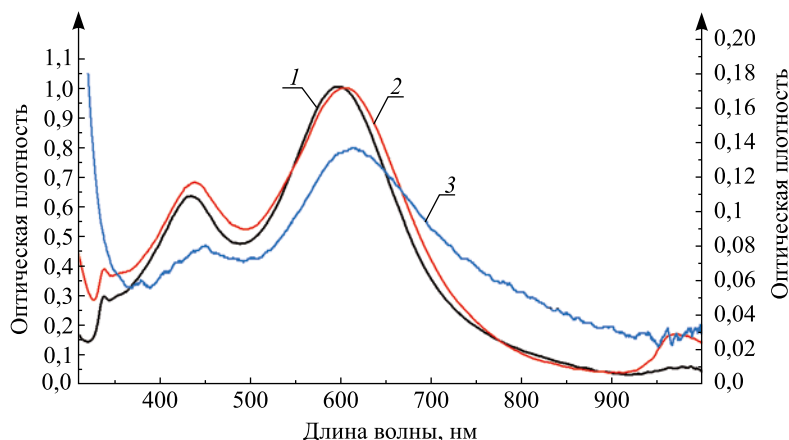


Рис. 7. Спектры экстинкции коллоидных растворов НПС, стабилизированных МУТАХ (1), электростатических ансамблей НПС – КТ (2), ЛОМС ансамблей НПС – КТ на пленке полимера с 30 % ТАГ (3)

Fig. 7. Extinction spectra of (11-mercaptopundecyl)trimethylammoniumchloride-stabilized silver nanoplates in colloidal solution (1), silver nanoplates-quantum dots electrostatic ensembles (2), laterally-oriented monolayer of electrostatic metal-semiconductor ensembles

и поперечного ППР НПС при формировании их электростатических ансамблей с КТ. Это связано с изменением диэлектрической проницаемости окружающей НПС среды и является дополнительным свидетельством формирования композитных наноструктур НПС – КТ. Схожий эффект был описан ранее для наночастиц серебра, покрытых CdS [7].

В спектрах фотolumинесценции водного коллоидного раствора КТ имеется интенсивная полоса в области $\lambda \approx 561$ нм, соответствующая излучательной рекомбинации оптически возбужденных экситонов в КТ. Однако в электростатических ансамблях НПС – КТ как в коллоидном растворе, так и в форме ЛОМС на поверхности полимерной пленки такой сигнал отсутствует. Данный результат может быть обусловлен эффективным тушением люминесценции КТ на поверхности НПС вследствие резонансного переноса энергии с экситона на плазмон и последующей диссипации энергии за счет плазмон-фононного взаимодействия при малой дистанции между металлом и полупроводником [8; 9].

Заключение

Представлена новая методика формирования монослоев латерально-ориентированных отрицательно заряженных НПС и их ансамблей с КТ на тонкой полимерной пленке, содержащей положительно заряженные группы. Движущей силой формирования монослоя является электростатическое взаимодействие ТАГ в составе сополимера и наночастиц с отрицательным дзета-потенциалом в коллоидном растворе. Данная методика проста в применении и дает возможность изучать структурные и оптические свойства наночастиц на одном и том же образце. Варьируя количество ТАГ, можно регулировать поверхностную концентрацию и оптическую плотность полученного монослоя серебряных нанопластин. На основе ЛОМС НПС, стабилизированных цитрат-ионом, возможно создание более сложных нанобъектов при помощи функционализации поверхности НПС тиолами. Методика позволяет формировать более сложные электростатические ансамбли разнородных коллоидных наночастиц, например серебряных нанопластин и люминесцентных КТ CdSe/ZnS для изучения процессов экситон-плазмонного взаимодействия.

Библиографические ссылки / References

1. Kim J-Y, Lee J-S. Synthesis and thermodynamically controlled anisotropic assembly of DNA-silver nanoprisms for diagnostic applications. *Chemistry of Materials*. 2010;22:6684–6691. DOI: 10.1021/cm102984m.
2. Aslan K, Lakowicz JR, Geddes CD. Rapid deposition of triangular silver nanoplates on planar surfaces: application to metal-enhanced fluorescence. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109:6247–6251. DOI: 10.1021/jp044235z.
3. Govorov AO, Bryant GW, Zhang W, Skeini T, Lee J, Kotov NA, et al. Exciton-plasmon interaction and hybrid excitons in semiconductor-metal nanoparticle assemblies. *Nano Letters*. 2006;6(5):984–994. DOI: 10.1021/nl0602140.
4. Zou X, Dong S. Surface-enhanced Raman scattering studies on aggregated silver nanoplates in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110:21545–21550. DOI: 10.1021/jp063630h.
5. Fedosyuk A, Radchanka A, Antanovich A, Prudnikau A, Kvach MV, Shmanai V, et al. Determination of concentration of amphiphilic polymer molecules on the surface of encapsulated semiconductor nanocrystals. *Langmuir*. 2016;32:1955–1961. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b04602.
6. Peng S, McMahon JM, Schatz GC, Gray SK, Sun Y. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2017;114(33):14530–14534. DOI: 10.1073/pnas.1007524107.
7. Taz H, Ruther R, Malasi A, Yadavali S, Carr C, Nanda J, et al. In Situ localized surface plasmon resonance (LSPR) spectroscopy to investigate kinetics of chemical bath deposition of CdS thin films. *Journal of Physical Chemistry C*. 2015;119(9):5033–5039. DOI: 10.1021/jp512738b.
8. Lakowicz JR. Plasmonics in biology and plasmon-controlled fluorescence. *Plasmonics*. 2006;1:5–33. DOI: 10.1007/s11468-005-9002-3.
9. Park Y, Pravitasari A, Raymond JE, Batteas JD, Son DH. Suppression of quenching in plasmon-enhanced luminescence via rapid intraparticle energy transfer in doped quantum dots. *ACS Nano*. 2013;7(12):10544–10551. DOI: 10.1021/nn405101h.

Статья поступила в редколлегию 05.08.2019.
Received by editorial board 05.08.2019.

УДК 615.454.1:[54-386:547.565.2]

БИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ РАНОЗАЖИВЛЯЮЩИХ ГЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКС СЕРЕБРА(I) С 2-(4,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-2,3- ДИГИДРОКСИФЕНИЛСУЛЬФАНИЛ)УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. И. ГОРБАЦЕВИЧ¹⁾, С. И. СТАХЕВИЧ¹⁾, Н. В. ЛОГИНОВА¹⁾,
Г. А. КСЕНДЗОВА²⁾, Н. П. ОСИПОВИЧ²⁾, И. Н. СЛАБКО³⁾,
В. В. БУТКЕВИЧ³⁾, Ж. А. МАКАРЕВИЧ³⁾, Л. В. БУТЬКО³⁾

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

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

³⁾Белорусский государственный медицинский университет,
пр. Дзержинского, 83, 220089, г. Минск, Беларусь

Целью работы является разработка оптимального состава геля с ранозаживляющей способностью на основе комплекса Ag(I) с 2-(4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислотой для создания нового эффективного средства. Установлено, что пропиленгликоль (ПГ) способствует образованию более тонкой суспензии комплекса Ag(I), а введение поливинилпирролидона (ПВП) препятствует агрегации частиц комплекса, что обеспечивает оптимальную дисперсность геля-суспензии. Гели на основе метилцеллюлозы (МЦ) характеризуются приемлемой степенью высвобождения комплекса Ag(I). Наиболее полно активное вещество высвобождается

Образец цитирования:

Горбачевич ГИ, Стахевич СИ, Логинова НВ, Ксендзова ГА, Осипович НП, Слабко ИН, Буткевич ВВ, Макаревич ЖА, Бутько ЛВ. Биофармацевтические аспекты технологии ранозаживляющих гелей, содержащих комплекс серебра(I) с 2-(4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислотой. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:29–39.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-29-39>

For citation:

Harbatsevich HI, Stakhevich SI, Loginova NV, Ksendzova GA, Osipovich NP, Slabko IN, Butkevich VV, Makarevich ZhA, But'ko LV. Biopharmaceutical aspects of technology of wound-healing gels containing silver(I) complex with 2-(4,6-di-tert-butyl-2,3-dihydroxyphenylsulphonyl)acetic acid. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:29–39. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-29-39>

Авторы:

Глеб Иванович Горбачевич – кандидат химических наук; доцент кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета.

Сергей Игоревич Стахевич – магистрант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Н. В. Логинова.

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

Галина Анатольевна Ксендзова – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории химии свободнорадикальных процессов.

Николай Павлович Осипович – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории химии свободнорадикальных процессов.

Ирина Николаевна Слабко – старший научный сотрудник лаборатории внутрибольничных инфекций.

Василий Владимирович Буткевич – младший научный сотрудник лаборатории внутрибольничных инфекций.

Жанна Анатольевна Макаревич – заведующий экспериментально-биологической клиникой (виварием).

Людмила Владимировна Бутько – кандидат ветеринарных наук; ветеринарный врач экспериментально-биологической клиникой (вивария).

Authors:

Hleb I. Harbatsevich, PhD (chemistry); associate professor at the department of radiation chemistry and chemical technology, faculty of chemistry.

hleb.harbatsevich@gmail.com

Sergei I. Stakhevich, master's degree course student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sergeul9_95@mail.ru

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

loginonv@gmail.com

Galina A. Ksendzova, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of chemistry of free radical processes.

ksja-bn@tut.by

Nikolai P. Osipovich, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of chemistry of free radical processes.

osipovichnp@gmail.com

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

Vasily V. Butkevich, junior researcher at the laboratory of nosocomial infections.

Zhanna A. Makarevich, head of experimental biological clinic (vivarium).

Lyudmila V. But'ko, PhD (veterinary medicine); veterinarian of the experimental biological clinic (vivarium).

из гелей, содержащих ПГ и ПВП, что согласуется с данными об оптимальной дисперсности. Установлено, что введение в состав геля ПГ и ПВП значительно увеличивает его осмотическую активность. Определен оптимальный состав мазевой основы, %: МЦ – 3,5; ПВП – 5,0; 0,1 моль/л раствора лимонной кислоты – 5,0; ПГ – 20,0; воды для инъекций – до 100,0. Показано, что полученный гель превосходит по ранозаживляющей способности крем «Дермазин» и мазь «Левомеколь» при значительно более низком содержании активного вещества (0,5 %), а также способствует быстрому и полному очищению ран от микроорганизмов. Установлено, что при медицинском применении геля не происходит кумуляции серебра в печени.

Ключевые слова: комплекс серебра(I); гидрогель; метилцеллюлоза; реологические свойства; высвобождение активного ингредиента; ранозаживляющая способность.

BIOPHARMACEUTICAL ASPECTS OF TECHNOLOGY OF WOUND-HEALING GELS CONTAINING SILVER(I) COMPLEX WITH 2-(4,6-DI-*TERT*-BUTYL-2,3- DIHYDROXYPHENYLSULPHANYL)ACETIC ACID

*H. I. HARBATSEVICH^a, S. I. STAKHEVICH^a, N. V. LOGINOVA^a,
G. A. KSENDZOVA^b, N. P. OSIPOVICH^b, I. N. SLABKO^c,
V. V. BUTKEVICH^c, Zh. A. MAKAREVICH^c, L. V. BUT'KO^c*

^a*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

^b*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

^c*Belarusian State Medical University, 83 Džaržhynskaja Avenue, Minsk 220089, Belarus*

Corresponding author: H. I. Harbatsevich (hlebarbatsevich@gmail.com)

The object of the work is to develop optimal composition of a gel with wound-healing ability based on Ag(I) complex with 2-(4,6-di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxyphenylsulphonyl)acetic acid to produce a novel effective remedy. It was found that propylene glycol (PG) favours the formation of more fine suspension of Ag(I) complex, and introduction of polyvinylpyrrolidone (PVP) hinders aggregation of the particles of the complex, thus providing optimal dispersity of the gel suspension. The gels based on methyl cellulose (MC) are characterized by an acceptable degree of release of Ag(I) complex. It is the gels containing PG and PVP that are characterized by the most complete release of the active substance, which is in agreement with the data on the optimal dispersity. It was found that PG and PVP being introduced into the gel composition increase the osmotic activity of the gel considerably. The optimal composition of the ointment base was determined, %: MC – 3.5; PVP – 5.0; 0.1 mol/L citric acid solution – 5.0; PG – 20.0; water for injections – up to 100.0. The gel obtained was shown to surpass «Dermazin» cream and «Levomecol» ointment in wound-healing ability, while the content of the active substance was significantly lower (0.5 %), and to promote wounds to be cleansed of microorganisms fast and completely too. No accumulation of silver in the liver was found when the gel was used medicinally.

Keywords: silver(I) complex; hydrogel; methyl cellulose; rheological properties; release of the active ingredient; wound-healing ability.

Введение

Местное использование лекарственных средств – наиболее древний способ лечения ран, однако проблема развития гнойных осложнений, вызванных полирезистентными штаммами микроорганизмов, остается весьма актуальной [1]. Основные задачи при лечении инфицированных ран сводятся к комплексному воздействию на факторы, способствующие развитию раневой инфекции и замедляющие процесс заживления [2]. Основные принципы терапии заключаются в создании условий, направленных на скорейшее очищение ран от погибших тканей, снижение степени микробной обсемененности, удаление экссудата [3]. Фармакотерапия должна при этом находиться в строгом соответствии с патогенезом раневого процесса: в первой фазе происходит очищение раны от некротизированных тканей и уничтожение содержащейся в них в огромном количестве микрофлоры; во второй фазе наблюдается регенерация тканей, сопровождающаяся ростом грануляций [4]. Подобный подход направлен на предотвращение развития генерализованных процессов и распространения инфекции.

Хирургическая обработка ран не может привести к полной стерилизации раневой поверхности, в связи с чем необходим поиск новых средств, подавляющих рост микроорганизмов и способствующих заживлению ран. В этом отношении весьма перспективными являются серебросодержащие средства [5; 6], которые проявляют высокую антимикробную активность широкого спектра с низкой индукцией резистентности, интенсифицируют реактивные процессы в организме, что способствует сокращению сроков лечения по сравнению с использованием антибиотиков [7].

При разработке препарата для лечения ран большая роль отводится выбору лекарственной формы. Известно, что водные растворы разбавляются раневым отделяемым и высыхают в течение 3–6 ч, их действие оказывается кратковременным, а необходимая для подавления микрофлоры концентрация лекарственного вещества в ране, как правило, не создается [4]. Не лишены недостатков и твердые лекарственные формы (порошки), нанесенные под повязку: возможно их некролитическое действие за счет создания локальных гипертонических концентраций, и, кроме того, абсорбирующее действие марлевой повязки крайне ограничено (уже через 6 ч марлевые тампоны пропитываются гноем, который препятствует оттоку раневого экссудата) [4]. Мази на гидрофобных основах обеспечивают низкую степень высвобождения действующего вещества, не смешиваются с раневым экссудатом и не поглощают таковой, что препятствует его оттоку и задерживает отторжение некротических масс [8]. С учетом этого предпочтение отдается гелям и кремам, которые при правильном подборе вспомогательных веществ имеют следующие преимущества [9]: 1) растворение и поглощение экссудата; 2) высокая степень высвобождения действующего вещества; 3) удобство в нанесении и удалении с кожи; 4) длительность действия; 5) образование защитной пленки при высыхании (гели). Отметим, однако, что выпуск серебросодержащих средств в форме гелей ограничен, что связано с низкой стабильностью этих композиций [6; 10].

Нами разработана оригинальная методика синтеза комплексов Ag(I) , позволяющая регулировать лигандное окружение иона Ag(I) и получать комплексы с *o*-дифенольными производными тиокарбоновых кислот, гидразона и тиосемикарбазона [11–13]. По результатам первичного фармакологического скрининга было определено соединение-лидер с широким спектром антимикробного действия – комплекс серебра(I) с 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислотой (AgL_2) [14; 15], и на основе этого соединения получены гели [16]. Установлено, что стабильность AgL_2 в составе мази на основе гидрогеля метилцеллюлозы (МЦ) обеспечивается за счет использования добавок пропиленгликоля (ПГ) (растворитель субстанции), лимонной кислоты (регулятор pH-среды) и поливинилпирролидона (ПВП) (стабилизатор). Показано, что гели проявляют высокую антимикробную активность в отношении грамотрицательных (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*), грамположительных бактерий (*Staphylococcus aureus*), дрожжевых (*Candida spp.*) и плесневых грибов (*Aspergillus niger*). На основании этого гели представляются перспективными для лечения инфицированных ран.

Создание новых гелей невозможно без всестороннего исследования роли факторов, оказывающих влияние на степень высвобождения лекарственных веществ из мазей, скорость и полноту их резорбции, местное или направленное воздействие на ткани, органы, жидкости организма, т. е. без их биофармацевтического изучения. Наиболее существенными биофармацевтическими факторами, влияющими на фармакокинетическую активность мазей, являются: 1) физико-химические свойства действующих веществ (полиморфизм, дисперсность); 2) природа основы; 3) технологический процесс получения [8; 10].

Цель работы – разработка состава геля, обеспечивающего оптимальные структурно-механические свойства, степень высвобождения действующего вещества, осмотическую активность и, как следствие, высокую ранозаживляющую способность и антимикробную активность *in vivo*.

Материалы и методы

Действующим веществом в составе изготавливаемых мазей являлся свежесинтезированный комплекс AgL_2 . В качестве мазевой основы использовали МЦ (ТУ 2231-107-57684455–2003), в качестве регулятора pH мазевой композиции в нее вводили лимонную кислоту (ГОСТ 3652–69), а в качестве растворителя для AgL_2 применяли 1,2-ПГ (ТУ 6-09-2434–81). Для подавления агрегации наночастиц серебра, которые могут формироваться при применении мази на раневой поверхности, использовали ПВП низкомолекулярный медицинский (молекулярная масса $12\,600 \pm 2700$ Да) [17].

Исследуемые образцы мазей (табл. 1) получали в асептических условиях. Порошок МЦ заливали горячей водой для инъекций (80 °C), охлаждали до 20 °C и перемешивали до полного растворения полимера. ПВП растворяли в воде отдельно при температуре 20 °C, непрерывно перемешивая. Полученные растворы соединяли, вводили 0,1 моль/л раствор лимонной кислоты. Комплекс AgL_2 растворяли в ПГ (образцы 3–8) при 20 °C в защищенном от света месте или растирали с небольшим количеством мазевой основы (образцы 1, 2). Раствор комплекса AgL_2 при перемешивании постепенно вводили в мазевую основу. Полученную мазь расфасовывали в темные пластиковые контейнеры, герметично укупоривали и хранили при температуре 4–9 °C.

Таблица 1

Составы образцов мазей, мас. %

Table 1

Composition of the ointment samples, wt. %

Компонент	Номер образца										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
AgL ₂	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	—	—
МЦ	4,0	4,0	4,0	4,0	3,5	3,0	—	—	—	3,5	—
Карбопол 980 NF	—	—	—	—	—	—	0,4	0,4	—	—	0,4
ПВП	—	5,0	—	5,0	5,0	5,0	—	—	—	5,0	—
0,1 моль/л натрия гидроксид	—	—	—	—	—	—	10,0	5,0	—	—	10,0
0,1 моль/л лимонной кислоты	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	—	—	—	5,0	—
ПГ	—	—	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	—	20,0	20,0
Вода для инъекций	90,5	85,5	70,5	65,5	66,0	66,5	69,1	74,1	—	66,5	69,6
Ланолин безводный	—	—	—	—	—	—	—	—	40,0	—	—
Вазелин	—	—	—	—	—	—	—	—	59,0	—	—

Для получения образцов 7 и 8 карбопол 980 NF смешивали с водой и оставляли для набухания, затем вводили при перемешивании 0,1 моль/л раствор натрия гидроксида (ГОСТ 4328–77), разбавляли водой и прибавляли суспензию AgL₂ в ПГ [18].

Образцы 10 и 11, используемые в качестве контроля, получали вышеописанным способом, но без добавления комплекса AgL₂. Образец сравнения 9 был приготовлен по методике, изложенной в [19].

Изучение реологических характеристик гелей проводили на ротационном вискозиметре Реотест-2 (Германия) при температуре 20 и 37 °С. В ходе исследования определяли зависимость напряжения сдвига τ от градиента скорости сдвига D_r при различных скоростях вращения цилиндра [20].

Кинетику высвобождения комплекса AgL₂ из образцов мазей исследовали методом равновесного диализа по Кривчинскому [21]. В прибор, состоящий из трубки диаметром 30 мм, один конец которой затянут целлофановой пленкой (Visking Dialysis Tubing Type 20/32), помещали навеску мази массой 1,0 г, нанося ее на внутреннюю поверхность пленки. Трубки опускали в сосуд с 35,0 мл 0,01 моль/л цитратного буфера с pH 7,4 на 2–3 мм и термостатировали при 37 °С. Через определенные промежутки времени из сосуда отбирали аликвоты объемом 5,0 мл с восполнением объема системы. Количественное определение высвободившегося в раствор вещества осуществляли спектрофотометрически при длине волны 364 нм [22].

Изучение влияния компонентов мазевой основы на размер частиц дисперсной фазы (AgL₂) проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), используя прибор модели Carl Zeiss LEO-1455VP. Образец геля наносили тонким слоем на покровное стекло, высушивали в сушильном шкафу в течение 4 ч при температуре 50 °С. Затем получали фотографии при 200-кратном увеличении и определяли размер частиц при помощи программы *ImageJ 1.50i*.

Осмотическую активность мазей изучали гравиметрически методом равновесного диализа. На внутреннюю поверхность закрепленной на трубке пленки (Visking Dialysis Tubing Type 20/32) наносили мазь массой 1,00 г и взвешивали. Затем трубку помещали в сосуд с водой очищенной на 2–3 мм, термостатировали при 37 °С и через определенные промежутки времени определяли ее массу.

При изучении ранозаживляющей способности мазей использовали модель полнослойной инфицированной раны у крыс (протокол заседания Комитета по биомедицинской этике БГМУ № 6 от 06.01.2017 г.) [23]. Эксперимент выполняли на 30 беспородных крысах-самцах (по 6 особей в группе). Животных массой (250 ± 30) г без внешних признаков заболеваний содержали в виварии в соответствии с требованиями Европейской конвенции о защите позвоночных животных, используемых для экспериментов. В качестве средства для общей анестезии при моделировании раны у животных брали 1 % раствор тиопентала натрия. Рану площадью (304 ± 17) мм² наносили по трафарету посередине предварительно выбритого участка на дорсальной поверхности тела крысы с использованием скальпеля и ножниц. В раны вводили суспензию *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (10⁹ КОЕ/мл). Спустя 3 сут

в соответствии с разделением животных на группы на поврежденный участок ежедневно наносили около 0,2 г исследуемых образцов мазей. Степень заживления ран оценивали планиметрически: в течение 40 сут раны ежедневно фотографировали для измерения их площади в программе *ImageJ 1.50i*. Статистическую обработку данных с использованием *t*-критерия Стьюдента проводили в программе *MS Excel*.

Для определения концентрации микроорганизмов в ранах из них производили высевы на 3-и сутки после заражения. Забор материала осуществляли с помощью желатиновых тампонов по всей поверхности раны (стерильные стеклянные палочки вносили в 0,5 % раствор желатина, стерилизованный в течение 15 мин при 121 °С). В желатиновые тампоны перед посевом добавляли 0,9 мл физиологического раствора (разведение 1 : 10) и расплавляли при 37 °С, готовили разведения 1 : 50 и 1 : 100. Каждое разведение высевали по 0,02 и 0,1 мл на желточно-солевой агар. Чашки со средами инкубировали 24 ч в термостате при 37 °С. Количество микроорганизмов (N) в 1 мл экссудата определяли по формуле

$$N = n \cdot 50/d,$$

где n – общее количество микроорганизмов; d – степень разведения.

На 40-е сутки животных выводили из эксперимента и осуществляли забор их печеней в соответствии с делением на группы. Органы животных гомогенизировали и к 10 г полученного препарата прибавляли 10 мл концентрированной серной кислоты, оставляли на сутки, затем прибавляли 10 мл смеси серной и азотной кислот и воды (1 : 1 : 1) и нагревали на песчаной бане в течение 6 ч, периодически прибавляя смесь азотной кислоты с водой (1 : 1). По окончании минерализации проводили денитрацию раствора формалином. Минерализат количественно переносили в мерную колбу на 25,0 мл и доводили до метки водой. Для построения калибровочного графика использовали растворы нитрата Ag(I), содержащие 0,1–1,0 мкг/г серебра. Определение концентрации серебра в полученных растворах осуществляли методом атомной абсорбционной спектроскопии на приборе ZEEnit 700 (*Analytik Jena*, Германия) с пламенной атомизацией (смесь ацетилен – воздух).

Результаты и их обсуждение

При разработке мазей необходимо учитывать их структурно-механические характеристики, от которых зависят потребительские свойства (консистенция, намазывающая способность и др.). По результатам исследования влияния пластификаторов на реологические свойства гелей МЦ при 20 °С (рис. 1) установлено, что ПВП и ПГ способны уменьшать вязкость геля, однако для используемых концентраций пластификаторов не достигается реологический оптимум.

При изучении влияния концентрации гелеобразователя (МЦ) на реологические характеристики гелей при 20 °С (см. рис. 1) установлено, что оптимальное содержание МЦ составляет 3,5 % (образец 5 в табл. 1) и что структура соответствующего геля обладает тиксотропией, а характер течения геля квази-пластичный.

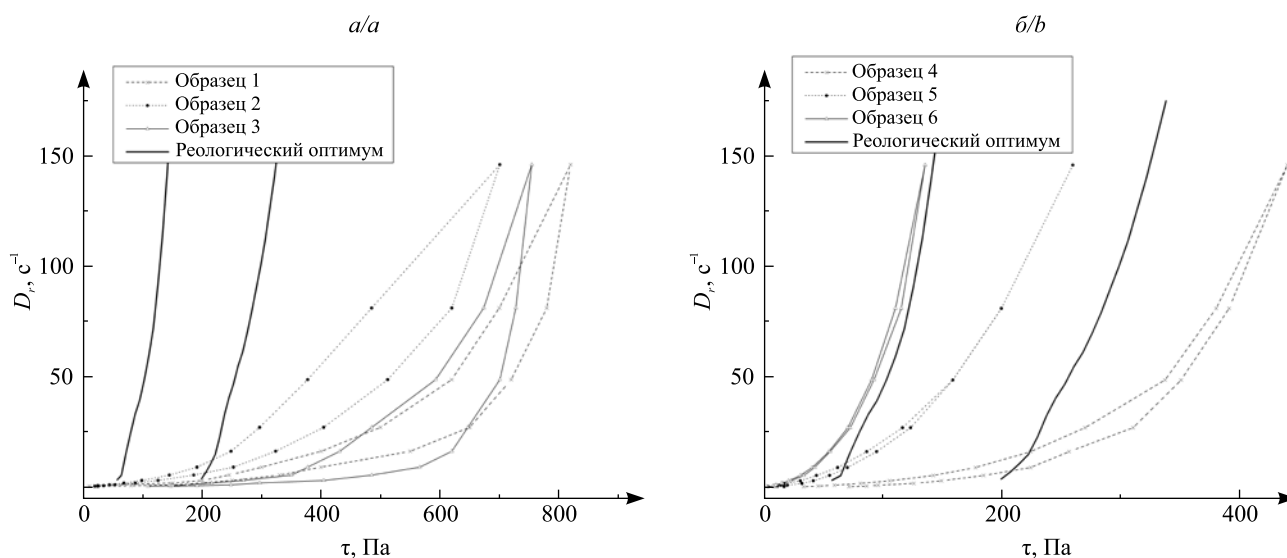


Рис. 1. Влияние концентрации пластификаторов и гелеобразователя на реологические свойства гелей МЦ при 20 °С: а – образцы 1–3; б – образцы 4–6

Fig. 1. The effect of the plasticizers and gelling agent concentrations on the rheological properties of the methylcellulose gels at 20 °С: а – samples 1–3; б – samples 4–6

Для оценки удобства медицинского применения гелей изучены их реологические свойства при температуре 37 °C (рис. 2). Установлено, что образец 5 (см. табл. 1) попадает в реологический оптимум [24].

Следует отметить, что гель на основе карбопола (образец 7 в табл. 1) характеризуется приемлемыми для медицинского применения структурно-механическими свойствами. Однако вследствие относительно высокого значения pH (6,1–7,0), необходимого для образования геля, в его составе резко снижается стабильность AgL_2 (см. табл. 1), что исключает возможность использования этой основы [16]. Напротив, при уменьшении pH (образец 8) гель карбопола становится более стабильным, однако реологические свойства системы не удовлетворяют требованиям практического применения (рис. 3).

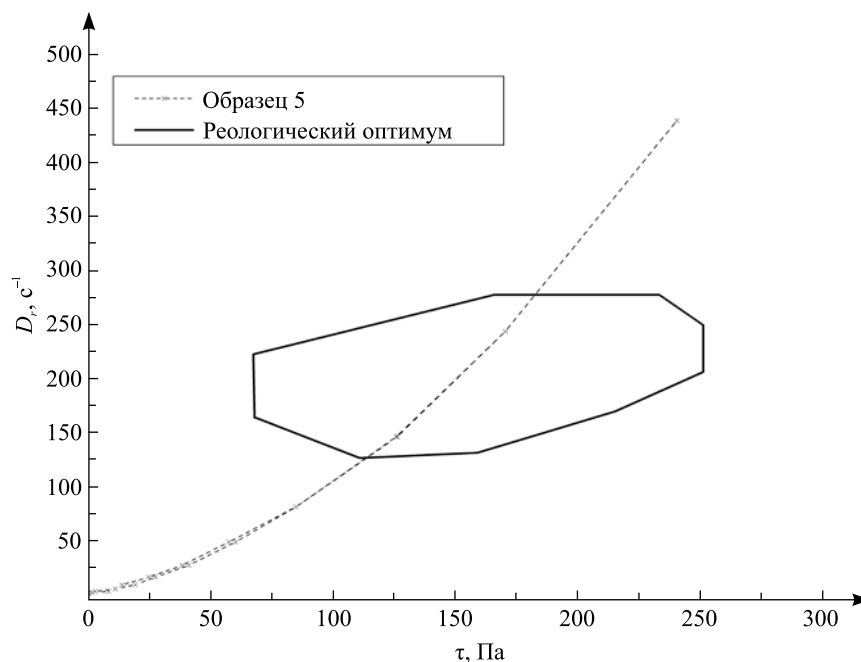


Рис. 2. Реограмма течения образца 5 при 37 °C

Fig. 2. Flow rheogram of the sample 5 at 37 °C

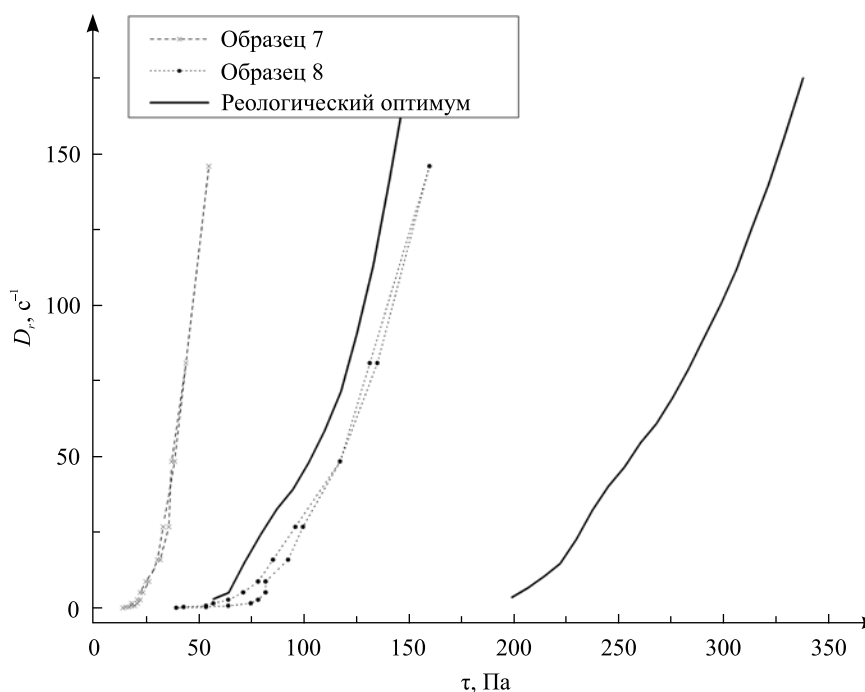


Рис. 3. Реограмма течения гелей карбопола при 20 °C

Fig. 3. Flow rheogram of the carbopol gels at 20 °C

При оценке зависимости доли высвободившейся субстанции из образцов мазей от времени (рис. 4) было установлено, что все гели на основе МЦ характеризуются большей степенью высвобождения активного ингредиента по сравнению с липофильной мазью (образец 9). Наиболее полно вещество высвобождается из мазей, содержащих ПГ, что может быть связано с лучшей растворимостью комплекса AgL_2 в этих основах. Введение ПВП в мазевую основу также способствует увеличению степени высвобождения AgL_2 за счет создания на его частицах защитного слоя, тормозящего процессы их агрегации. Скорость и полнота высвобождения соединения AgL_2 из полученных гелей ограничивается его высокой липофильностью ($\log P_{\text{ow}} = 4,1$) [25] и низкой растворимостью в воде.

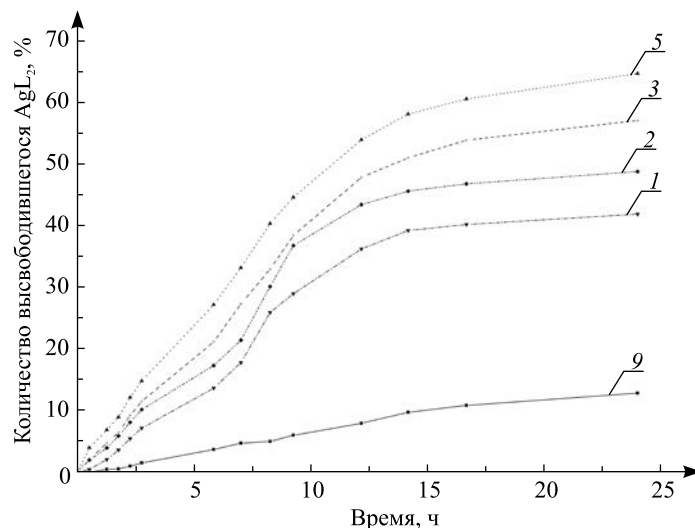


Рис. 4. Кинетический профиль высвобождения комплекса AgL_2 из образцов мазей (номер образца указан на кривой)

Fig. 4. The release kinetics of the AgL_2 complex from the ointment samples (sample number is indicated on the curve)

Для подтверждения полученных результатов методом СЭМ (рис. 5) изучено влияние вспомогательных веществ мазевых основ на размер частиц AgL_2 . Установлено, что частицы комплекса Ag(I) в геле на основе МЦ (образец 1 в табл. 1) имеют размер 10,4 мкм. При добавлении в состав геля ПВП (образец 2) размер частиц уменьшается (6,1 мкм), а при совместном введении ПГ и ПВП (образец 4) гель имеет оптимальную дисперсность (2,8 мкм), поскольку введение ПГ способствует образованию более тонкой суспензии AgL_2 , а ПВП ее стабилизирует.

Зависимость степени поглощения воды образцами мазей от продолжительности экспозиции представлена на рис. 6. Установлено, что введение ПГ в состав геля значительно увеличивает его абсорбирующую способность.

Полученные результаты подтверждают возможность использования образца 5 (см. табл. 1) для лечения гнойных ран: указанная мазевая основа проявляет высокий уровень водопоглощения, что очень важно в фазе I раневого процесса, поскольку отток гнойного экссудата и очищение раны значительно сокращают длительность раневого процесса, способствуя дальнейшей репарации тканей [26].

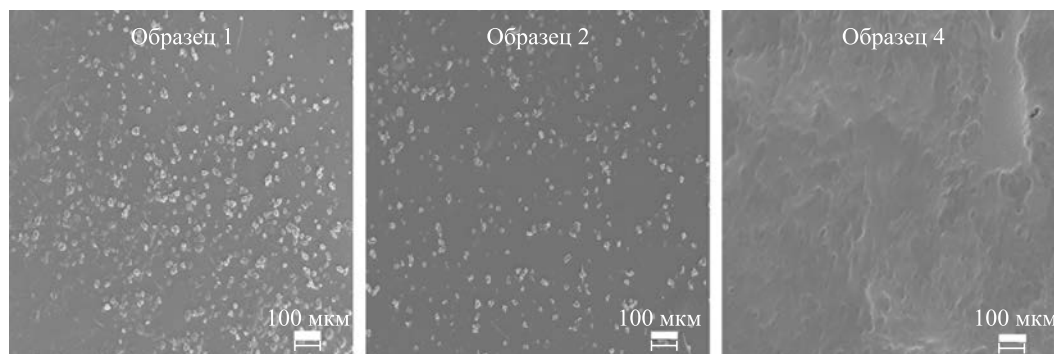


Рис. 5. СЭМ-изображения частиц AgL_2 в образцах мазей

Fig. 5. SEM images of AgL_2 particles in the ointment samples

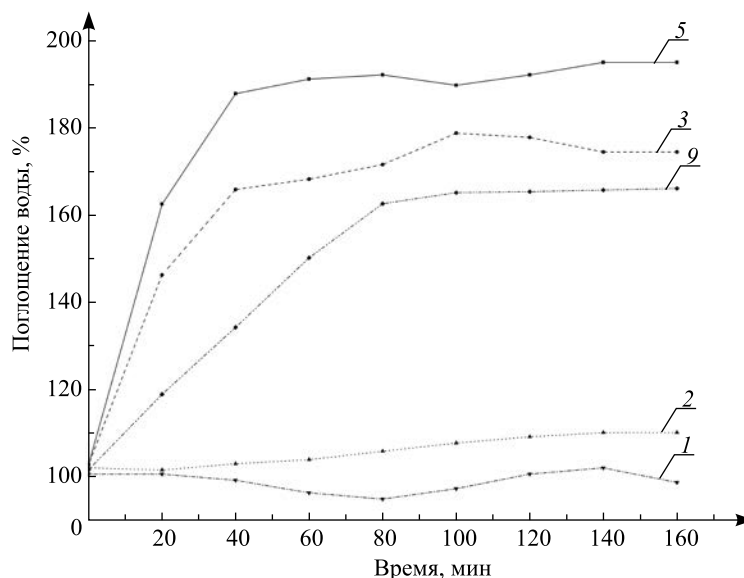


Рис. 6. Осмотическая активность образцов мазей
(номер образца указан на кривой)

Fig. 6. Osmotic activity of the ointment samples
(sample number is indicated on the curve)

В качестве объекта для изучения ранозаживляющей способности на животных был выбран образец 5, характеризующийся приемлемыми реологическими свойствами (см. рис. 1–3), высокими стабильностью [16] и степенью высвобождения действующего вещества (см. рис. 4), требуемыми осмотическими свойствами (см. рис. 6) и хорошей антимикробной активностью широкого спектра при сравнительно небольшом содержании комплекса Ag(I) [27]. В качестве плацебо использовали образец 10, отрицательного контроля – 0,9 % раствор натрия хлорида, положительного контроля – крем «Дермазин» и мазь «Левомеколь» (Нижфарм, Россия).

Данные планиметрического исследования, а также сроки полузаживления ран представлены в табл. 2, из которой следует, что при использовании образца 5 заживление кожных ран происходило быстрее, чем в отрицательном контроле. Сравнение периодов полузаживления в группах плацебо с соответствующей величиной в контрольной группе свидетельствует об эффективности использования выбранных мазевых основ в процессе лечения ран. По сравнению с положительным контролем образец 5 обеспечивал сокращение периода полузаживления ран на 1,1 сут ($p < 0,05$). В группах с образцом 5 наблюдали сильное стягивание краев раны, а уже на 7-е сутки отмечали отсутствие очагов воспаления. Полученные данные указывают на высокую эффективность разработанного средства в заживлении кожных ран у млекопитающих *in vivo*.

Таблица 2

Динамика заживления ран у крыс ($n = 6$)

Table 2

The wound healing dynamics in rats ($n = 6$)

Состав	Площадь ран в процентах от исходной по суткам							Период полузаживления, сут
	3-и	5-е	7-е	9-е	13-е	18-е	23-и	
Образец 5	90,7±3,3 ^a	72,8±3,3 ^{a, б, в}	55,3±2,1 ^a	35,2±1,9 ^{a, в}	14,0±1,3 ^{a, в}	4,7±0,7 ^{a, в}	2,7±0,5 ^{a, в}	7,5±0,4 ^{a, б, в}
Плацебо	98,7±2,0	88,8±2,1	66,4±2,5 ^a	45,4±1,7 ^a	25,4±2,4	12,2±1,8	6,5±1,3	8,5±0,3 ^a
«Дермазин»	92,6±2,4 ^a	86,6±3,7	68,0±6,5	44,0±5,6	19,5±3,0 ^a	7,4±2,7	3,5±1,1	8,6±1,1 ^a
«Левомеколь»	94,3±1,8 ^a	83,3±2,7 ^a	65,8±4,0	45,6±3,3 ^a	20,1±2,2 ^a	9,3±1,4	6,5±0,9	8,6±0,7 ^a
0,9 % NaCl	103,3±3,3 ^{б, в}	97,5±3,1 ^в	76,0±2,8	58,7±3,5 ^в	38,3±4,9 ^{б, в}	17,6±3,6	12,4±3,7	10,9±1,6 ^{б, в}

Примечание. ^a – изменения статистически достоверны по отношению к контролю, $p \leq 0,05$; ^б – изменения статистически достоверны по отношению к крему «Дермазин», $p \leq 0,05$; ^в – изменения статистически достоверны по отношению к группе мази «Левомеколь», $p \leq 0,05$.

Результаты микробиологического исследования, представленные в табл. 3, показали, что в контрольной группе наблюдалось постепенное снижение концентрации микроорганизмов в ране с $1,7 \cdot 10^5$ (3-и сутки) до $1,2 \cdot 10^3$ КОЕ/мл (15-е сутки). Хотя образец-плацебо подавлял рост микроорганизмов на ранах, при его использовании значимого эффекта не наблюдали. При применении образца 5 происходило резкое снижение числа колониеобразующих единиц *St. aureus* в ранах, а уже на 7-е сутки отмечалось практически полное их отсутствие. В условиях эксперимента крем «Дермазин» и мазь «Левомеколь» способствовали очищению раны от золотистого стафилококка лишь на 13-е сутки, что свидетельствует о более высокой антимикробной активности *in vivo* нового разработанного средства.

Таблица 3

Результаты количественных высевов из моделированных инфицированных ран, КОЕ/мл

Table 3

The results of quantitative seeding from simulated infected wounds, CFU/ml

Состав	Концентрация микроорганизмов по суткам					
	3-и	5-е	7-е	9-е	13-е	15-е
Образец 5	$5,2 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10$	—	—	—	—
Плацебо	$7,9 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10$	—
«Дермазин»	$6,8 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10$	—	—
«Левомеколь»	$2,9 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^2$	$8,5 \cdot 10$	$3,8 \cdot 10$	—	—
0,9 % NaCl	$1,7 \cdot 10^5$	$8,0 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$

Содержание серебра в печени животных ($n = 3$) после курса лечения для крема «Дермазин» и образца 5 составило ($0,3 \pm 0,1$) и ($0,3 \pm 0,2$) мкг/г соответственно (в контроле – ($0,1 \pm 0,1$) мкг/г). Такое содержание накопившегося в организме металла соответствует принятым нормам ($0,3$ мкг/г) [28]. При применении разработанной мази в течение 40 сут не происходит существенной кумуляции металла в организме, что исключает риск развития заболеваний, связанных с токсическим действием серебра (аргрия и др.).

Таким образом, сочетание высокой эффективности и безопасности позволяет предположить, что разработанный гель найдет широкое применение в медицинской практике для лечения инфицированных поверхностных ран, ожогов, пролежней, язв и ссадин.

Библиографические ссылки

1. Гостищев ВК. *Инфекции в хирургии: руководство для врачей*. Москва: ГЭОТАР-Медиа; 2007. 761 с.
2. Халилов МА. Вопросы оптимизации местного лечения гнойных ран. *Человек и его здоровье: научно-практический вестник*. 2009;3:31–37.
3. Мусалатов ХА. *Хирургия катастроф*. Москва: Медицина; 1998. 592 с.
4. Кузин МИ, Костюченко БМ, редакторы. *Раны и раневая инфекция. Руководство для врачей*. Москва: Медицина; 1990. 592 с.
5. Percival SL, Bowler PG, Russel D. Bacterial resistance to silver in wound care. *Journal of Hospital Infection*. 2005;60:1–7. DOI: 10.1016/j.jhin.2004.11.014.
6. Машковский МД. *Лекарственные средства*. Москва: Медицина; 1998.
7. Блажитко ЕМ, Бугайченко НВ, Шорина ГН, Ильина ВН, Морозов ДВ. Местное лечение раневых инфекций. Проблемы и новые средства. *Вестник Смоленской государственной медицинской академии*. 2003;1:99–102.
8. Тенцова АИ, Грецкий ВМ. *Современные аспекты исследования и производства мазей*. Москва: Медицина; 1980. 192 с.
9. Чернов ВН, Родаков АВ, Байрамов РН. Местное лечение гнойных ран с использованием повязки со стелланином-ПЭГ 3 %. *Медицинский вестник Юга России*. 2013;2:120–123.
10. Чуешов ВИ, Зайцев ОИ, Шебанова СТ, Чернов МЮ. *Промышленная технология лекарств. Том 1*. Чуешов ВИ, редактор. Харьков: МТК-Книга; 2002. 560 с. Совместное издание с НФаУ.
11. Loginova NV, Chernyavskaya AA, Polozov GI, Koval'chuk TV, Bondarenko EV, Osipovich NP, et al. Silver(I) interaction and complexation with sterically hindered sulfur-containing diphenol derivatives. *Polyhedron*. 2005;24:611–618. DOI: 10.1016/j.poly.2005.01.007.
12. Loginova N, Chernyavskaya A, Polozov G, Osipovich N, Koval'chuk T, Gres A, et al. Bioactive silver(I) complexes with phenolic derivatives of thioglycolic and thiopropionic acids. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*. 2013;10(3):227–240. DOI: 10.2174/1570193X11310030003.
13. Loginova NV, Koval'chuk TV, Gres AT, Osipovich NP, Polozov GI, Halauko YuS, et al. Redox-active metal complexes of sterically hindered phenolic ligands: antibacterial activity and reduction of cytochrome c. Part IV. Silver(I) complexes with hydrazone and thiosemicarbazone derivatives of 4,6-di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde. *Polyhedron*. 2015;88:125–137. DOI: 10.1016/j.poly.2014.12.014.

14. Бореко ЕИ, Ковальчук ТВ, Логинова НВ, Полозов ГИ, Шадыро ОИ, Чернявская АА, авторы; учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», правообладатель. Серебросодержащий антимикробный агент широкого спектра действия с антигерпетической активностью. Республика Беларусь 15000. 28 февраля 2011 г.
15. Логинова НВ, Чернявская АА, Осипович НП, Ковальчук ТВ, Полозов ГИ, Шадыро ОИ, авторы; учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», правообладатель. Серебросодержащий антифунгальный агент широкого спектра действия. Республика Беларусь 17021. 30 декабря 2012 г.
16. Горбачевич ГИ, Стахевич СИ, Логинова НВ, Осипович НП, Слабко ИН, Ксендзова ГА. Стабилизация комплекса серебра(I) с 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислотой в антимикробной лекарственной форме. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2017;2:59–67.
17. Свиридов ВВ, редактор. *Химическое осаждение металлов из водных растворов*. Минск: Университетское; 1987. 270 с.
18. Стахевич СИ, Горбачевич ГИ. Разработка серебросодержащих антимикробных мазей. В: *Актуальные вопросы современной медицины и фармации. 69-я итоговая научно-практическая конференция студентов и молодых ученых; 19–20 апреля 2017 г.; Витебск, Беларусь*. Витебск: Витебский государственный медицинский университет; 2017. с. 675–678.
19. Краснюк ИИ, Михайлова ГВ, Григорьева ОН. *Практикум по технологии лекарственных форм*. Краснюк ИИ, Михайлова ГВ, редакторы. Москва: Academia; 2010. 425 с.
20. Аркуша АА. *Оценка и контроль консистентных свойств мазей при помощи реограмм*. Харьков: Харьковский фармацевтический университет; 1986. 12 с.
21. Тихонов АИ, Ярных ТГ, Зупанец ИА. *Биофармация*. Харьков: Золотые страницы; 2003. 241 с.
22. Стахевич СИ, Горбачевич ГИ. Разработка и валидация методики спектрофотометрического определения комплекса серебра(I) с 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислотой в ацетонитриле. В: *Инновации в медицине и фармации – 2016. Дистанционная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых; 10 октября – 17 ноября 2017 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Белорусский государственный медицинский университет; 2016. с. 809–813.
23. Хабриев РУ, редактор. *Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ*. Москва: Медицина; 2005. 832 с.
24. Аркуша АА. Исследование структурно-механических свойств мазей с целью определения оптимума консистенции [автореферат диссертации]. Харьков: Харьковский фармакологический институт; 1982. 23 с.
25. Loginova NV, Koval'chuk TV, Osipovich NP, Faletrov YV, Halauko YuS, Polozov GI, et al. Redox-active silver(I) complexes with sterically hindered 1,2-dihydroxybenzene derivatives: reduction of cytochrome *c* and antimicrobial activity. In: Thom R, editor. *Cytochromes b and c: Biochemical Properties, Biological Functions and Electrochemical Analysis*. New York: Nova Science Publisher's; 2013. p. 121–172.
26. Гунько ВГ, Гунько АА, Мусиенко НМ. Изучение осмотической активности некоторых мазевых основ. *Химико-фармацевтический журнал*. 1982;3:89–91.
27. Стахевич СИ, Горбачевич ГИ. Антимикробная активность Ag(I)-содержащих гелей. *Молодая фармация – потенциал будущего. VII Всероссийская научная конференция студентов и аспирантов с международным участием; 24–25 апреля 2017 г.; Санкт-Петербург, Россия*. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия; 2017. с. 589–592.
28. Roper WL. *Toxicological profile for silver*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Washington: U. S. Public Health Service; 1990. 157 p.

References

1. Gostishchev VK. *Infektsii v khirurgii: rukovodstvo dlya vrachei* [Infections in surgery: guide for doctors]. Moscow: GEOTAR-Media; 2007. 761 p. Russian.
2. Khalilov MA. Questions of optimization in local treatment of chronic wounds. *Chelovek i ego zdorov'ye: nauchno-prakticheskii vestnik*. 2009;3:31–37. Russian.
3. Musalatov XA. *Khirurgiya katastrof* [Disaster surgery]. Moscow: Meditsina; 1998. 592 p. Russian.
4. Kuzin MI, Kostyuchenok BM, editors. *Rany i ranevaya infektsiya. Rukovodstvo dlya vrachei* [Wounds and wound infection. A guide for doctors]. Moscow: Meditsina; 1990. 592 p. Russian.
5. Percival SL, Bowler PG, Russel D. Bacterial resistance to silver in wound care. *Journal of Hospital Infection*. 2005;60:1–7. DOI: 10.1016/j.jhin.2004.11.014.
6. Mashkovskii MD. *Lekarstvennye sredstva* [Medical drugs]. Moscow: Meditsina; 1998. Russian.
7. Blagitko EM, Bugaychenko NV, Shorina GN, Il'ina VN, Morozov DV. Local treatment of wound infections. Problems and new means. *Vestnik Smolenskoii gosudarstvennoi meditsinskoi akademii*. 2003;1:99–102. Russian.
8. Tentsova AI, Gretskey VM. *Sovremennye aspekty issledovaniya i proizvodstva mazei* [Modern aspects of research and production of ointments]. Moscow: Meditsina; 1980. 192 p. Russian.
9. Chernov VN, Rodakov AV, Bayramov RN. Local treatment of purulent wounds by use of bandage with stellanin-PEG 3 %. *Meditsinskii vestnik Yuga Rossii*. 2013;2:120–123. Russian.
10. Chueshov VI, Zaitsev OI, Shebanova ST, Chernov MYu. *Promyshlennaya tekhnologiya lekarstv. Tom 1* [Industrial technology of drugs. Volume 1]. Chueshov VI, editor. Kharkiv: MTK-Kniga; 2002. 560 p. Co-published by the NFall. Russian.
11. Loginova NV, Chernyavskaya AA, Polozov GI, Koval'chuk TV, Bondarenko EV, Osipovich NP, et al. Silver(I) interaction and complexation with sterically hindered sulfur-containing diphenol derivatives. *Polyhedron*. 2005;24:611–618. DOI: 10.1016/j.poly.2005.01.007.
12. Loginova N, Chernyavskaya A, Polozov G, Osipovich N, Koval'chuk T, Gres A, et al. Bioactive silver(I) complexes with phenolic derivatives of thioglycolic and thiopropionic acids. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*. 2013;10(3):227–240. DOI: 10.2174/1570193X11310030003.

13. Loginova NV, Koval'chuk TV, Gres AT, Osipovich NP, Polozov GI, Halauko YuS, et al. Redox-active metal complexes of sterically hindered phenolic ligands: antibacterial activity and reduction of cytochrome *c*. Part IV. Silver(I) complexes with hydrazone and thiosemicarbazone derivatives of 4,6-di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde. *Polyhedron*. 2015;88:125–137. DOI: 10.1016/j.poly.2014.12.014.
14. Boreko EI, Koval'chuk TV, Loginova NV, Polozov GI, Shadyro OI, Chernyavskaya AA, inventors; Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, assignee. Silver-based broad-spectrum antimicrobial agent with an antiherpetic activity. Republic of Belarus 15000. 2011 February 28. Russian.
15. Loginova NV, Chernyavskaya AA, Osipovich NP, Koval'chuk TV, Polozov GI, Shadyro OI, inventors. Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, assignee. Silver-containing antifungal agent with a wide spectrum of action. Republic of Belarus 17021. 2012 December 30. Russian.
16. Harbatsevich HI, Stakhevich SI, Loginova NV, Osipovich NP, Slabko IN, Ksendzova GA. Stabilization of the silver(I) complex with 2-(4,6-di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxyphenylsulfanyl)acetic acid in the antimicrobial dosage form. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2017;2:59–67. Russian.
17. Sviridov VV, editor. *Chemical metals deposition from aqueous solutions*. Minsk: Universitetskoe; 1987. 270 p. Russian.
18. Stakhevich SI, Gorbatshevich GI. *Razrabotka serebrosoderzhashchikh antimikrobykh mazei* [Development of silver-containing antimicrobial ointments]. In: *Aktual'nye voprosy sovremennoi meditsiny i farmatsii. 69-ya itogovaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya studentov i molodykh uchenykh; 19–20 aprelya 2017 g.; Vitebsk, Belarus'* [Actual issues of modern medicine and pharmacy. The 69th scientific practical conference; 2017 April 19–20; Vitebsk, Belarus]. Vitebsk: Vitebsk State Medical Institute; 2017. p. 675–678. Russian.
19. Krasnyuk II, Mikhailova GV, Grigorieva ON. *Praktikum po tekhnologii lekarstvennykh form* [Workshop on technology of medicinal forms]. Krasnyuk II, Mikhailova GV, editors. Moscow: Academia; 2010. 425 p. Russian.
20. Arkusha AA. *Otsenka i kontrol' konsistentnykh svoystv mazei pri pomoshchi reogramm* [Evaluation and control of the consistent properties of ointments using reograms]. Kharkiv: National University of Pharmacy; 1986. 12 p. Russian.
21. Tikhonov AI, Yarnykh TG, Zupanets IA. *Biofarmatsiya* [Biopharmacy]. Kharkiv: Zoloty strany; 2003. 241 p. Russian.
22. Stakhevich SI, Harbatsevich HI. Development and validation of the method of spectrophotometric determination of silver(I) complex with 2-(4,6-di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxyphenylsulfanyl)acetic acid in acetonitrile. In: *Innovatsii v meditsine i farmatsii – 2016. Distantionnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya studentov i molodykh uchenykh; 10 oktyabrya – 17 noyabrya 2017 g.; Minsk, Belarus* [Innovations in medicine and pharmacy – 2016. Remote scientific practical conference; 2017 October 10 – November 17; Minsk, Belarus]. Minsk: Belarusian State Medical University; 2016. p. 809–813. Russian.
23. Khabriev RU, editor. *Rukovodstvo po eksperimental'nomu (doklinicheskomu) izucheniyu novykh farmakologicheskikh veshchestv* [Guidelines for the experimental (preclinical) study of new pharmacological substances]. Moscow: Meditsina; 2005. 832 p. Russian.
24. Arkusha AA. *Issledovanie strukturno-mekhanicheskikh svoystv mazei s tsel'yu opredeleniya optiuma konsistentsii* [Study of the structural and mechanical properties of ointments in order to determine the consistency optima] [dissertation abstract]. Kharkiv: National University of Pharmacy; 1982. 23 p. Russian.
25. Loginova NV, Koval'chuk TV, Osipovich NP, Faletrov YV, Halauko YuS, Polozov GI, et al. Redox-active silver(I) complexes with sterically hindered 1,2-dihydroxybenzene derivatives: reduction of cytochrome *c* and antimicrobial activity. In: Thom R, editor. *Cytochromes b and c: Biochemical Properties, Biological Functions and Electrochemical Analysis*. Hauppauge. New York: Nova Science Publisher's; 2013. p. 121–172.
26. Gunko VG, Gunko AA, Musienko NM. Study of the osmotic activity of some ointment bases. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*. 1982;3:89–91. Russian.
27. Stakhevich SI, Harbatsevich HI. Antimicrobial activity of Ag(I) containing gels. *Molodaya farmatsiya – potentsial budushchego. VII Vserossiiskaya nauchnaya konferentsiya studentov i aspirantov s mezhdunarodnym uchastiem; 24–25 aprelya 2017 g.; Sankt-Peterburg, Russia* [Young pharmacy – future potential. VII All-Russian scientific conference; 2017 April 24–25; Saint Petersburg, Russia]. Saint Petersburg: Saint Petersburg State Chemical Pharmaceutical Academy; 2017. p. 589–592. Russian.
28. Roper WL. *Toxicological profile for silver*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Washington: U. S. Public Health Service; 1990. 157 p.

Статья поступила в редколлегию 03.05.2019.
Received by editorial board 03.05.2019.

УДК 541.64:66.095.26-922.2:547[313.4+472.3]

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА И ЕГО БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С D,L-ЛАКТИДОМ

П. А. НИКИШЕВ¹⁾, Е. А. КСЕНДЗОВ¹⁾, Д. И. ШИМАН¹⁾, Л. В. ГАПОНИК¹⁾, С. В. КОСТЮК^{1), 2)}

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

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

Предложен метод модифицирования реакционно-способного полиизобутилена различными алкоксибензолами (анизол, 4-феноксибутанол) для получения функционализированных полиизобутиленов. Исследованы основные закономерности полимеризации D,L-лактида в присутствии модельной иницирующей системы 4-феноксибутанол/1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5, позволившие определить оптимальные условия для синтеза поли(изобутилен-блок-D,L-лактида). Полимеризацией D,L-лактида на полиизобутиленовом макроинициаторе получены блок-сополимеры ($M_n = 14\,300$ г/моль и $M_n = 36\,600$ г/моль, $M_w/M_n \leq 2,5$), для которых показана микрофазовая упорядоченность. Образование блок-сополимеров подтверждено методами спектроскопии ЯМР ¹H, гель-проникающей хроматографии и сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: блок-сополимеризация; полиизобутилен; полилактид; макроинициатор; алкилирование.

SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED POLYISOBUTYLENE AND ITS BLOCK COPOLYMERS WITH D,L-LACTIDE

P. A. NIKISHAU^a, E. A. KSENDZOV^a, D. I. SHIMAN^a, L. V. GAPONIK^a, S. V. KOSTJUK^{a, b}

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaya Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: S. V. Kostjuk (kostjuks@bsu.by)

Образец цитирования:

Никишев ПА, Ксендзов ЕА, Шиман ДИ, Гапоник ЛВ, Костюк СВ. Синтез функционализированного полиизобутилена и его блок-сополимеров с D,L-лактидом. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019; 2:40–50.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-40-50>

For citation:

Nikishau PA, Ksendzov EA, Shiman DI, Gaponik LV, Kostjuk SV. Synthesis of functionalized polyisobutylene and its block copolymers with D,L-lactide. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;2:40–50. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-40-50>

Авторы:

Павел Альбертович Никишев – научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Евгений Александрович Ксендзов – техник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

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

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

Сергей Викторович Костюк – доктор химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов¹⁾, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета²⁾.

Authors:

Pavel A. Nikishau, researcher at the laboratory of catalysis of polymerization processes.

nikishau@bsu.by

Evgenii A. Ksendzov, technician at the laboratory of catalysis of polymerization processes.

zheniy-98@tut.by

Dmitriy I. Shiman, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of catalysis of polymerization processes.

shimand@bsu.by

Ludmila V. Gaponik, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of catalysis of polymerization processes.

gaponikl@bsu.by

Sergei V. Kostjuk, doctor of science (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of catalysis of polymerization processes^a and head of the department of high molecular weight compounds, faculty of chemistry^b.

kostjuks@bsu.by

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

Method of reactive polyisobutylene modification by various alkoxybenzenes (anisole and 4-phenoxybutanol) was proposed to form functionalized polyisobutylenes. Polymerization of D,L-lactide was explored on the 4-phenoxybutanol/1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene system. It led to determination of optimal conditions for gaining of poly(isobutylene-*b*-D,L-lactide). Such copolymers ($M_n = 14\,300$ g/mol and $M_n = 36\,600$ g/mol, $M_w/M_n \leq 2.5$) which were obtained by the polymerization of D,L-lactide on polyisobutylene macroinitiator shows microphase ordering. Formation of the block copolymers is confirmed by ^1H NMR spectroscopy, gel permeation chromatography, and scanning electron microscopy.

Keywords: block copolymerization; polyisobutylene; polylactide; macroinitiator; alkylation.

Введение

Основным направлением современной науки о макромолекулах в области синтеза является получение (со)полимеров различного строения с требуемой функциональностью [1–4]. Блок-сополимеры (БСП) представляют собой особый класс сополимеров, в которых химически различные мономерные единицы группируются в отдельные блоки вдоль полимерной цепи [5]. Способность БСП, содержащих сильно различающиеся по химической природе блоки, в определенных условиях образовывать морфологически упорядоченные структуры обусловила растущий промышленный и научный интерес к ним. В БСП возможно образование пространственно упорядоченных систем, представляющих собой домены одного гомополимера в матрице другого. В таких сополимерах можно селективно удалить один из блоков (блок полилактида, например, можно удалить, действуя кислотой или щелочью, а блок полиметилметакрилата – действуя УФ-излучением) и получить пористый материал [6]. Высокая пористость, большая степень однородности размеров и распределения пор, зависимость размеров пор от молекулярной массы удаляемого блока позволяют получать высококачественные мембраны с уникальными свойствами [7; 8].

Существует четыре основных подхода к синтезу блок-сополимеров: последовательный ввод мономеров, сшивание блоков реакцией клик-химии, использование гетерофункциональных инициаторов и макроинициаторов. Ввиду разной химической природы изобутилена (ИБ) и D,L-лактида (D,L-Ла) и принципиального различия в методах их полимеризации синтез поли(ИБ-блок-D,L-Ла) удобнее всего проводить с применением макроинициатора. Полимерные инициаторы можно получить в условиях контролируемой полимеризации, когда их концевые и головные группы имеют строго заданную структуру, или путем полимераналогичных превращений. Некоторые полимеры с требуемой функциональностью можно образовывать и методом поликонденсации [3]. Сополимеры на основе полиизобутилена (ПИБ) удобно получать путем модифицирования реакционно-способного ПИБ, содержащего значительную долю (>85 %) концевых экзо-олефиновых или хлоридных групп [9–16].

Цель данной работы – получение БСП ИБ и D,L-Ла путем модифицирования концевой группы ПИБ с последующей полимеризацией с раскрытием цикла лактида на полученном макроинициаторе.

Материалы и методы исследования

Аргон высокой чистоты (99,998 %) (НП ООО «Еврогрупп») пропускали последовательно через колонку с хромоникелевым катализатором для поглощения примесей кислорода, систему колонок, заполненных CaCl_2 , КОН и цеолитом марки NaA для удаления следов воды.

n-Гексан, толуол, хлористый метилен квалификации «х. ч.» (ЭКОС-1, Россия) последовательно обрабатывали концентрированной H_2SO_4 , раствором NaHCO_3 , дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили CaCl_2 , кипятили и перегоняли над CaH_2 (толуол над натрием). Тетрагидрофуран (ТГФ) (чистота 99,5 %, для анализа) (Merck, Германия) кипятили и дважды перегоняли над натрием. Растворитель для спектроскопических исследований CDCl_3 (Eurisotop, Германия) соответствующей квалификации использовали без дополнительной очистки. D,L-Ла (чистота не меньше 98 %) (Sigma-Aldrich, Германия) дважды перекристаллизовывали из толуола и сушили в вакууме при 45–50 °С в течение 5 ч. 4-Феноксibuтановую кислоту (не менее 98 %) (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. 4-Феноксibuтанол (4-ФБ) получали как в [17]. Тетрахлорид титана (99,9 %) (Aldrich) перегоняли над медной стружкой при пониженном давлении (40 мм рт. ст.). Тетрахлорид олова(IV) (98 %) (Aldrich) перегоняли при 40 °С и 50 мм рт. ст. с оксидом фосфора(V). 1,5,7-Триазабикло[4.4.0]децен-5 (TBD) (98 %) (Aldrich) сушили в вакууме при 50 °С для удаления следов воды. AlCl_3 (99,999 %) (Aldrich) и литийалюминийгидрид (более 97 %) (Aldrich) применяли без предварительной очистки. Et_3Al (25 % по массе раствор в толуоле) (Aldrich) перегоняли в вакууме, предварительно отогнав толуол. Анизол (PhOMe) сушили над CaH_2 в течение суток, а затем дважды перегоняли над CaH_2 в вакууме.

EtAlCl_2 получали при комнатной температуре в растворе толуола в инертной атмосфере смешением двух эквивалентов сухого AlCl_3 и одного эквивалента свежеперегнанного в вакууме Et_3Al .

Синтез реакционно-способного ПИБ проводили на иницирующей системе $\text{AlCl}_3 \times 1,05 \text{ O}(i\text{-Pr})_2$, как описано в [18].

Алкилирование алкоксибензолов реакционно-способным ПИБ. В стеклянный реактор вносили ПИБ ($\sim 1,00 \text{ г}$, $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль), трижды вакуумировали и заполняли аргоном. После этого добавляли 4,0 мл *n*-гексана и 6,0 мл хлористого метилена, затем 0,43 мл ($4,0 \cdot 10^{-3}$ моль) анизол. Реактор погружали в спиртовую баню с температурой -40°C и вносили 0,44 мл ($4,0 \cdot 10^{-3}$ моль) TiCl_4 для начала алкилирования.

В целях исследования процесса алкилирования на протяжении всей реакции через определенные интервалы времени отбирали пробы ($\sim 1,5 \text{ мл}$) из реакционной смеси, которые дезактивировали концентрированным водным раствором аммиака. Полученный раствор разбавляли гексаном и последовательно отмывали смесью воды и этанола (70 : 30 по объему), затем азотной кислотой (0,5 моль/л) и дистиллированной водой. После отгонки растворителя образец сушили в вакууме при $55\text{--}60^\circ\text{C}$ в течение 6 ч.

Алкилирование 4-ФБ выполняли при соотношении реагентов TiCl_4 , 4-ФБ и ПИБ, равном 10 : 4 : 1.

Полимеризация D,L-Ла в присутствии TBD. Полимеризацию проводили в реакторе Шленка, предварительно отвакуумированном и заполненном аргоном. В реактор вносили 1,00 г D,L-Ла, затем 9,6 мл ТГФ. После полного растворения мономера добавляли 0,28 мл 0,5 моль/л раствора 4-ФБ в ТГФ, а затем 0,18 мл раствора TBD (0,2 моль/л) в ТГФ для начала полимеризации (количества реагентов приведены для раствора D,L-Ла концентрацией 0,7 моль/л и соотношений $[\text{4-ФБ}] : [\text{TBD}] = 4$, $[\text{D,L-Ла}] : [\text{4-ФБ}] = 50$). Для исследования кинетики полимеризации на протяжении всей реакции через определенные интервалы времени из реакционной смеси отбирали пробы (около 1,0 мл), дезактивацию катализатора проводили трехкратным избытком бензойной кислоты. Растворитель отгоняли, образец сушили в течение 6 ч в вакууме при $55\text{--}60^\circ\text{C}$.

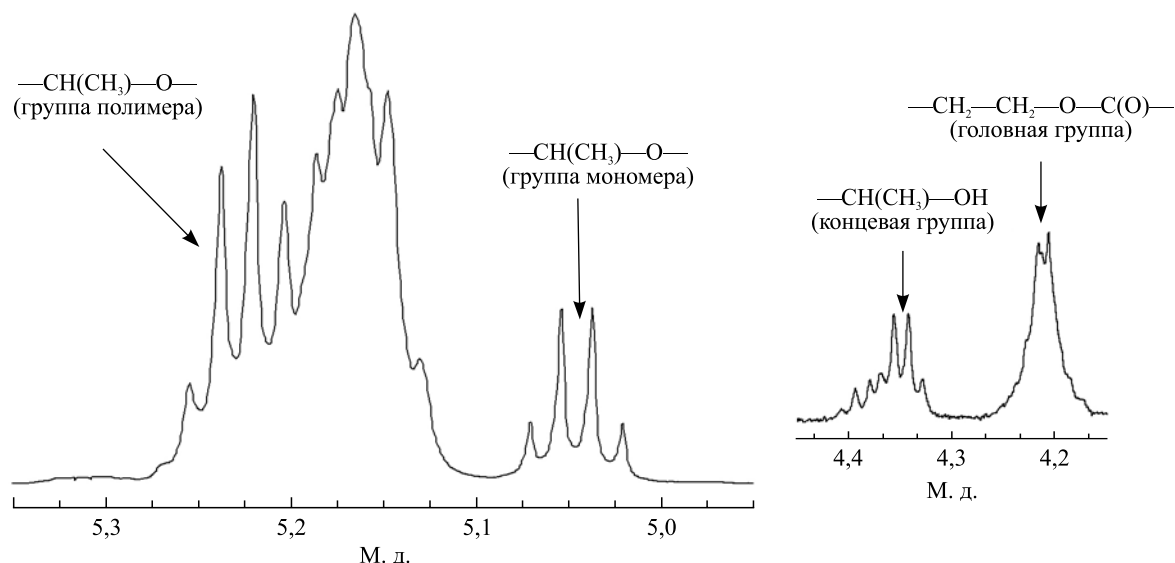
Получение блок-сополимеров ИБ и D,L-Ла. Поли(ИБ-блок-D,L-Ла) получали полимеризацией D,L-Ла с использованием ПИБ с концевой гидроксильной группой (ПИБ—ОН) в качестве макроинициатора. В предварительно отвакуумированный и заполненный аргоном реактор вносили 0,14 г ПИБ—ОН ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль), 2,2 г D,L-Ла и 20,4 мл ТГФ. После полного растворения мономера и макроинициатора добавляли 0,60 мл 0,2 моль/л раствора TBD в ТГФ для начала полимеризации. Соотношение между ПИБ—ОН и TBD составляло 4 : 1 и между D,L-Ла и ПИБ—ОН – 100 : 1. На протяжении всей реакции из реакционной смеси через определенные интервалы времени отбирали пробы (около 1,0 мл) и проводили дезактивацию катализатора трехкратным избытком бензойной кислоты. Затем растворители отгоняли, а конечный продукт сушили в вакууме при $55\text{--}60^\circ\text{C}$ в течение 6 ч.

Формование пленок. Для приготовления пленок поли(ИБ-блок-D,L-Ла) использовали формовочные растворы полимера в хлороформе с концентрацией полимера 1,5–2,0 мас. %. Пленки получали методом полива на гидрофобизированную стеклянную подложку. Образцы оставляли на сутки при комнатной температуре для испарения растворителя, а затем кондиционировали в вакууме при комнатной температуре в течение недели.

Анализ полимеров. Среднечисловую (M_n) и средневесовую (M_w) молекулярные массы, а также степень полидисперсности (M_w/M_n) синтезированных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на приборе Ultimate 3000 (*Thermo Scientific Dionex*, Германия), снабженном предколонкой PLgel Mixed (5,0 мкм, $7,5 \times 50,0 \text{ мм}$) и колонкой PLgel Mixed-C (5,0 мкм, $7,5 \times 300,0 \text{ мм}$). Использовали рефрактометрический и спектрофотометрический ($\lambda = 255 \text{ нм}$) детекторы ($T = 35^\circ\text{C}$). В качестве элюента применяли ТГФ. Скорость элюирования составляла 1 мл/мин при температуре 30°C . Величины M_n и M_w/M_n полимеров рассчитывали по кривым элюирования, основываясь на калибровочных зависимостях, полученных с применением полистирольных стандартов EasiCal с M_n в диапазоне 580–400 000 г/моль и $M_w/M_n \leq 1,05$.

Кроме того, среднечисловую молекулярную массу находили методом ЯМР ^1H ($M_n^{\text{ЯМР}}$). Конверсию (Q) и среднечисловую функциональность (F_n) полимеров также определяли методом спектроскопии ЯМР ^1H растворов полимеров в CDCl_3 с концентрацией 15 мг/мл на приборе AVANCE-500 (*Bruker*, США) с рабочей частотой 500 МГц. Конверсию D,L-Ла вычисляли по формуле $Q = I_p/(I_p + I_m) \cdot 100\%$, где I_p – интенсивность сигнала протона полимера в области $\sim 5,2 \text{ м. д.}$; I_m – интенсивность сигнала протонов мономера в области $\sim 5,0 \text{ м. д.}$ (рис. 1). Среднечисловую функциональность рассчитывали как $F_n = 2I_\omega/I_\alpha \cdot 100\%$, где I_ω – интенсивность сигнала протона концевой группы в области $\sim 4,35 \text{ м. д.}$; I_α – интенсивность сигнала протонов головной группы в области $\sim 4,2 \text{ м. д.}$

Морфологию пленок из БСП исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Vega3 (*Tescan*, Чехия). Перед анализом поверхности пленки покрывали слоем золота толщиной 10–15 нм с помощью катодного распыления, используя установку Quorum 150 (*Quorum*, Великобритания).

Рис. 1. Фрагменты спектра ЯМР ^1H поли(D,L-Ла)Fig. 1. Fragments of the NMR ^1H spectrum of poly(D,L-lactide)

Результаты и их обсуждение

Синтез функционализированного ПИБ. Для исследований был взят модельный реакционно-способный ПИБ с F_n (экзо) $\approx 86\%$ и $M_n^{\text{ЯМР}} = 1050$ г/моль. Выбор молекулярной массы обусловлен хорошей разрешающей способностью метода ЯМР ^1H в установлении структуры продуктов алкилирования. Модифицирование ПИБ проводили по реакции алкилирования по Фриделю – Крафтсу с алкоксибензолами (анизолом и 4-ФБ).

В первой серии экспериментов модифицирование ПИБ проводили в присутствии анизола как простейшего представителя алкоксибензолов. Для установления каталитической активности различных кислот Льюиса в реакции алкилирования низкомолекулярным ПИБ с концевыми экзо-олефиновыми группами PhOMe были исследованы TiCl_4 , AlCl_3 , EtAlCl_2 , SnCl_4 , H_2SO_4 (табл. 1).

Таблица 1

Результаты алкилирования анизола ПИБ с применением различных кислот Льюиса и H_2SO_4

Table 1

Results of alkylation of anisole with PIB using Lewis acids and H_2SO_4

Катализатор	Время, ч	$M_n^{\text{ЯМР}}$, г/моль	F_n , %	
			алк.	экзо
—	—	1050*	—	86,0
AlCl_3	3,0	820	99,7	0,3
TiCl_4	3,0	870	97,0	1,5
EtAlCl_2	3,0	980	39,2	28,8
EtAlCl_2^{**}	8,0	1210	5,5	82,4
SnCl_4	3,0	1030	—	77,9
H_2SO_4	8,0	1350	7,9	56,0
$\text{H}_2\text{SO}_4^{***}$	72,0	1150	98,5	—

Примечание. Условия модифицирования: [катализатор] : [PhOMe] : [ПИБ] = 4 : 4 : 1; $T = -40^\circ\text{C}$; значения M_n получены из данных ЯМР ^1H -спектроскопии по концевым группам, F_n — согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H ; * — для немодифицированного ПИБ; ** — условия модифицирования: $[\text{EtAlCl}_2] : [\text{PhOMe}] : [\text{ПИБ}] = 2,5 : 4 : 1$; *** — $T = 20^\circ\text{C}$.

Как видно из табл. 1, в реакции алкилирования наиболее эффективны AlCl_3 и TiCl_4 (степень алкилирования составила 99,7 и 97,0 % соответственно). В присутствии EtAlCl_2 алкилирование анизол ПИБ протекает достаточно медленно, в то время как SnCl_4 неэффективен в качестве катализатора этого процесса. Стоит отметить, что в случае использования сильных кислот Льюиса (AlCl_3 и TiCl_4) M_n образцов становится несколько меньшей начального значения, что может быть связано с протеканием побочных реакций миграции заряда по цепи за счет последовательных гидридных и метильных сдвигов с последующим диспропорционированием макрокатиона [19]. При более низких температурах (-70°C и ниже) такие побочные реакции практически не протекают [14; 20].

Алкилирование в присутствии кислоты Бренстеда (H_2SO_4) протекает медленно: степень алкилирования составила 7,9 % за 8 ч. Однако при аналогичных соотношениях реагентов практически 100 % степень алкилирования анизол достигалась за 3 сут при температуре 20°C (и побочные процессы не вносили существенного вклада в алкилирование).

Таким образом, наибольшую каталитическую активность в реакциях алкилирования проявляют наиболее сильные кислоты Льюиса, что соответствует представлениям о реакциях алкилирования по Фриделю – Крафтсу ароматических соединений алкилгалогенидами, спиртами и алкенами.

Учитывая данные об активности кислот Льюиса в алкилировании анизол (см. табл. 1), алкилирование 4-ФБ проводили в присутствии AlCl_3 и TiCl_4 . В структуре 4-ФБ имеется два атома кислорода, т. е. два возможных центра координации кислоты Льюиса, поэтому был использован десятикратный избыток катализатора по отношению к ПИБ (табл. 2).

Таблица 2

Результаты алкилирования 4-ФБ ПИБ в присутствии AlCl_3 и TiCl_4

Table 2

Results of alkylation of 4-phenoxybutanol with PIB using AlCl_3 and TiCl_4

Катализатор	Время, ч	$M_n^{\text{ЯМР}}$, г/моль	M_w/M_n	F_n , %	
				алк.	экзо
—	—	1050*	4,6	—	86
AlCl_3	10	780	6,3	94	—
TiCl_4	10	1030	4,0	61	14
TiCl_4	36	950	4,3	95	1,0

Примечание. Условия модифицирования: [катализатор] : [4-ФБ] : [ПИБ] = 10 : 4 : 1; $T = -40^\circ\text{C}$, значения M_n получены из данных ЯМР ^1H -спектроскопии по концевым группам, F_n — согласно данным ЯМР ^1H -спектроскопии; * — для исходного полимера.

Как и в случае с анизолом, при использовании AlCl_3 в алкилировании 4-ФБ ПИБ протекают побочные реакции, которые приводят к уменьшению величины M_n и уширению молекулярно-массового распределения. При использовании TiCl_4 значения M_n и M_w/M_n ПИБ практически не изменяются, что свидетельствует о незначительном вкладе побочных процессов. При этом время достижения высоких степеней алкилирования увеличивается в присутствии TiCl_4 с 3 ч для анизол до 36 ч для 4-ФБ. Это можно объяснить наличием гидроксильной группы в структуре 4-ФБ, которая взаимодействует с кислотой Льюиса, уменьшая ее эффективную концентрацию.

Попытки провести алкилирование 4-ФБ в присутствии H_2SO_4 не дали положительного результата: степень алкилирования составила 1 % при проведении синтеза в течение 3 сут при комнатной температуре. Для установления структуры продуктов модифицирования полученные образцы исследовали методом ЯМР ^1H -спектроскопии (рис. 2).

Из спектров следует, что в ходе алкилирования сигналы в области 4,8 и 4,6 м. д., соответствующие протонам экзо-олефиновых концевых групп (e и e' на рис. 2, а), практически полностью исчезают. При этом в области 6,5–7,0 м. д. появляется только один тип сигналов протонов бензольного кольца (дублеты g на рис. 2, б, и 2, в). Это указывает на протекание алкилирования исключительно в *пара*-положение к оксиалкильной группе. Также в спектре появляются сигналы протонов концевых оксиметильной группы (h на рис. 2, б) и метиленовых протонов у гидроксильной группы (k на рис. 2, в).

Отметим, что алкилирование протекает через стадию протонирования экзо-олефиновых групп ПИБ. Это следует из того, что при невысоких степенях алкилирования в образце присутствует значительная фракция ПИБ с концевыми хлоридными группами (рис. 3). Предполагается, что протонирование происходит благодаря частичному гидролизу катализатора следовыми количествами воды, присутствующими в растворителях.

Макрокатион ПИБ при температурах выше $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ может подвергаться изомеризации (метильный и гидридный сдвиги), что приводит к миграции заряда по цепи [21]. В дальнейшем макрокатион ПИБ с зарядом внутри цепи диспропорционирует с образованием более коротких цепей. Это подтверждается уменьшением молекулярной массы образцов (в частности, в присутствии TiCl_4 и AlCl_3), ростом показателя полидисперсности, а также увеличением доли концевых *три*-замещенных олефиновых групп в ходе алкилирования. При использовании AlCl_3 интенсивность побочных реакций выше, поскольку AlCl_3 , по сравнению с TiCl_4 , является более сильной кислотой Льюиса.

Полимеризация D,L-Ла на системе 4-ФБ/TBD. Для установления оптимальных условий синтеза БСП на основе D,L-Ла на полимерных макроинициаторах была исследована полимеризация D,L-Ла в присутствии модельной иницирующей системы 4-ФБ/TBD в ТГФ при комнатной температуре (табл. 3).

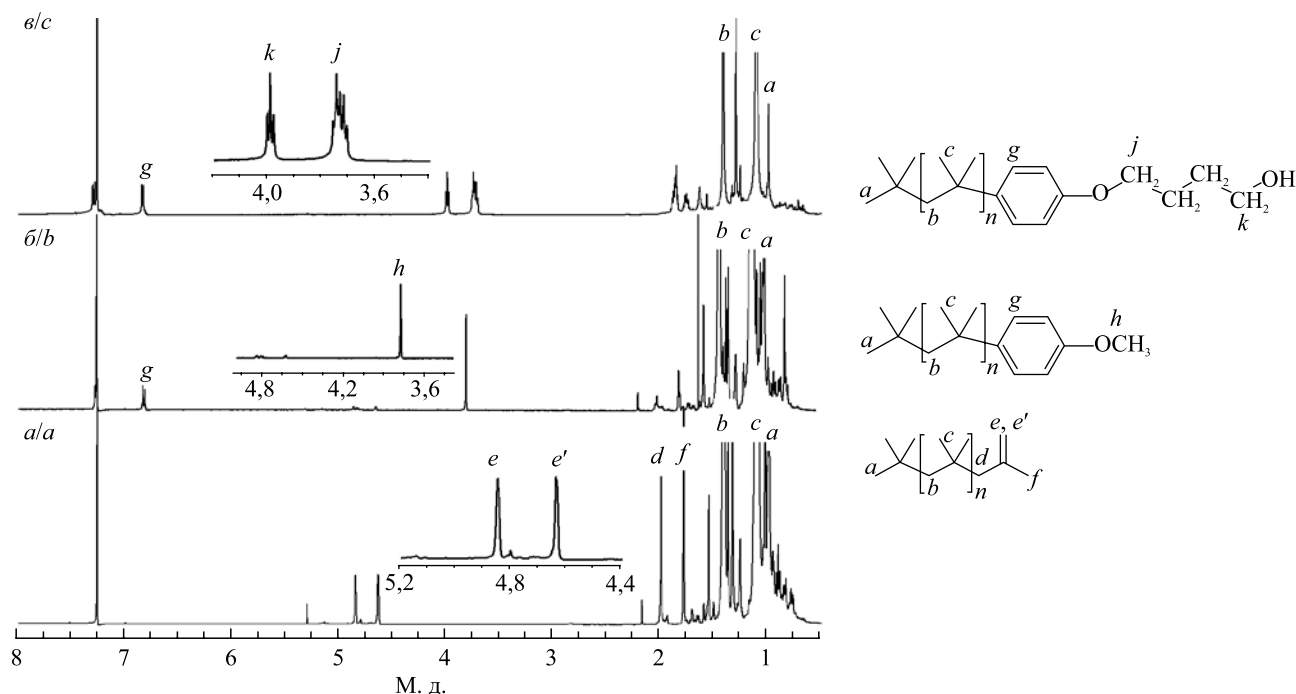


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H исходного ПИБ (а) и ПИБ с концевыми оксиметильной (б) и гидроксильной (в) группами

Fig. 2. NMR ^1H spectra of initial PIB (a) and PIB with oxymethyl (b) and hydroxyl (c) end groups

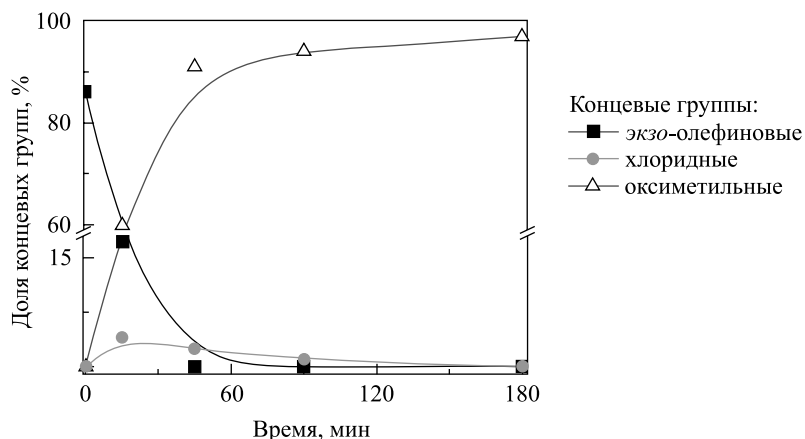


Рис. 3. Зависимость содержания концевых групп от времени модифицирования ПИБ анизолом в присутствии TiCl_4

Fig. 3. The dependence of the end group content on the time of PIB modification with anisole in the presence of TiCl_4

Согласно литературным данным, TBD является эффективным катализатором полимеризации циклических сложных эфиров в растворе при комнатной температуре [22], к тому же нетоксичным [23], что отличает его от классических катализаторов на основе олова.

Полимеризация D,L-Ла в растворе ТГФ (0,7 моль/л) проводилась при соотношениях D,L-Ла к 4-ФБ, равных 50 и 100. Как следует из данных, представленных в табл. 3, указанная иницирующая система проявляет высокую активность в полимеризации D,L-Ла: полная конверсия мономера (более 98 %) достигается менее чем за 1 мин.

Таблица 3

Полимеризация D,L-Ла в присутствии иницирующей системы 4-ФБ/TBD

Table 3

Polymerization of D,L-lactide in presence 4-phenoxybutanol/TBD initiating system

Соотношение D,L-Ла и 4-ФБ	Время, мин	Конверсия, %	$M_n^{\text{ЯМР}}$, г/моль	M_n , г/моль	M_n' , г/моль	M_w/M_n	F_n , %
50 : 1	0,5	98,4	5800	6400	5200	1,48	93
	2,0	99,5	5400	6200	5100	1,78	92
100 : 1	0,5	97,8	11 200	12 600	10 300	1,34	94
	2,0	99,1	11 000	12 400	10 200	1,59	92

Примечание. Условия полимеризации: [D,L-Ла] = 0,7 моль/л; [4-ФБ] : [TBD] = 4; $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $M_n' = KM_n$, где $K = 0,82$; значения F_n рассчитаны из спектров ЯМР ^1H как соотношение интенсивностей сигналов протонов головной и концевой групп.

Уширение молекулярно-массового распределения после достижения высоких конверсий мономера объясняется протеканием в системе побочных реакций внутри- и межмолекулярной переэтерификации в условиях недостатка мономера. На это также указывает наличие «плеча» в области низких молекулярных масс на хроматограммах ГПХ образцов со временем полимеризации 2 мин (рис. 4).

Спектр ЯМР ^1H поли(D,L-Ла) (рис. 5), полученного в присутствии иницирующей системы 4-ФБ/TBD (конверсия 79,2 %), характеризуется наличием хорошо разрешенных сигналов протонов, соответствующих метиновой (5,14–5,20 м. д., c на рис. 5) и метильной (1,5 м. д., b на рис. 5) группам основной цепи. В дополнение к сигналам протонов групп основной цепи в спектре присутствуют сигналы меньшей интенсивности, отвечающие головной гидроксиметиновой группе (4,35 м. д., a на рис. 5), а также фенильным и метиленовым протонам концевой группы при 6,80–7,15 м. д. ($h + h' + h''$), 4,20 м. д. (d), 4,0 м. д. (g) и 1,8 м. д. ($e + f$) соответственно.

Поскольку молекулярная масса, рассчитанная из спектров ЯМР ^1H , отличается от скорректированной M_n' незначительно, можно заключить, что только 4-ФБ инициирует полимеризацию. Среднечисловая функциональность полиэфиров составляет 92–94 %, т. е. практически все макромолекулы содержат

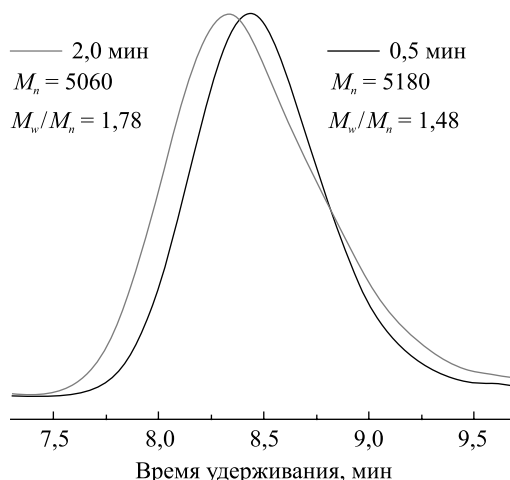


Рис. 4. Кривые ГПХ образцов поли(D,L-Ла) со временем полимеризации 0,5 и 2,0 мин

Fig. 4. GPC curves for samples of poly(D,L-lactide) with a polymerization time of 0.5 and 2.0 min

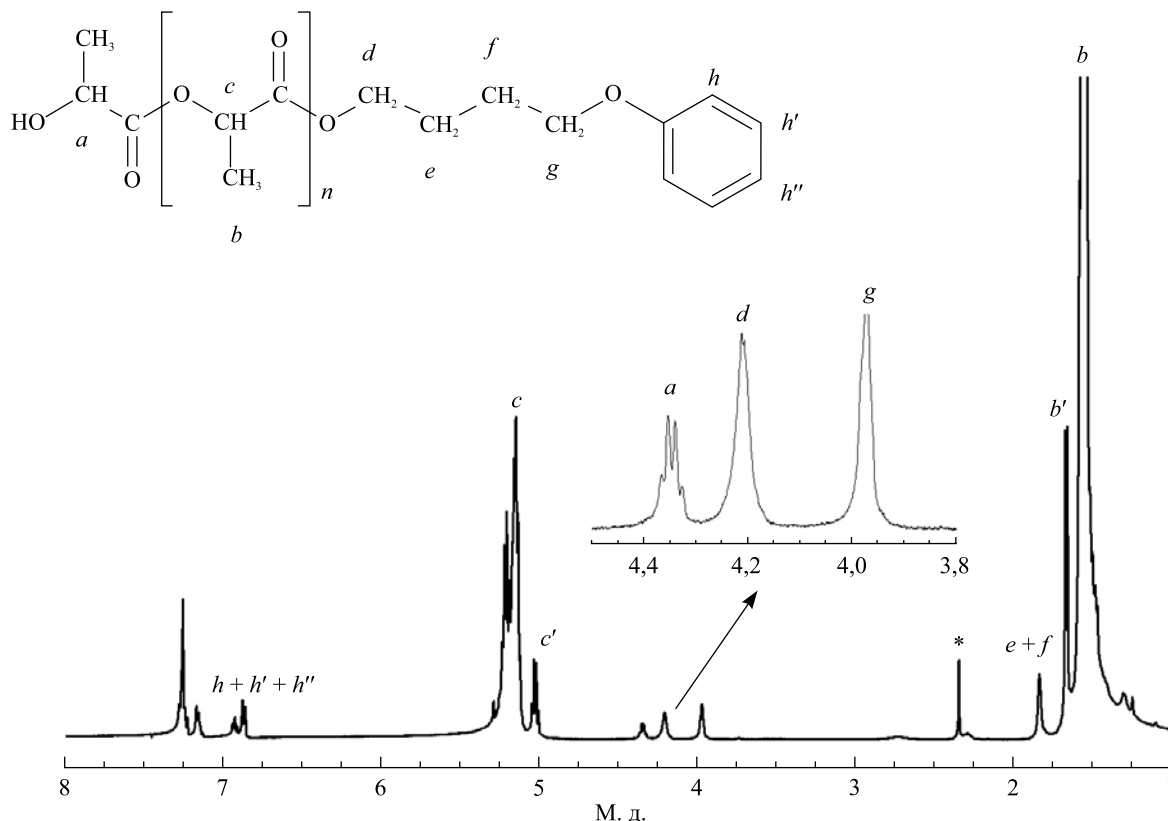


Рис. 5. Спектр ЯМР ^1H поли(D,L-Ла), полученного в присутствии иницирующей системы 4-ФБ/TBD.

В спектре присутствуют сигналы мономера (c' , b') и остатки толуола (*)

Fig. 5. NMR ^1H spectrum of poly(D,L-lactide) obtained in the presence of 4-phenoxybyranol/TBD initiating system.

Monomer (c' , b') and toluene residue (*) peaks are present in spectrum

головную оксибутилоксифенильную и концевую гидроксильную группы. Таким образом, 4-ФБ является эффективным инициатором полимеризации D,L-Ла в присутствии TBD в исследованных условиях.

Полимеризация D,L-Ла на ПИБ-макроинициаторе. ПИБ, модифицированный 4-ФБ, с высоким содержанием концевых гидроксильных групп (95 %) и $M_n^{\text{ЯМР}} = 1300$ г/моль, M_n (ГПХ) = 910 г/моль был использован в качестве макроинициатора полимеризации D,L-Ла.

Полимеризацию D,L-Ла проводили в растворе в ТГФ (0,7 моль/л) при комнатной температуре (20 °С) и соотношении между D,L-Ла и ПИБ—ОН, равном 100 и 200. В течение 1 мин была достигнута конверсия мономера, близкая к полной. На кривых ГПХ (рис. 6) видно, что сигнал полученных БСП смещается в область более высоких молекулярных масс относительно исходного макроинициатора

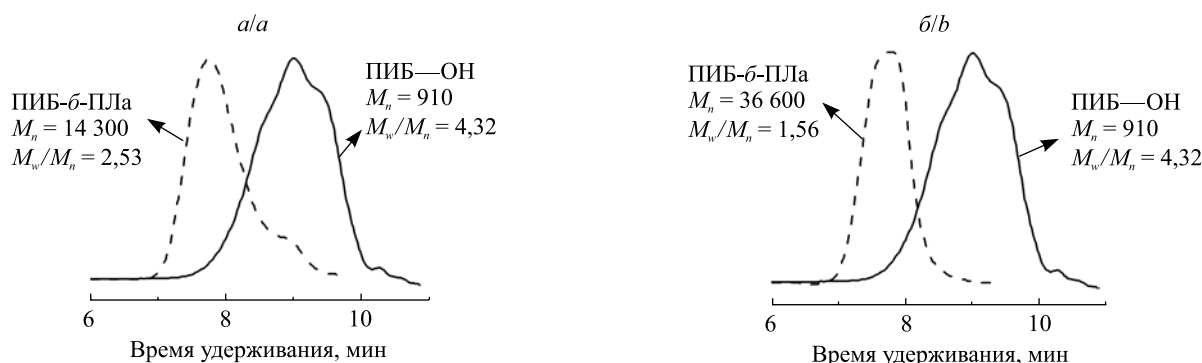


Рис. 6. Кривые ГПХ образцов поли(ИБ-блок-D,L-Ла) для [D,L-Ла] : [ПИБ—ОН], равного 100 (а) и 200 (б)

Fig. 6. GPC curves for poly(isobutylene-*b*-D,L-lactide) for [D,L-lactide] : [PIB—OH] equal to 100 (a) and 200 (b)

(ПИБ—ОН). Также происходит значительное сужение молекулярно-массового распределения, что согласуется с ранее установленными теоретическими представлениями о механизме процесса.

В спектре ЯМР ^1H (рис. 7) присутствуют хорошо разрешенные сигналы протонов, соответствующих блоку поли(D,L-Ла) (метиновые протоны *a* в области 5,14–5,20 м. д. и метильные протоны *b* в области 1,5 м. д. основной цепи) и блоку ПИБ (протоны метиленовых групп *c* в области 1,30–1,45 м. д. и протоны метильных групп *d* в области 1,1–1,2 м. д.).

В дополнение к сигналам протонов групп основной цепи в спектре обнаружен сигнал меньшей интенсивности *f* в области 4,2 м. д., который относится к метиленовым протонам БСП. Данные ЯМР ^1H совместно с результатами ГПХ подтверждают образование поли(ИБ-блок-D,L-Ла).

Исследование поверхности пленок БСП на основе D,L-Ла. Из полученных образцов диблок-сополимеров были приготовлены пленки, морфология которых исследована методом СЭМ (рис. 8).

Данные СЭМ показывают микрофазовое разделение блоков в поли(ИБ-блок-D,L-Ла). Так, у БСП ИБ и D,L-Ла ($M_n = 14\,300$ г/моль, $M_w/M_n = 2,53$), где объемная доля блока поли(D,L-Ла) составляет 90 %, сферические домены со средним радиусом 2 мкм представляют собой блоки ПИБ в матрице из

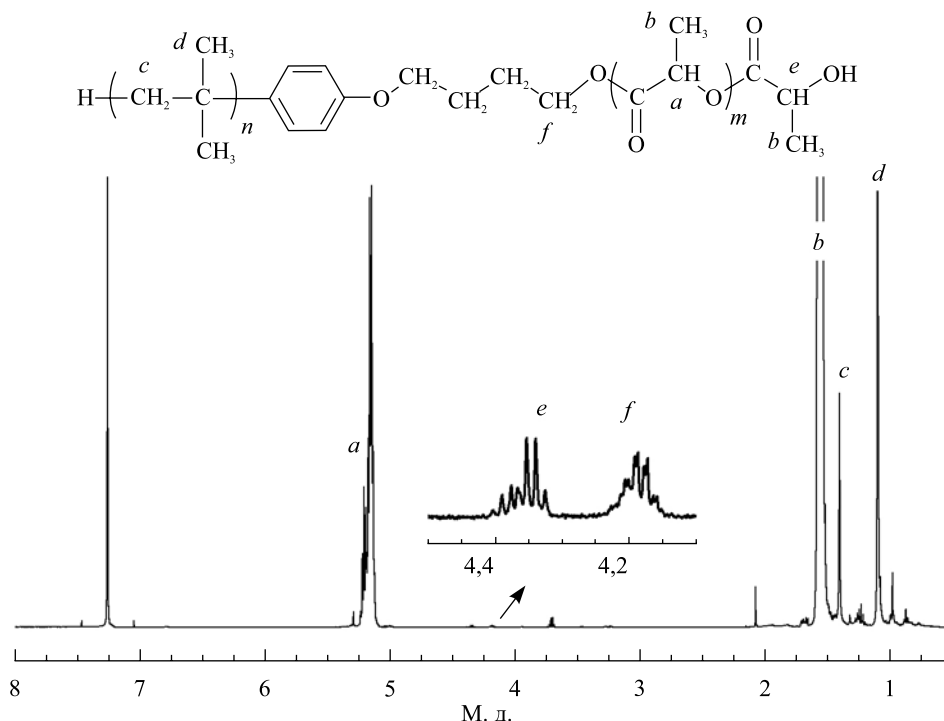


Рис. 7. Спектр ЯМР ^1H поли(ИБ-блок-D,L-Ла), полученного в присутствии ПИБ—ОН/TBD ($M_n = 14\,300$ г/моль, $M_w/M_n = 2,53$)

Fig. 7. NMR ^1H spectrum of poly(isobutylene-*b*-D,L-lactide) obtained in the presence of PIB—ОН/TBD ($M_n = 14\,300$ g/mol, $M_w/M_n = 2,53$)

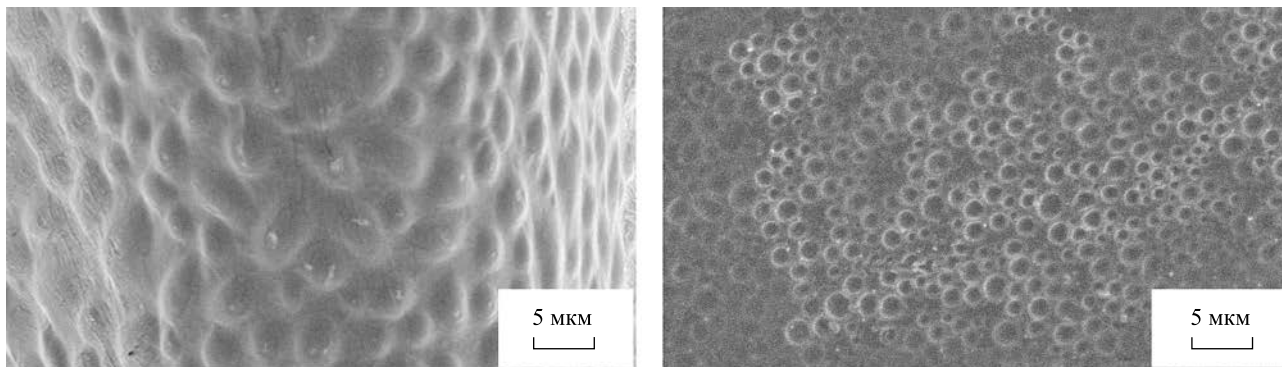


Рис. 8. СЭМ-изображения поверхности пленок поли(ИБ-блок-D,L-Ла); $\chi(\text{поли(D,L-Ла)}) = 90$ об. %

Fig. 8. SEM images of film surface of poly(isobutylene-*b*-D,L-lactide); $\chi(\text{poly(D,L-lactide)}) = 90$ % by volume

поли(D,L-Ла) [24; 25]. Объемную долю поли(D,L-Ла) в БСП определяли согласно работе [26] с использованием значений плотности ПИБ и поли(D,L-Ла) 0,89 и 1,25 г/см³ соответственно.

Такое поведение характерно исключительно для БСП, что в совокупности с данными ЯМР ¹H спектроскопии и ГПХ доказывает образование сополимеров блочного строения при полимеризации D,L-Ла на исследованном макроинициаторе.

Заключение

Разработана эффективная методика получения ПИБ с концевой гидроксильной группой посредством реакции алкилирования алкоксибензолов реакционно-способным ПИБ. Показано, что наибольшую каталитическую активность в таких реакциях с одновременно низким вкладом побочно протекающего процесса деструкции полимерных цепей проявляет TiCl₄. Методом ЯМР ¹H спектроскопии установлено, что алкилирование алкоксибензолов при низких температурах протекает исключительно в *пара*-положение, а скорость алкилирования находится в обратной зависимости от длины цепей ПИБ.

В присутствии ПИБ—ОН в качестве инициатора и TBD в качестве катализатора получены поли(ИБ-блок-D,L-Ла) ($M_n = 14\,300$ г/моль и $M_n = 36\,600$ г/моль, $M_w/M_n \leq 2,5$), для которых была показана микрофазовая упорядоченность.

Библиографические ссылки

1. Chakraborty DD, Nath LK, Chakraborty P. Recent progress in smart polymers: behaviour, mechanistic understanding and application. *Polymer Plastics Technology and Engineering*. 2018;57(10):945–957. DOI: 10.1080/03602559.2017.1364383.
2. Xu D, Guo J, Yan F. Porous ionic polymers: Design, synthesis, and applications. *Progress Polymer Science*. 2017;79:121–143. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.11.005.
3. Licea-Claverie A, Alvarez-Sánchez J, Picos-Corral LA, Obeso-Vera C, Flores MC, Cornejo-Bravo JM. The use of the RAFT-technique for the preparation of temperature/pH sensitive polymers in different architectures. *Macromolecular Symposia*. 2009;283–284(1):56–66. DOI: 10.1002/masy.200950909.
4. Сапожников ДА, Выгодский ЯС. Успехи в области поликонденсации и конденсационных полимеров. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2015;57(4):231–248. DOI: 10.7868/S2308113915040117.
5. Feng H, Lu X, Wang W, Kang N-G, Mays JW. Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications. *Polymers*. 2017;9(10):494. DOI: 10.3390/polym9100494.
6. Thurn-Albrecht T, Steiner R, DeRouchey J, Stafford CM, Huang E, Bal M. Nanoscopic Templates from Oriented Block Copolymer Films. *Advanced Materials*. 2000;12(11):787–791. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200006)12:11<787::AID-ADMA787>3.0.CO;2-1.
7. Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*. 2006;47(7):2217–2262. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.01.084.
8. Grande D, Penelle J, Davidson P, Beurroies I, Denoyel R. Functionalized ordered nanoporous polymeric materials: from the synthesis of diblock copolymers to their nanostructuration and their selective degradation microporous. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011;140(1–3):34–39. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.007.
9. Foss RP, Jacobson HW, Cripps HN, Sharkey WH. Block and graft copolymers of pivalolactone. II. ABA and ABA-g-A copolymers with dienes. *Macromolecules*. 1976;9(2):373–374. DOI: 10.1021/ma0050a043.
10. Kennedy JP, Ivan B. *Designed polymers by carbocationic macromolecular engineering: theory and practice*. Munich: Hanser Publishers; 1992. 240 p.
11. Bergbreiter DE, Sung SD, Li J, Ortiz D, Hamilton PN. Designing polymers for biphasic liquid/liquid separations after homogeneous reactions. *Organic Process Research and Development*. 2004;8(3):461–468. DOI: 10.1021/op034183w.
12. Erdodi G, Ivan B. Novel amphiphilic conetworks composed of telechelic poly(ethylene oxide) and three-arm star polyisobutylene. *Chemistry of Materials*. 2004;16(6):959–962. DOI: 10.1021/cm0345063.
13. Ren K, Zhang M, He J, Wu J, Ni P. Preparation of polymeric prodrug paclitaxel-poly(lactic acid)-b-polyisobutylene and its application in coatings of a drug eluting stent. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015;7(21):11263–11271. DOI: 10.1021/acsami.5b01410.
14. Morgan DL, Martinez-Castro N, Storey RF. End-quenching of TiCl₄-catalyzed quasiliving polyisobutylene with alkoxybenzenes for direct chain end functionalization. *Macromolecules*. 2010;43(21):8724–8740. DOI: 10.1021/ma1015648.
15. Morgan DL, Storey RF. Primary Hydroxy-Terminated Polyisobutylene via End-Quenching with a Protected N-(ω-Hydroxy-alkyl)pyrrole. *Macromolecules*. 2010;43(3):1329–1340. DOI: 10.1021/ma9023608.
16. Yang B, Parada CM, Storey RF. Synthesis, characterization, and photopolymerization of polyisobutylene phenol (meth)acrylate macromers. *Macromolecules*. 2016;49(17):6173–6185. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01289.
17. Никишев ПА, Пискун ЮА, Василенко ИВ, Гапоник ЛВ, Тимашев ПС, Аковатанцева АА, Костюк СВ. Синтез блок-сополимеров стирола с D,L-лактидом методами последовательной контролируемой катионной полимеризации и анионной полимеризации с раскрытием цикла. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2017;59(6):413–423. DOI: 10.7868/S2308113917060079.
18. Shiman DI, Vasilenko IV, Kostjuk SV. Cationic polymerization of isobutylene by AlCl₃/ether complexes in non-polar solvents: Effect of ether structure on the selectivity of β-H elimination. *Polymer*. 2013;54(9):2235–2242. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.02.039.
19. Dimitrov P, Emert J, Hua J, Keki S, Faust R. Mechanism of Isomerization in the Cationic Polymerization of Isobutylene. *Macromolecules*. 2011;44(7):1831–1840. DOI: 10.1021/ma102645w.
20. Yang B, Storey RF. End-quenching of *tert*-chloride-terminated polyisobutylene with alkoxybenzenes: comparison of AlCl₃ and TiCl₄ catalysts. *Polymer Chemistry*. 2015;6(20):3764–3774. DOI: 10.1039/C5PY00269A.
21. Peng YX, Cun LF, Dai HS, Liu JL. Cationic monomer-isomerization oligomerization of 2-methyl-2-butene. *Polymer*. 1996;37(17):3979–3982. DOI: 10.1016/0032-3861(96)00200-5.
22. Pratt RC, Lohmeijer BGG, Long DA, Waymouth RM, Hedrich JL. Triazabicyclodecene: a simple bifunctional organocatalyst for acyl transfer and ring-opening polymerization of cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128(14):4556–4557. DOI: 10.1021/ja060662+.

23. Nachtergaele A, Coulembier O, Duboi P, Helvenstein M, Duez P, Blankert B. Organocatalysis paradigm revisited: are metal-free catalysts really harmless? *Biomacromolecules*. 2015;16(2):507–514. DOI: 10.1021/bm5015443.
24. Jalabert M, Frascini C, Prud'Homme RE. Synthesis and characterization of poly(L-lactide)s and poly(D-lactide)s of controlled molecular weight. *Journal of Polymer Science. Part A: Polym. Chem.* 2006;45(10):1944–1955. DOI: 10.1002/pola.21960.
25. Botiz I, Darling SB. Optoelectronics using block copolymers. *Mater. Today*. 2010;13(5):42–51. DOI: 10.1016/S1369-7021(10)70083-3.
26. Tseng Y-C, Darling SB. Block copolymer nanostructures for technology. *Polymers*. 2010;2(4):470–489. DOI: 10.3390/polym2040470.
27. Kwon Y, Faust R. Synthesis and characterization of poly(isobutylene-*b*-pivalolactone) diblock and poly(pivalolactone-*b*-isobutylene-*b*-pivalolactone) triblock copolymers. *Macromolecules*. 2002;35(9):3348–3357. DOI: 10.1021/ma011739b.

References

1. Chakraborty DD, Nath LK, Chakraborty P. Recent progress in smart polymers: behaviour, mechanistic understanding and application. *Polymer Plastics Technology and Engineering*. 2018;57(10):945–957. DOI: 10.1080/03602559.2017.1364383.
2. Xu D, Guo J, Yan F. Porous ionic polymers: Design, synthesis, and applications. *Progress Polymer Science*. 2017;79:121–143. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2017.11.005.
3. Licea-Claverie A, Alvarez-Sánchez J, Picos-Corrales LA, Obeso-Vera C, Flores MC, Cornejo-Bravo JM. The use of the RAFT-technique for the preparation of temperature/pH sensitive polymers in different architectures. *Macromolecular Symposia*. 2009;283–284(1):56–66. DOI: 10.1002/masy.200950909.
4. Sapozhnikov DA, Vygodskii YS. Achievements in polycondensation and condensation polymers. *Polymer Science. Series B*. 2015;57(4):231–248. Russian. DOI: 10.7868/S2308113915040117.
5. Feng H, Lu X, Wang W, Kang N-G, Mays JW. Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications. *Polymers*. 2017;9(10):494. DOI: 10.3390/polym9100494.
6. Thurn-Albrecht T, Steiner R, DeRouchey J, Stafford CM, Huang E, Bal M. Nanoscopic Templates from Oriented Block Copolymer Films. *Advanced Materials*. 2000;12(11):787–791. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200006)12:11<787::AID-ADMA787>3.0.CO;2-1.
7. Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*. 2006;47(7):2217–2262. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.01.084.
8. Grande D, Penelle J, Davidson P, Beurroies I, Denoyel R. Functionalized ordered nanoporous polymeric materials: from the synthesis of diblock copolymers to their nanostructuration and their selective degradation microporous. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011;140(1–3):34–39. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.007.
9. Foss RP, Jacobson HW, Cripps HN, Sharkey WH. Block and graft copolymers of pivalolactone. II. ABA and ABA-*g*-A copolymers with dienes. *Macromolecules*. 1976;9(2):373–374. DOI: 10.1021/ma60050a043.
10. Kennedy JP, Ivan B. *Designed polymers by carbocationic macromolecular engineering: theory and practice*. Munich: Hanser Publishers; 1992. 240 p.
11. Bergbreiter DE, Sung SD, Li J, Ortiz D, Hamilton PN. Designing polymers for biphasic liquid/liquid separations after homogeneous reactions. *Organic Process Research and Development*. 2004;8(3):461–468. DOI: 10.1021/op034183w.
12. Erdodi G, Ivan B. Novel amphiphilic conetworks composed of telechelic poly(ethylene oxide) and three-arm star polyisobutylene. *Chemistry of Materials*. 2004;16(6):959–962. DOI: 10.1021/cm0345063.
13. Ren K, Zhang M, He J, Wu J, Ni P. Preparation of polymeric prodrug paclitaxel-poly(lactic acid)-*b*-polyisobutylene and its application in coatings of a drug eluting stent. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015;7(21):11263–11271. DOI: 10.1021/acsami.5b01410.
14. Morgan DL, Martinez-Castro N, Storey RF. End-quenching of TiCl₄-catalyzed quasiliving polyisobutylene with alkoxybenzenes for direct chain end functionalization. *Macromolecules*. 2010;43(21):8724–8740. DOI: 10.1021/ma1015648.
15. Morgan DL, Storey RF. Primary Hydroxy-Terminated Polyisobutylene via End-Quenching with a Protected N-(ω -Hydroxy-alkyl)pyrrole. *Macromolecules*. 2010;43(3):1329–1340. DOI: 10.1021/ma9023608.
16. Yang B, Parada CM, Storey RF. Synthesis, characterization, and photopolymerization of polyisobutylene phenol (meth)acrylate macromers. *Macromolecules*. 2016;49(17):6173–6185. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01289.
17. Nikishev PA, Piskun YA, Vasilenko IV, Gaponik LV, Timashev PS, Akovantantseva AA, Kostyuk SV. Synthesis of Block Copolymers of Styrene with D,L-Lactide by the Sequential Controlled Cationic Polymerization and Ring-Opening Anionic Polymerization. *Polymer Science. Series B*. 2017;59(6):413–423. Russian. DOI: 10.7868/S2308113917060079.
18. Shiman DL, Vasilenko IV, Kostjuk SV. Cationic polymerization of isobutylene by AlCl₃/ether complexes in non-polar solvents: Effect of ether structure on the selectivity of β -H elimination. *Polymer*. 2013;54(9):2235–2242. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.02.039.
19. Dimitrov P, Emert J, Hua J, Keki S, Faust R. Mechanism of Isomerization in the Cationic Polymerization of Isobutylene. *Macromolecules*. 2011;44(7):1831–1840. DOI: 10.1021/ma102645w.
20. Yang B, Storey RF. End-quenching of *tert*-chloride-terminated polyisobutylene with alkoxybenzenes: comparison of AlCl₃ and TiCl₄ catalysts. *Polymer Chemistry*. 2015;6(20):3764–3774. DOI: 10.1039/C5PY00269A.
21. Peng YX, Cun LF, Dai HS, Liu JL. Cationic monomer-isomerization oligomerization of 2-methyl-2-butene. *Polymer*. 1996;37(17):3979–3982. DOI: 10.1016/0032-3861(96)00200-5.
22. Pratt RC, Lohmeijer BGG, Long DA, Waymouth RM, Hedrich JL. Triazabicyclodecene: a simple bifunctional organocatalyst for acyl transfer and ring-opening polymerization of cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128(14):4556–4557. DOI: 10.1021/ja060662+.
23. Nachtergaele A, Coulembier O, Duboi P, Helvenstein M, Duez P, Blankert B. Organocatalysis paradigm revisited: are metal-free catalysts really harmless? *Biomacromolecules*. 2015;16(2):507–514. DOI: 10.1021/bm5015443.
24. Jalabert M, Frascini C, Prud'Homme RE. Synthesis and characterization of poly(L-lactide)s and poly(D-lactide)s of controlled molecular weight. *Journal of Polymer Science. Part A: Polym. Chem.* 2006;45(10):1944–1955. DOI: 10.1002/pola.21960.
25. Botiz I, Darling SB. Optoelectronics using block copolymers. *Mater. Today*. 2010;13(5):42–51. DOI: 10.1016/S1369-7021(10)70083-3.
26. Tseng Y-C, Darling SB. Block copolymer nanostructures for technology. *Polymers*. 2010;2(4):470–489. DOI: 10.3390/polym2040470.
27. Kwon Y, Faust R. Synthesis and characterization of poly(isobutylene-*b*-pivalolactone) diblock and poly(pivalolactone-*b*-isobutylene-*b*-pivalolactone) triblock copolymers. *Macromolecules*. 2002;35(9):3348–3357. DOI: 10.1021/ma011739b.

Статья поступила в редколлегию 05.06.2019.
Received by editorial board 05.06.2019.

УДК 669.24:546.814-31

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ ИЗ СПЛАВА Sn–Ag В СУЛЬФАТНОМ РАСТВОРЕ

О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ^{1), 2)}, М. А. ШИКУН²⁾

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

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

Определены оптимальные условия электрохимического синтеза из сульфатного электролита покрытий из применяемого в сборке изделий электронной техники легкоплавкого сплава Sn–Ag, содержащего 7,1–8,3 ат. % серебра, с суммарным выходом металлов по току 88,8–87,0 %. Установлено, что электрохимическое восстановление Sn(II) и Ag(I) на поверхности сплава сопровождается процессом контактного вытеснения Ag(I) оловом, соосажденным в покрытие. Указанный процесс интенсифицируется с повышением температуры электролита, что ведет к увеличению содержания серебра в сплаве и появлению дендритов на поверхности покрытия из-за его пассивации.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; сплав; серебро; олово; эвтектика; сульфатный электролит; микроструктура; температура электролита.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X18M-060).

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF Sn–Ag ALLOY COATINGS IN SULPHATE SOLUTION

O. N. VRUBLEVSKAYA^{a, b}, M. A. SHIKUN^b

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaya Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: M. A. Shikun (mariawerner21@gmail.com)

The optimal conditions for the electrochemical synthesis in the sulfate electrolyte of low-melting Sn–Ag alloy coatings used in the assembly of electronic equipment containing 7.1–8.3 at. % of silver and with total current yield of metals equal to 88.8–87.0 % are determined. It is established that electrochemical reduction of Sn(II) and Ag(I) on the surface of

Образец цитирования:

Врублевская ОН, Шикун МА. Электрохимический синтез покрытий из сплава Sn–Ag в сульфатном растворе. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:51–61.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-51-61>

For citation:

Vrublevskaya ON, Shikun MA. Electrochemical synthesis of Sn–Ag alloy coatings in sulphate solution. *Journal of the Belarusian State University: Chemistry*. 2019;2:51–61. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-51-61>

Авторы:

Ольга Николаевна Врублевская – кандидат химических наук, доцент; ученый секретарь¹⁾, доцент кафедры неорганической химии химического факультета²⁾.

Марина Александровна Шикун – магистрант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – О. Н. Врублевская.

Authors:

Olga N. Vrublevskaya, PhD (chemistry), docent; scientific secretary^a, associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry^b.
vrublevskaya.olga@gmail.com

Marina A. Shikun, master's degree student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
mariawerner21@gmail.com

the alloy is accompanied by the process of contact displacement of Ag(I) with tin included into the coating. The process of contact displacement is intensified with the electrolyte temperature growth and leads to the increase in silver content in the alloy, to the appearance of dendrites on the surface of the coating due to its passivation.

Keywords: electrochemical deposition; alloy; silver; tin; eutectic; sulphate electrolyte; microstructure; electrolyte temperature.

Acknowledgements. This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X18M-060).

Введение

Электрохимическое осаждение из водных растворов паяемых покрытий из сплава Sn–Ag для сборки изделий микроэлектроники – относительно дешевый метод в сравнении с газовой напылением или наплавлением тонких покрытий, не требующий дорогостоящего оборудования и специально обученного персонала [1]. Важными требованиями к качеству покрытий из сплава, применяемых в процессах микросборки, являются близость состава к эвтектическому (Sn96,5Ag3,5, ат. %), воспроизводимость элементного и фазового состава (β -Sn, Ag₃Sn), чистота покрытия (отсутствие продуктов побочных процессов, адсорбированных на поверхности или включенных в него). Электрохимическое восстановление Sn(II) и Ag(I) в водных растворах может сопровождаться рядом побочных процессов, в числе которых – восстановление Ag(I) оловом(II) в объеме раствора с появлением наночастиц серебра, гидролиз соединений олова(II) и олова(IV) с образованием коллоидных растворов соответствующих оксо- и гидроксосоединений. Покрытия, максимально соответствующие требованиям, как правило, получают из сильноокислых сульфатных [2–5] или сульфонатных [6; 7] водных электролитов, поскольку гидролиз в них олова(II) минимизирован [8; 9].

В [10] предложен способ модификации известного сульфатного электролита [5] путем введения в раствор антиоксиданта, а также источника дополнительных лигандов и блескообразователя. В качестве антиоксиданта применяли гидрохинон, препятствующий восстановлению Ag(I) в объеме раствора. Он также обеспечивает восстановление Sn(IV), образующегося в результате анодного окисления и окисления Sn(II) растворенным в электролите кислородом [2]. В качестве источника дополнительных лигандов и блескообразователя использовали 1,4-бутиндиол. Последний может образовывать комплексные соединения с Ag(I) и Sn(II), различающиеся по устойчивости [11], и, вероятно, участвовать в образовании гетеролигандных комплексных соединений, включающих 1,4-бутиндиол и тиомочевину. Наличие в электролите для электрохимического осаждения сплава Sn–Ag устойчивых комплексных соединений серебра(I) необходимо для снижения его электродного потенциала, что является условием подавления процесса восстановления Ag(I) и уменьшения доли серебра в сплаве. Необходимо отметить, что 1,4-бутиндиол также выполняет функцию блескообразователя, поскольку именно для этого его используют в электролитах кобальтирования, никелирования при осаждении мелкозернистых и плотноупакованных покрытий [12; 13].

Результаты работы [9] показали возможность получения из модифицированного электролита пригодных для пайки покрытий из сплава Sn–Ag с составом, близким к эвтектическому. Однако воздействия условий электроосаждения (плотность тока, температура электролита) на состав, скорость роста покрытий, выход металлов по току не было выявлено.

Цель данной работы – изучение влияния плотности тока и температуры сильноокислого сульфатного раствора для электрохимического осаждения сплава Sn–Ag на закономерности совместного восстановления Sn(II) и Ag(I) и элементный состав сплава.

Материалы и методы

Покрытия из сплава олово–серебро осаждали из раствора, который содержит, моль/дм³: сульфат олова(II) – 0,1; нитрат серебра(I) – 0,005; тиомочевину – 0,053; гидрохинон – 0,005; 1,4-бутиндиол – 0,001; серную кислоту – 0,05, при плотностях тока 2–9 мА/см² и температуре T электролита (20–60) (± 2) °C. В качестве анода использовалась платиновая фольга (99,99 ат. %). Катодом служила медная фольга с покрытием Ni–P, осажденным безэлектролизно из ацетатных растворов, толщиной не менее 4 мкм или оловянная фольга (99,9 ат. %). Покрытие Ni–P на поверхности медной фольги является барьерным слоем, лимитирующим диффузию атомов серебра и олова в медную подложку, приводящую к образованию интерметаллических соединений, что изменяет свойства получаемых покрытий, такие как твердость и температура плавления [14]. Оловянную и медную фольгу с покрытием Ni–P перед осаждением сплава обезжировали и для удаления оксидов с поверхности обрабатывали в 5 % растворе HCl.

Массу образцов до и после осаждения покрытий определяли на аналитических весах (точность измерения 10^{-4} г).

О количестве олова и серебра, осажденных в сплав, судили по результатам микрорентгеноспектрального анализа, который проводили с использованием приставки Rontec к сканирующему электронному микроскопу (СЭМ) LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия), с помощью которого изучали морфологию поверхности сплава.

Выходы олова и серебра по току (ВТ в %) находили путем сопоставления массы $m_{\text{практ}}$ осажденного на подложку покрытия (выполнив соответствующий перерасчет с учетом доли металла на основе результатов элементного анализа сплава) с массой $m_{\text{теор}}$ металла, рассчитанной по закону Фарадея:

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100, \quad m_{\text{теор}} = \frac{A_{r(M)} i t}{F z},$$

где $A_{r(M)}$ – относительная атомная масса металла; i – плотность тока, А/см²; t – длительность электролиза, с; F – число Фарадея; z – число электронов, требующихся для восстановления ионов металла.

Методом циклической вольтамперометрии изучали процессы совместного и раздельного восстановления Sn(II) и Ag(I) при температуре 20; 40; 60 °C (± 2 °C). Для анализа применяли трехэлектродную ячейку (электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный электрод – платиновый, рабочий электрод – медная фольга с покрытием Ni–P или оловянная фольга площадью 1 см²), потенциостат-гальваностат Elins-ПИ-50-Pro (ООО «Элинс», Россия) высокоточковый. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Медную фольгу с покрытием Ni–P использовали для изучения начальных этапов осаждения. При сплавовобразовании в исследуемом электролите формируются покрытия с доминирующим количеством олова, эксперимент с оловянным рабочим электродом был необходим для анализа процессов, происходящих во время осаждения сплава.

С целью определить закономерности совместного и раздельного восстановления Sn(II) и Ag(I) при различных температурах электролита получены циклические вольт-амперные (ЦВА) кривые для электролитов: фонового (без Sn(II) и Ag(I)), без Ag(I), без Sn(II) и полного состава.

Результаты и их обсуждение

В сильноокислом сульфатном растворе для осаждения сплава Sn–Ag на катоде осуществляется ряд процессов: восстановление водорода(I) из воды, восстановление Ag(I) и Sn(II). При этом важно выявить закономерности выделения водорода, в связи с чем были получены ЦВА-кривые для фонового электролита (без ионов Sn(II) и Ag(I)).

При 20 °C в фоновом электролите на рабочем электроде – медной фольге с покрытием Ni–P – восстановление водорода(I) начинается при потенциале (E) около –580 мВ. Увеличение значений T до 40 и 60 °C интенсифицирует этот процесс, что заметно по росту плотностей возникающих токов. Так, для $T = 20$ °C и $E = 800$ мВ величина i меньше в 2,0 и 2,3 раза в сравнении с таковой при температурах 40 и 60 °C соответственно. Потенциал начала выделения водорода с повышением температуры электролита смещается в положительном направлении: до –500 и –490 мВ (рис. 1, *a*). На оловянном рабочем электроде, в сравнении с электродом с покрытием Ni–P, при 20 и 60 °C (рис. 1, *б*) процесс восстановления водорода начинается при более отрицательных потенциалах (–700 и –670 мВ), а плотности токов при –800 мВ и температуре 20 и 60 °C уменьшаются в 7,2 и 9,1 раза соответственно. Очевидно, что на начальном этапе формирования покрытия (на рабочем электроде с покрытием Ni–P) из сплава Sn–Ag водород выделяется интенсивнее, чем в процессе его роста.

В растворе без Sn(II) на рабочих электродах, кроме восстановления водорода(I), происходит восстановление Ag(I), которому на электроде с покрытием Ni–P соответствуют уширенные пики на катодных ветвях ЦВА-кривых в области потенциалов от –350 до –450 мВ (рис. 2). Восстановление Ag(I) для 20 °C происходит при –360 мВ, максимальная плотность тока (–0,49 мА/см²) наблюдается при –390 мВ (см. рис. 2, *a*, кривая 1). Рост температуры электролита до 40 и 60 °C приводит к смещению потенциала начала восстановления Ag(I) до –340 и –320 мВ соответственно, максимальные плотности тока для указанных температур наблюдаются при –390 и –370 мВ и составляют –0,59 мА/см², т. е. интенсивность восстановления Ag(I) с увеличением T до 40 и 60 °C повышается в 1,2 раза (см. рис. 2, *a*, кривые 2 и 3).

На оловянном рабочем электроде (см. рис. 2, *б*) восстановление Ag(I) происходит уже при погружении электрода в раствор. Об этом свидетельствуют ненулевые плотности тока 0,02 и 0,05 мА/см² при потенциалах погружения –461 и –464 мВ и температуре 20 и 60 °C, что связано с восстановлением Ag(I) в результате процесса контактного вытеснения [15; 16]:



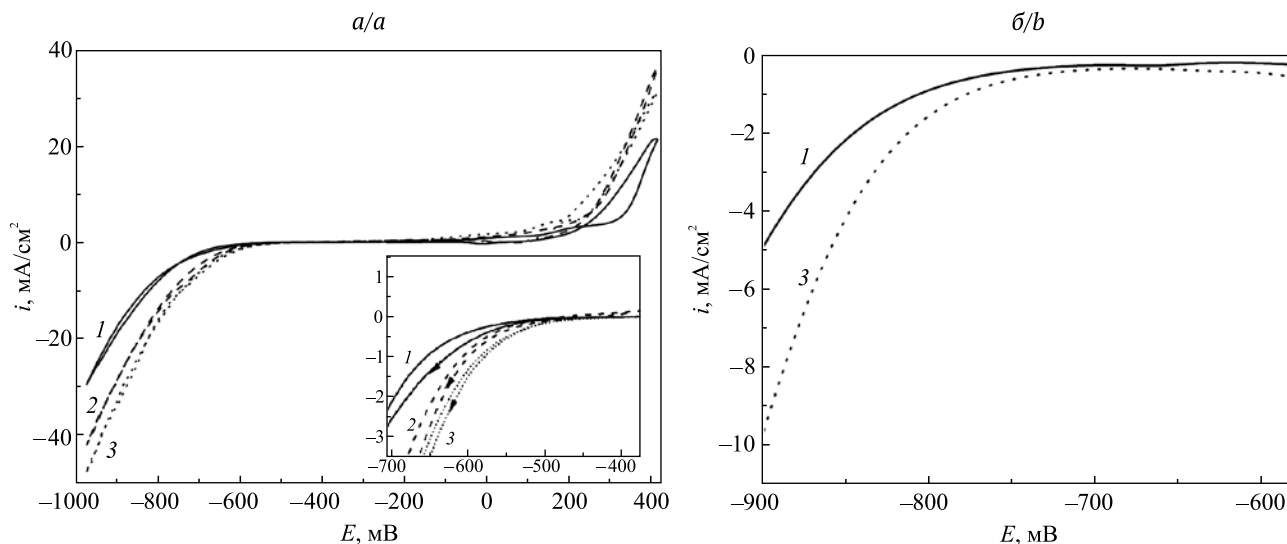


Рис. 1. Фоновый электролит (без Sn(II) и Ag(I)):
а – ЦВА-кривые для медного рабочего электрода с покрытием Ni-P;
б – катодные сканы ЦВА-кривых для рабочего электрода – оловянной фольги.
Температура электролита, °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

Fig. 1. Background electrolyte (without Sn(II) and Ag(I)):
а – CVA curves for the copper working electrode with Ni-P coating;
б – cathodic scans of CVA curves for tin working electrode.
Electrolyte temperature, °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

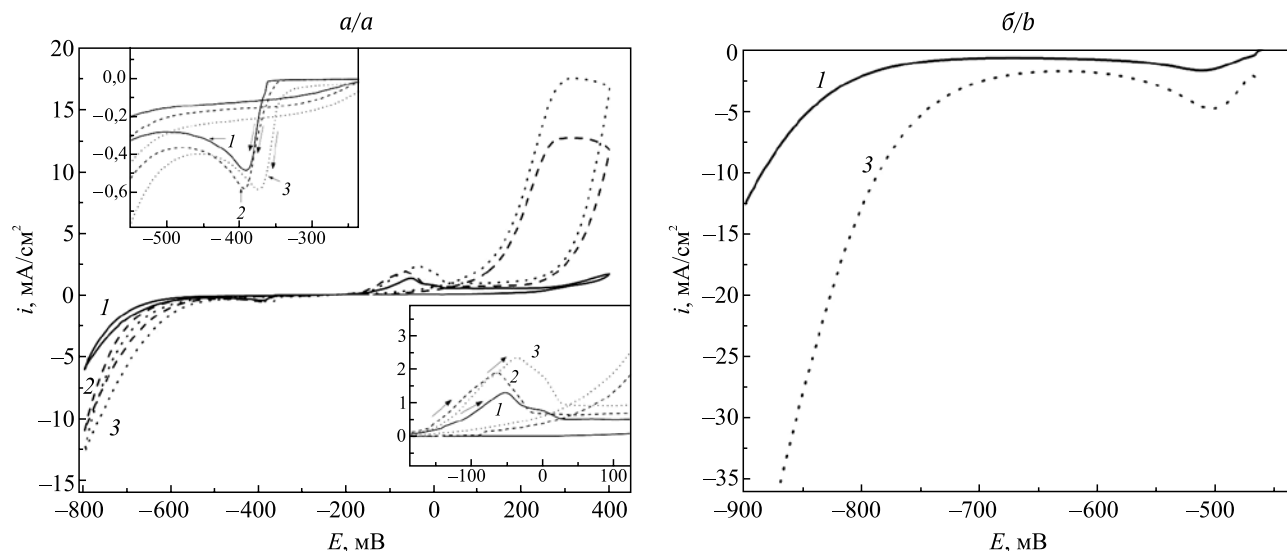


Рис. 2. Раствор серебрения: а – ЦВА-кривые для медного рабочего электрода с покрытием Ni-P;
б – катодные сканы ЦВА-кривых для рабочего электрода – оловянной фольги.
Температура электролита, °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

Fig. 2. Silver plating electrolyte: а – CVA curves for copper working electrode with Ni-P coating;
б – cathodic scans of CVA curves for tin working electrode.
Electrolyte temperature, °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

В случае оловянного электрода пики на катодных ветвях ЦВА-кривых, соответствующие процессу восстановления Ag(I), наблюдаются для потенциалов от -460 до -550 мВ, т. е. в более отрицательной области, чем на электроде с покрытием Ni-P. Максимальная плотность тока восстановления Ag(I) в условиях $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ при -512 мВ составляет $-1,74\text{ мА/см}^2$ (см. рис. 2, б, кривая 1). Повышение температуры до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ смещает максимум плотности тока ($-4,86\text{ мА/см}^2$) в положительном направлении до $E = -504$ мВ. Максимальная плотность тока восстановления Ag(I) увеличивается с ростом температуры от 20 до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 2,8 раза (см. рис. 2, б), т. е. в большей степени, чем для электрода с покрытием Ni-P, что свидетельствует об интенсификации восстановления Ag(I) не только в результате электрохимической реакции, но и по реакции (1).

В растворах серебрения на анодных ветвях ЦВА-кривых в области потенциалов от -150 до $+30$ мВ наблюдаются пики растворения серебра с плотностью тока в максимуме $1,3$; $1,9$ и $2,3$ mA/cm^2 для температуры электролита 20 ; 40 и 60 $^{\circ}\text{C}$ соответственно (см. рис. 2, а), т. е. возрастает площадь пика, характеризующего растворение серебра. Наблюдаемые зависимости связаны с увеличением количества серебра, осаждаемого на поверхность рабочего электрода, с ростом величины T .

На рис. 3, а, приведены ЦВА-кривые, характеризующие поведение медного рабочего электрода с покрытием Ni-P в растворе оловянирования. На катодных сканах кривых наблюдаются пики, начинающиеся для 20 ; 40 и 60 $^{\circ}\text{C}$ при -500 ; -480 и -470 мВ соответственно, т. е. с ростом температуры электролита потенциал начала восстановления Sn(II) смещается в положительном направлении. Необходимо отметить, что начиная от потенциалов -580 ; -500 ; -490 мВ (20 ; 40 и 60 $^{\circ}\text{C}$ соответственно) восстановление Sn(II) сопровождается восстановлением водорода(I). Максимумы катодных пиков для 20 ; 40 и 60 $^{\circ}\text{C}$ достигаются при -616 мВ ($i = -19,4$ mA/cm^2); -543 мВ ($-22,4$ mA/cm^2) и -543 мВ ($-24,4$ mA/cm^2) соответственно.

На катодных сканах ЦВА-кривых для рабочего оловянного электрода наблюдаются пики, отвечающие восстановлению Sn(II), в области потенциалов от -460 до -600 мВ, т. е. смещенные в положительном направлении в сравнении с электродом с покрытием Ni-P (рис. 3, б). В указанной области потенциалов восстановления водорода(I) не происходит (см. рис. 1, б). Для оловянного рабочего электрода максимумы токов восстановления Sn(II) для 20 и 60 $^{\circ}\text{C}$ достигаются при $E = -559$ мВ и $E = -539$ мВ и составляют $-30,6$ и $-38,0$ mA/cm^2 соответственно, что больше, чем для электрода с покрытием Ni-P, примерно в $1,5$ раза. Одновременно с восстановлением олова(II) происходит выделение водорода. Очевидно, что интенсивность восстановления Sn(II) на оловянном электроде больше, чем на электроде с покрытием Ni-P.

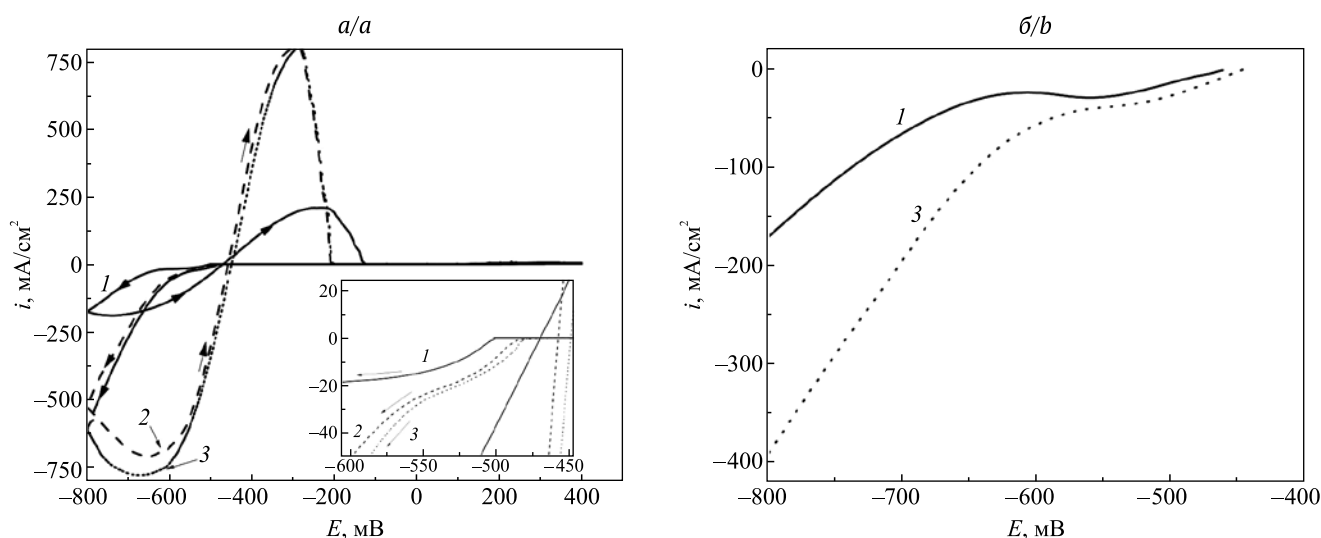


Рис. 3. Раствор оловянирования: а – ЦВА-кривые для медного рабочего электрода с покрытием Ni-P; б – катодные сканы ЦВА-кривых для рабочего электрода – оловянной фольги.
Температура электролита, $^{\circ}\text{C}$: 1 – 20 ; 2 – 40 ; 3 – 60

Fig. 3. Tin plating solution: а – CVA curves for copper working electrode with Ni-P coating; б – cathodic scans of CVA curves for tin working electrode.
Electrolyte temperature, $^{\circ}\text{C}$: 1 – 20 ; 2 – 40 ; 3 – 60

Известно, что растворение олова осуществляется двухстадийно – до Sn(II) и затем до Sn(IV), что обычно проявляется наличием двух пиков окисления на анодном скане кривой [17]. Однако в изучаемом электролите на анодных сканах ЦВА-кривых в области потенциалов от -450 до -100 мВ наблюдается один уширенный пик, соответствующий процессу растворения оловянного покрытия. Поскольку при 20 $^{\circ}\text{C}$ количество олова, осажженного на поверхность рабочего электрода, минимально, на анодном скане кривой присутствует пик с наименьшей площадью (плотность тока в максимуме пика составляет 209 mA/cm^2) в сравнении с кривыми, снятыми при 40 и 60 $^{\circ}\text{C}$. Для $T = 40$ $^{\circ}\text{C}$ и $T = 60$ $^{\circ}\text{C}$ в максимуме пика растворения олова $i = 800$ mA/cm^2 и $i = 802$ mA/cm^2 соответственно.

На рис. 4, а, приведены ЦВА-кривые для раствора полного состава для осаждения сплава Sn-Ag. Совместное восстановление Ag(I) и Sn(II) на рабочем электроде с покрытием Ni-P при 20 $^{\circ}\text{C}$ начинается при -470 мВ. Максимумы пиков на кривых, характеризующих совместное восстановление Ag(I)

и Sn(II), находятся в области потенциалов отрицательнее -520 мВ, т. е. при повышении температуры до 40 °С одновременно происходит и восстановление водорода(I). Плотность тока в максимумах пиков для T , равных 20 ; 40 и 60 °С, составляет $-12,8$; $-21,3$ и $-32,6$ мА/см² соответственно, что несколько меньше суммы токов восстановления только Ag(I) и Sn(II) при тех же температурах и потенциалах.

Для рабочего оловянного электрода при $T = 20$ °С и $T = 60$ °С совместное восстановление Sn(II) и Ag(I) происходит при $E = -437$ мВ и $E = -429$ мВ соответственно, т. е. сразу после погружения в раствор рабочего электрода. Плотность тока в максимумах кривых при потенциалах -617 и -595 мВ составляет -30 и -34 мА/см² соответственно, что на $2,3$ – $8,8$ мА/см² меньше суммы токов восстановления Sn(II) и Ag(I), но больше токов, возникающих на электроде с покрытием Ni–P (особенно с учетом того, что сплавообразование сопровождается выделением водорода).

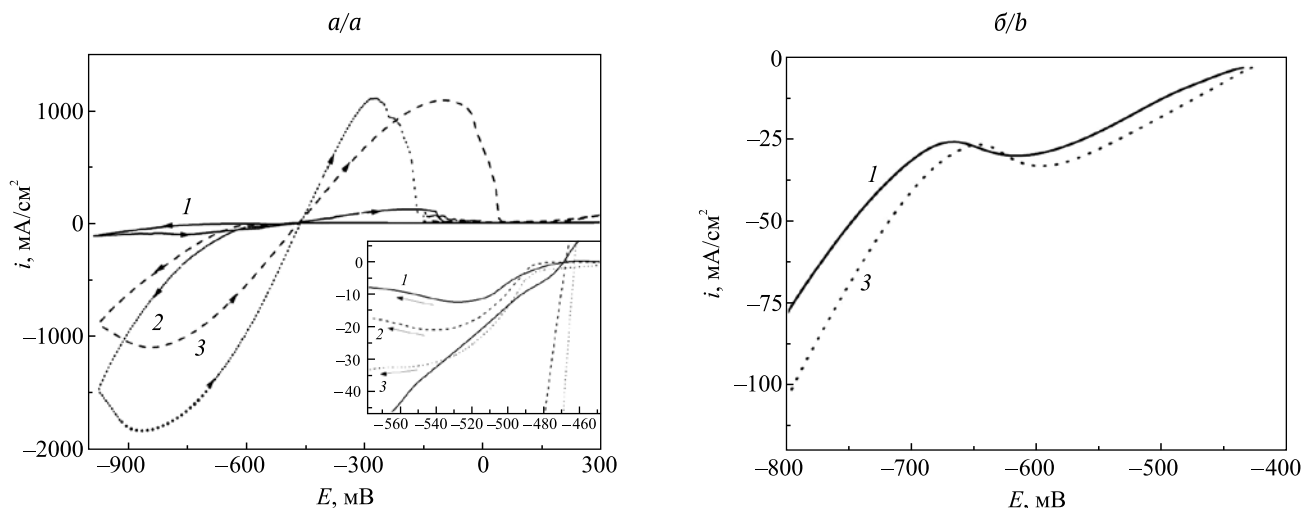


Рис. 4. Раствор для электрохимического синтеза сплава Sn–Ag:
а – ЦВА-кривые для медного рабочего электрода с покрытием Ni–P;
б – катодные сканы ЦВА-кривых для рабочего электрода – оловянной фольги.
Температура электролита, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

Fig. 4. Solution for electrochemical synthesis of Sn–Ag alloy:
а – CVA for copper working electrode with Ni–P coating;
b – cathodic scans of CVA curves for tin working electrode.
Electrolyte temperature, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

На анодных сканах ЦВА-кривых для раствора полного состава в области потенциалов от -460 до $+50$ мВ (рис. 4, а) присутствуют пики, соответствующие растворению сплава Sn–Ag. Необходимо отметить, что площадь такого пика для сплава Sn–Ag, осажденного при 60 °С (см. рис. 4, а, кривая 3), меньше, чем для сплава, полученного при 40 °С (см. рис. 4, а, кривая 2). Данный факт свидетельствует о том, что процесс восстановления водорода(I) на поверхности сплава интенсифицируется с ростом температуры электролита.

Из результатов эксперимента для двух рабочих электродов видно, что с ростом температуры раствора потенциалы начала восстановления водорода(I), Ag(I) и Sn(II) смещаются в положительную сторону. На оловянном электроде, в сравнении с электродом с покрытием Ni–P, восстановление водорода(I) начинается осуществляться в более отрицательной области потенциалов (сдвиг на 120 – 180 мВ) с плотностями токов почти на порядок меньшими.

Восстановление Ag(I) на оловянном электроде происходит в области потенциалов, сдвинутой на 120 – 130 мВ в отрицательном направлении по сравнению с таковой для электрода с покрытием Ni–P, но характеризуется в $3,6$ – $8,2$ раза большими плотностями токов.

Восстановление Sn(II) и совместное восстановление Sn(II) и Ag(I) на оловянном рабочем электроде, в сравнении с электродом с покрытием Ni–P, происходят при потенциалах, больших на 30 – 130 мВ. Таким образом, на оловянном рабочем электроде формирование оловянных покрытий и покрытий из сплава Sn–Ag в области потенциалов от -460 до -670 мВ не сопровождается выделением водорода. Совместное электрохимическое восстановление Sn(II) и Ag(I) и только Ag(I) происходит одновременно с реакцией контактного вытеснения (1).

Для практического подтверждения выявленных закономерностей получали покрытия из сплава на двух подложках – медной фольге с покрытием Ni–P и оловянной фольге, определяли массу осажденного сплава при изменении плотности тока и рабочей температуры электролита. Результаты эксперимента

приведены в табл. 1, из которой следует, что изменение массы сплава за период времени от 1 до 10 мин больше для подложек с покрытием Ni–P в сравнении с оловянной фольгой, что находится в соответствии с установленными в результате проведения вольтамперометрического анализа закономерностями. Факты, свидетельствующие о меньшей скорости восстановления Sn(II) и Ag(I) на оловянной подложке и увеличении разницы в скоростях восстановления на Ni–P и олове с ростом температуры раствора, могут быть объяснены тем, что в результате протекания побочного процесса контактного вытеснения (реакция (1)), который происходит на катоде (оловянной фольге или покрытии Sn–Ag), в прикатодном пространстве накапливается Sn(II). Последний из-за локального изменения pH, имеющего место при восстановлении водорода(I), гидролизуетс с образованием оксо- и гидроксо соединений, которые адсорбируются на катоде и вызывают его пассивацию. Хорошо известно, что процесс гидролиза усиливается с ростом температуры, следовательно, и пассивация электрода будет происходить быстрее.

Таблица 1

**Зависимость изменения массы от длительности обработки подложек
(медной фольги с покрытием Ni–P и оловянной фольги)
в растворе для электрохимического синтеза сплава Sn–Ag, мг/см²**

Table 1

**The dependence change in mass on the duration of substrates treatment
(copper foil with Ni–P coating and tin foil)
in the electrolyte for electrochemical synthesis of Sn–Ag alloy, mg/cm²**

Длительность электрохимического осаждения сплава, мин	Условия осаждения сплава и материал подложки					
	$i = 6 \text{ mA/cm}^2, T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$		$i = 9 \text{ mA/cm}^2, T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$		$i = 9 \text{ mA/cm}^2, T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$	
	Sn	Cu/Ni–P	Sn	Cu/Ni–P	Sn	Cu/Ni–P
1	0,03	0,03	0,10	0,14	0,04	0,12
2	0,04	0,06	0,26	0,28	0,14	0,22
3	0,09	0,11	0,38	0,39	0,24	0,33
4	0,10	0,10	0,50	0,53	0,38	0,47
6	0,17	0,21	0,83	0,80	0,53	0,88
8	–	0,26	–	1,08	–	–
10	0,30	0,33	1,30	1,33	0,93	1,14

Для выяснения влияния температуры электролита и плотности тока на элементный состав сплава, скорость изменения массы покрытия сплава и выходы металлов по току осаждали Sn–Ag на медные подложки с покрытием Ni–P в течение 15 мин при T , равной 20; 40 и 60 °C, и $i = 2\text{--}9 \text{ mA/cm}^2$ (табл. 2, рис. 5). При варьировании плотности тока от 2 до 9 mA/cm² при 20 °C во всем изученном диапазоне формируются однотонные матовые серые покрытия. С увеличением рабочей температуры электролита и ростом величины i покрытия становятся разнотонными, а при $i \geq 9 \text{ mA/cm}^2$ на краях подложки появляются дендриты. Дендритные образования при сушке образца покрытия легко осыпаются, вследствие чего ошибка в определении привеса образца делает измерение массы осажденного покрытия и расчет выхода металлов неточными.

Скорость формирования сплава уменьшается с возрастанием температуры электролита, но для всех T она увеличивается с ростом плотности тока (см. рис. 5). Снижение скорости формирования покрытия из сплава Sn–Ag с повышением рабочей температуры электролита, очевидно, связано с тем, что на свежесозданной поверхности сплава интенсифицируются процессы восстановления водорода(I) и контактного вытеснения (реакция (1)), способствующие пассивации поверхности сплава.

Из данных табл. 2 видно, что с ростом температуры электролита содержание серебра в сплаве увеличивается, причем для $i = 6 \text{ mA/cm}^2$ в большей степени, чем для $i = 9 \text{ mA/cm}^2$. Так, при плотности тока 6 mA/cm² при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ и $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ сплав содержит 8,1 и 53,5 ат. % серебра соответственно, а при $i = 9 \text{ mA/cm}^2$ доля серебра в сплаве составляет 7,3 и 23,4 ат. %, т. е. с повышением плотности тока процесс восстановления серебра подавляется. Увеличение количества серебра, соосаждаемого в сплав с ростом величины T , свидетельствует об интенсификации процесса контактного вытеснения (реакция (1)). Максимальные суммарные выходы металлов по току (87,0–88,8 %) характеризуют процесс

получения сплава при 20 °С. Выходы по току уменьшаются с возрастанием температуры, что связано с увеличением доли реакции восстановления водорода(I) в совокупности катодных процессов, гидролизом Sn(II) и, как следствие, пассивацией поверхности катода (подложки).

Таблица 2

Зависимость содержания металлов в сплаве Sn–Ag и суммарного выхода металлов по току от температуры электролита и плотности тока (длительность электрохимического осаждения сплава 15 мин)

Table 2

The dependence of metals quota in the alloy Sn–Ag and the total yield of metal current on electrolyte temperature and current density (duration of alloy electroplating 15 min)

Температура, °С	Плотность тока, mA/cm^2	Содержание металлов в сплаве, ат. %		Суммарный выход олова и серебра по току, %
		Sn	Ag	
20 ± 2	6	$91,9 \pm 1,8$	$8,1 \pm 0,1$	$87,0 \pm 2,0$
	9	$92,7 \pm 1,8$	$7,3 \pm 0,2$	$88,8 \pm 2,0$
45 ± 2	6	$83,7 \pm 1,7$	$16,3 \pm 0,2$	$70,0 \pm 2,5$
	9	$88,6 \pm 1,8$	$11,4 \pm 0,2$	$75,7 \pm 3,2$
60 ± 2	6	$46,5 \pm 0,9$	$53,5 \pm 0,5$	$57,9 \pm 15,0$
	9	$76,6 \pm 1,5$	$23,4 \pm 0,2$	$34,1 \pm 10,0$

Проанализировано влияние температуры электролита и плотности тока на морфологию поверхности сплава Sn–Ag (СЭМ-фотографии поверхности сплава приведены на рис. 6). При 20 °С и $i = 6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ или $i = 9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ поверхность покрытия представлена плотноупакованными зернами неправильной формы длиной 1,6–2,5 мкм, шириной от 2,0–1,5 мкм. Увеличение температуры до 40 °С приводит к тому, что морфология поверхности покрытий из сплава становится различной. При $i = 6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ покрытие остается плотноупакованным, но размеры кристаллитов увеличиваются, происходит их сращивание, затрудняющее определение границ зерен. При $i = 9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ на поверхности покрытия появляются разрозненные крупные кристаллиты величиной от 15 до 25 мкм. Поверхность покрытий, сформированных при $T = 60 \text{ °C}$ и $i = 6 \text{ mA}/\text{cm}^2$, представлена неплотноупакованными частицами неправильной формы с большим разбросом по размерам от 0,2 до 20,0 мкм. При $T = 60 \text{ °C}$ и $i = 9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ увеличивается количество крупных кристаллитов и на их гранях, выступающих над поверхностью, появляются дендритные образования длиной от 0,2 до 1,5 мкм.

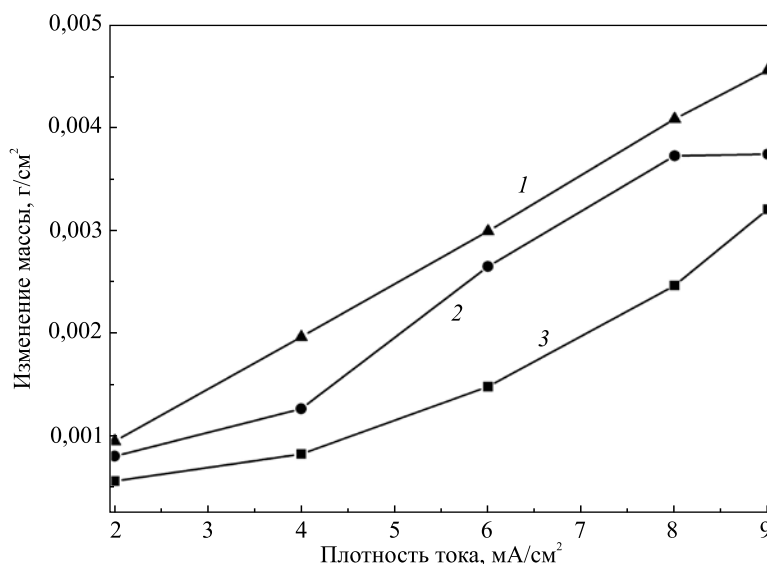


Рис. 5. Зависимости изменения массы покрытия Sn–Ag от плотности тока для температур электролита, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60 (подложка Ni–P, длительность электрохимического осаждения сплава 15 мин)

Fig. 5. The dependence Sn–Ag coating mass on the current density for electrolyte temperatures, °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60 (substrate Ni–P, duration of alloy electroplating 15 min)

Известно [18], что дендриты на поверхности покрытия появляются по следующим двум причинам: достижение предельной диффузионной плотности тока при осаждении покрытий; пассивация отдельных граней кристаллитов покрытия, обусловленная различными физико-химическими процессами (гидролиз, коллоидообразование, адсорбция продуктов гидролиза на поверхности катода или анода, окисление поверхности электрода компонентами раствора и др.), протекающими в электролите при

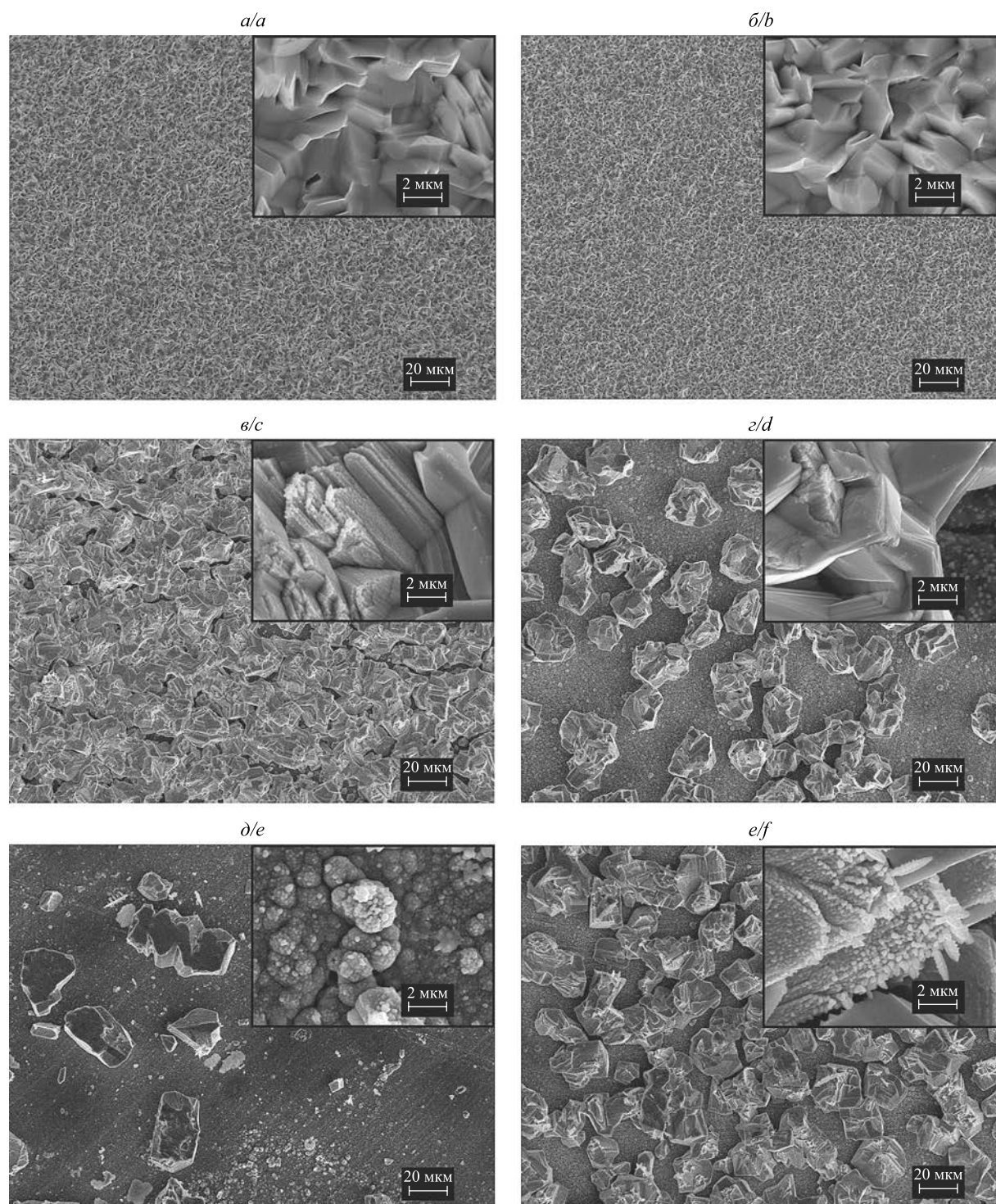


Рис. 6. СЭМ-фотографии поверхностей покрытий из сплава Sn–Ag, осажденных при плотностях тока 6 мА/см² (а, в, д) и 9 мА/см² (б, г, е) и температурах электролита: 20 °С (а, б); 40 °С (в, г); 60 °С (д, е). Длительность формирования покрытия 15 мин

Fig. 6. SEM-photo of the Sn–Ag alloy coatings surface deposited at current densities of 6 mA/cm² (a, c, e) and 9 mA/cm² (b, d, f), at for electrolyte temperatures: 20 °C (a, b); 40 °C (c, d); 60 °C (e, f). The duration of coating deposition was 15 min

электролизе. Образование дендритов при повышенной рабочей температуре электролита при электрохимическом синтезе сплава Sn–Ag связано с частичной пассивацией поверхности катода из-за одновременного осуществления на катоде как процессов электрохимического восстановления Sn(II) и Ag(I), так и восстановления Ag(I) в результате реакции (1), как это показано выше.

Заключение

Установлено, что оптимальными условиями для электрохимического синтеза из сульфатного электролита покрытий из сплава Sn–Ag с составом, близким к эвтектическому (7,1–8,3 ат. %), и суммарным выходом металлов по току 88,8–87,0 % в сильноокислом сульфатном электролите являются температура электролита 20 °С, плотность тока 6–9 мА/см².

Электрохимическое восстановление Sn(II) и Ag(I) на поверхности сплава сопровождается процессом контактного вытеснения Ag(I) оловом, соосажденным в покрытие.

С увеличением рабочей температуры электролита в наименьшей степени интенсифицируется процесс восстановления Ag(I), в наибольшей – процесс совместного восстановления Ag(I) и Sn(II).

Содержание серебра в сплаве увеличивается с ростом температуры электролита, что в малой степени связано с повышением скорости электрохимических реакций восстановления Ag(I), но главным образом обусловлено осаждением серебра в сплав в результате увеличения скорости реакции контактного вытеснения Ag(I) оловом и переходом Sn(II) из покрытия в раствор.

С возрастанием рабочей температуры электролита уменьшается скорость формирования сплава и падает выход металлов по току. Установленный факт связан, с одной стороны, с ростом вклада восстановления водорода(I) на свежесозажденной поверхности сплава в суммарный катодный процесс, с другой стороны, – с пассивацией поверхности подложки (катода), вызванной адсорбцией оксо- и гидроксосоединений олова(II), образующихся при «избыточном» накоплении в прикатодном пространстве ионов Sn(II) из-за контактного вытеснения Ag(I) оловом, их гидролиза вследствие повышения pH, происходящего при электролизе воды.

Пассивация поверхности катода, возрастающая с повышением рабочей температуры электролита, является причиной появления дендритных образований на поверхности растущего покрытия.

Библиографические ссылки

1. Lee TK, Bieler TR, Kim CU, Ma H. *Fundamentals of lead-free solder interconnect technology*. New York: Springer; 2015. p. 29–80. DOI: 10.1007/978-1-4614-9266-5.
2. Kim JY, Yu J, Lee JH, Lee TY. The effects of electroplating parameters on the composition and morphology of Sn–Ag solder. *Journal of Electronic Materials*. 2004;33(12):1459–1464. DOI: 10.1007/s11664-004-0087-9.
3. Nakano H, Oue S, Uranaka M, Masuda M, Fukushima H, Saka Y, et al. Electrodeposition of Sn–Ag alloys and its connecting reliability for automotive connectors. *Journal of the Japan Institute of Metals*. 2009;73(8):622–629. DOI: 10.2320/jinstmet.73.622.
4. Wei LX, Haseeb A, Yingxin G. Effects of thiourea and gelatin on the electrodeposition of Sn–Ag solder alloy. In: *Quality Electronic Design (ASQED). 4th Asia Symposium; 2012 July 10–11; Penang, Malaysia*. Penang: IEEE; 2012. p. 291–296. DOI: 10.1109/ACQED.2012.6320518.
5. Ozga P. Electrodeposition of Sn–Ag and Sn–Ag–Cu from thiourea aqueous solution. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2006;51(3):413–421.
6. Park MS, Nam DH, Jung KM, Hong KS, Kwon HS. Effects of the degradation of methane sulfonic acid electrolyte on the collapse failure of Sn–Ag alloy solders for flip-chip interconnections. *RSC Advances*. 2017;7(37):23136–23142. DOI: 10.1039/C7RA02193C.
7. Kondo T, Obata K, Takeuchi T, Masaki S. Bright tin-silver alloy electrodeposition from an organic sulfonate bath containing pyrophosphate, iodide and triethanolamine as chelating agents. *Plating and Surface Finishing*. 1998;85(2):51–55.
8. Rudnik E, Wloch G. Studies on the electrodeposition of tin from acidic chloride–gluconate solutions. *Applied Surface Science*. 2013;265:839–849. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.130.
9. Survila A, Mockus Z, Kanapeckaitė S, Stalnionis G. Kinetics of Sn(II) reduction in acid sulphate solutions containing gluconic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2012;667:59–65. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.12.009.
10. Врублевская ОН, Шикун МА, Воробьева ТН, Рабенко АМ, Гунич АС, Мельникова СГ. Электрохимическое осаждение сплава Sn–Ag, пригодного в качестве припоя. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2018;1:83–91.
11. Medvedev GI, Rybin AA, Makrushin NA. Electrodeposition of tin-indium alloy from a sulfate electrolyte in the presence of organic substances. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012;85(4):604–611. DOI: 10.1134/S107042721204012X.
12. Pan B, Zang Q, Liu Z, Yang Y. Influence of butylenediol and tetrabutylammonium bromide on the morphology and structure of electrodeposited cobalt in the presence of saccharin. *Materials Chemistry and Physics*. 2019;228:37–44. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.02.038.
13. Sekar R, Jagadeesh K, Bapu G. Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline nickel prepared from acetate bath. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2015;32(6):1194–1200. DOI: 10.1007/s11814-014-0289-7.
14. Horváth B, Illés B, Shinohara T. Growth of intermetallics between Sn/Ni/Cu, Sn/Ag/Cu and Sn/Cu layered structures. *Thin Solid Films*. 2014;556:345–353. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.029.
15. Алкацев МИ. *Процессы цементации в цветной металлургии*. Москва: Металлургия; 1981. 116 с.

16. Vrublevskaya ON, Vorobyova TN, Galuza MG, Shikun MA, Kudaka AA, Venhlinkskaya EE. Chapter 4. Synthesis of powders and coatings of tin and its alloys with a controlled composition and structure by cementation from solutions. *Advances in Chemistry Research*. 2019;52:133–239.
17. Ammar IA, Darwish S, Khalil MW, El-Taher S. Anodic Oxide Film Formation on Tin. *Corrosion*. 1990;46(3):197–202. DOI: 10.5006/1.3585091.
18. Ротинян АЛ, Тихонов КИ, Шошина ИА. *Теоретическая электрохимия*. Ротинян АЛ, редактор. Ленинград: Химия; 1981. 424 с.

References

1. Lee TK, Bieler TR, Kim CU, Ma H. *Fundamentals of lead-free solder interconnect technology*. New York: Springer; 2015. p. 29–80. DOI: 10.1007/978-1-4614-9266-5.
2. Kim JY, Yu J, Lee JH, Lee TY. The effects of electroplating parameters on the composition and morphology of Sn–Ag solder. *Journal of Electronic Materials*. 2004;33(12):1459–1464. DOI: 10.1007/s11664-004-0087-9.
3. Nakano H, Oue S, Uranaka M, Masuda M, Fukushima H, Saka Y, et al. Electrodeposition of Sn–Ag alloys and its connecting reliability for automotive connectors. *Journal of the Japan Institute of Metals*. 2009;73(8):622–629. DOI: 10.2320/jinstmet.73.622.
4. Wei LX, Haseeb A, Yingxin G. Effects of thiourea and gelatin on the electrodeposition of Sn–Ag solder alloy. In: *Quality Electronic Design (ASQED). 4th Asia Symposium; 2012 July 10–11; Penang, Malaysia*. Penang: IEEE; 2012. p. 291–296. DOI: 10.1109/ACQED.2012.6320518.
5. Ozga P. Electrodeposition of Sn–Ag and Sn–Ag–Cu from thiourea aqueous solution. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2006;51(3):413–421.
6. Park MS, Nam DH, Jung KM, Hong KS, Kwon HS. Effects of the degradation of methane sulfonic acid electrolyte on the collapse failure of Sn–Ag alloy solders for flip-chip interconnections. *RSC Advances*. 2017;7(37):23136–23142. DOI: 10.1039/C7RA02193C.
7. Kondo T, Obata K, Takeuchi T, Masaki S. Bright tin-silver alloy electrodeposition from an organic sulfonate bath containing pyrophosphate, iodide and triethanolamine as chelating agents. *Plating and Surface Finishing*. 1998;85(2):51–55.
8. Rudnik E, Wloch G. Studies on the electrodeposition of tin from acidic chloride–gluconate solutions. *Applied Surface Science*. 2013;265:839–849. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.130.
9. Survilá A, Mockus Z, Kanapeckaitė S, Stalnionis G. Kinetics of Sn(II) reduction in acid sulphate solutions containing gluconic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2012;667:59–65. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.12.009.
10. Vrublevskaya ON, Shikun MA, Vorobyova TN, Rabenok AM, Gunich AS, Melnikova SG. Electrochemical plating of Sn–Ag alloy applicable as a solder. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2018;1:83–91. Russian.
11. Medvedev GI, Rybin AA, Makrushin NA. Electrodeposition of tin-indium alloy from a sulfate electrolyte in the presence of organic substances. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012;85(4):604–611. DOI: 10.1134/S107042721204012X.
12. Pan B, Zang Q, Liu Z, Yang Y. Influence of butynediol and tetrabutylammonium bromide on the morphology and structure of electrodeposited cobalt in the presence of saccharin. *Materials Chemistry and Physics*. 2019;228:37–44. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.02.038.
13. Sekar R, Jagadesh K, Bapu G. Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline nickel prepared from acetate bath. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2015;32(6):1194–1200. DOI: 10.1007/s11814-014-0289-7.
14. Horváth B, Illés B, Shinohara T. Growth of intermetallics between Sn/Ni/Cu, Sn/Ag/Cu and Sn/Cu layered structures. *Thin Solid Films*. 2014;556:345–353. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.029.
15. Alkatsev MI. *Protsessy tsementatsii v tsvetnoi metallurgii* [Cementation processes in non-ferrous metallurgy]. Moscow: Metallurgiya; 1981. 116 p. Russian.
16. Vrublevskaya ON, Vorobyova TN, Galuza MG, Shikun MA, Kudaka AA, Venhlinkskaya EE. Chapter 4. Synthesis of powders and coatings of tin and its alloys with a controlled composition and structure by cementation from solutions. *Advances in Chemistry Research*. 2019;52:133–239.
17. Ammar IA, Darwish S, Khalil MW, El-Taher S. Anodic Oxide Film Formation on Tin. *Corrosion*. 1990;46(3):197–202. DOI: 10.5006/1.3585091.
18. Rotinyan AL, Tikhonov KI, Shoshina IA. *Teoreticheskaya elektrokimiya* [Theoretical electrochemistry]. Rotinyan AL, editor. Leningrad: Khimiya; 1981. 424 p. Russian.

Статья поступила в редколлегию 24.07.2019.
Received by editorial board 24.07.2019.

УДК 621.793.3

СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ – ФОСФОР – МЕДЬ

Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ¹⁾, С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ¹⁾, В. С. ШЕНДЮКОВ¹⁾

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

Функциональное покрытие никель–фосфор–медь получено методом химического осаждения на деформируемые сплавы алюминия из малонатно-глицинатного раствора никелирования. С использованием методов рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов изучен химический и фазовый состав покрытий. Методом сканирующей калориметрии определены термостимулируемые фазовые переходы синтезируемого покрытия никель–фосфор–медь. Показано, что отжиг покрытия при 250 и 400 °С приводит к изменению его структуры – переходу из аморфного состояния в аморфно-кристаллическое при 250 °С и кристаллическое с образованием фаз Ni и Ni₃P_{1–6} при 400 °С. Изменение структурного состояния покрытия никель–фосфор–медь влечет улучшение его физико-механических свойств: повышение микротвердости в 1,6–1,7 раза и износостойкости в 3–4 раза. Отжиг при 400 °С ухудшает коррозионную стойкость покрытия в среде 3,5 % раствора хлорида натрия. Наиболее оптимальным с точки зрения физико-механических и защитно-коррозионных свойств покрытий никель–фосфор–медь является отжиг при 250 °С.

Ключевые слова: покрытие никель–фосфор–медь; состав; структура; отжиг; защитно-коррозионные свойства; микротвердость; износостойкость.

Благодарность. Авторы признательны кандидату химических наук, доценту А. С. Ляхову за осуществление уникальной возможности записи рентгенограмм при повышенных температурах.

COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTROLESS DEPOSITED NICKEL – PHOSPHORUS – COPPER COATINGS

L. S. TSYBUL'SKAYA^a, S. S. PEREVOZNIKOV^a, V. S. SHENDYUKOV^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: S. S. Perevoznikov (perevoznikovs@yandex.ru)

The nickel–phosphorus–copper functional coating was deposited on aluminum alloys substrate by chemical deposition method from malonate-glycinate nickel plating solution. The chemical and phase coatings composition was studied

Образец цитирования:

Цыбульская ЛС, Перевозников СС, Шендюков ВС. Состав, структура и свойства химически осажденных покрытий никель–фосфор–медь. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019;2:62–68.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-62-68>

For citation:

Tsybul'skaya LS, Perevoznikov SS, Shendyukov VS. Composition, structure and properties of electroless deposited nickel–phosphorus–copper coatings. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;2:62–68. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-62-68>

Авторы:

Людмила Сергеевна Цыбульская – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Сергей Сергеевич Перевозников – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Владислав Сергеевич Шендюков – младший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Authors:

Ludmila S. Tsybul'skaya, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

tsybul@bsu.by

Sergey S. Perevoznikov, researcher at the laboratory of thin films chemistry.

perevoznikovs@yandex.ru

Vladislav S. Shendyukov, junior researcher at the laboratory of thin films chemistry.

schendi@mail.ru

by X-ray fluorescence and X-ray phase analyze. Thermally stimulated phase transitions in deposited Ni–P–Cu coating were detected by differential scanning calorimetry method. The annealing at 250 and 400 °C was shown to lead to the changes in coating structure involving the transition from amorphous to amorphous-crystalline at 250 °C and to crystalline at 400 °C with Ni and $\text{Ni}_3\text{P}_{1-8}$ phases forming. Changes in the structure of Ni–P coating results in the increase of microhardness by 1.6–1.7 times and wear resistance by 3–4 times. Annealing at 400 °C led to decreasing of corrosion stability of the coatings in 3.5 % sodium chloride solution. The optimum physical, mechanical and protective properties has the attained in the case of Ni–P–Cu coating annealed at 250 °C.

Keywords: nickel–phosphorus–copper coating; composition; structure; annealing; corrosion protection properties; microhardness; wear resistance.

Acknowledgements. The authors are grateful to A. S. Lyakhov, PhD (chemistry), docent, for performed unique XRD measurements at high temperatures.

Введение

Процесс автокаталитического восстановления никеля гипофосфитом (химическое никелирование) востребован для защиты от коррозии сложнопрофилированных деталей из деформируемых сплавов алюминия в производстве изделий авиа- и аэрокосмической техники. Получаемые этим методом покрытия обладают рядом достоинств: высокой равномерностью распределения покрытия в труднодоступных местах (глухие отверстия, глубокие резьбовые соединения), повышенной износостойкостью и коррозионной стойкостью [1–4]. Однако широкое применение химического никелирования, по сравнению с электрохимическим процессом осаждения никеля, сдерживается из-за многих нерешенных проблем: невысокой плотности загрузки ($1\text{--}2\text{ дм}^2/\text{л}$), недостаточной стабильности используемых растворов никелирования, высокой температуры проведения процесса ($90\text{--}95\text{ °C}$), потери раствором каталитической активности при хранении и эксплуатации, что требует его частой замены на свежеприготовленный. Это, в свою очередь, приводит к непроизводительному расходу химикатов и дополнительной нагрузке на очистные сооружения. Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных химическому никелированию [1–6], проблема нанесения покрытия никель–фосфор с высокой адгезионной прочностью на деформируемые сплавы алюминия остается пока не решенной. Для улучшения прочности сцепления покрытия с алюминием осуществляют термическую обработку (отжиг) образцов в течение часа при 290 °C . Однако исследования влияния температуры отжига на состав и структуру покрытий, а также на их свойства носят фрагментарный характер.

Цель работы – изучение состава, структуры, физико-механических и защитно-коррозионных свойств покрытий никель–фосфор–медь до и после их термической обработки.

Методика эксперимента

Покрытие никель–фосфор–медь наносили на пластины из сплавов алюминия из раствора состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 33,7; малоновая кислота – 18,7; глицин – 10; $\text{NaNH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 38,9; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,4; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – 0,003 (рН 6,00) – при температуре 85 °C , непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки, плотности загрузки $1\text{ дм}^2/\text{л}$ и времени осаждения 1 ч. Структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом при повышенных температурах. Съемку рентгенограмм проводили с помощью дифрактометра Empyrean (*PANalytical*, Нидерланды) по точкам с шагом $0,01^\circ$ в CuK_α -излучении. Химический состав покрытия определяли с использованием рентгенофлуоресцентного спектрофотометра Epsilon 1. Термостимулируемые превращения покрытий изучали с помощью термоанализатора STA 449 UPITER (*Netzsch*, Германия). Нагрев образцов осуществляли в атмосфере азота со скоростью $10\text{ град}/\text{мин}$ до 500 °C . Для записи поляризационных кривых применяли потенциостат-гальваностат ПИ-50-Pro (ООО «Элинс», Россия) и соответствующее программное обеспечение. Исследование проводили в стеклянной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновую проволоку. Площадь поверхности рабочего электрода 1 см^2 . Исследуемую область образца ограничивали водонерастворимым лаком. В качестве коррозионной среды выбран 3,5 % раствор NaCl. Скорость развертки потенциала $1\text{ мВ}/\text{с}$. Толщина покрытия для изучения физико-механических и антикоррозионных свойств не менее 20 мкм . Измерение микротвердости осуществляли по методу Виккерса на микротвердомере Durascan 20 (*EMCO-TEST PrüfmaSchinen GmbH*, Австрия) при нагрузке на индентор 25 г. Триботехнические испытания в режиме трения без смазочного материала выполняли на автоматизированном трибометре АТВП (*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси*, Беларусь). Величину износа образцов измеряли весовым методом с использованием аналитических весов ВЛР-200М (*Госметр*, Россия). Погрешность измерения массы образца $0,05\text{ мг}$.

Триботехнические испытания проводили до достижения 10 000 циклов с промежуточными взвешиваниями после 1000–5000 циклов. Путь трения за один цикл испытаний составлял 0,06 м.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Малонатно-глицинатный раствор никелирования был выбран в качестве объекта исследования в связи с тем, что он обеспечивает высокую скорость осаждения покрытия никель–фосфор–медь при достаточно низкой температуре (85 °C), не критичен к плотности загрузки (от 1 до 5 дм²/л), стабилен при хранении и эксплуатации [5]. Осаждаемое покрытие имеет декоративный внешний вид: плотное, равномерное, полублестящее. Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, покрытие содержит $(7,3 \pm 0,1)$ вес. % фосфора, $(0,8 \pm 0,1)$ вес. % меди, остальное – никель.

Влияние температуры на фазовые переходы, происходящие в покрытии никель–фосфор–медь, иллюстрируют кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 1). Наблюдается два экзотермических пика: при температуре 241,8 и 383,4 °C, которые связаны с фазовыми переходами, о чем свидетельствуют представленные в табл. 1 и на рис. 2 результаты рентгенофазового анализа. Свежеосажденное покрытие имеет аморфную структуру в силу наличия на рентгеновской дифрактограмме широкого гало-максимума рассеянного излучения в интервале углов $2\theta = 40\text{--}50^\circ$ (см. рис. 2, а). Регистрация на рентгеновских дифрактограммах рефлексов от алюминиевой подложки связана с тем, что эффективная глубина слоя, рассеивающего рентгеновские лучи, превышает толщину осажденного покрытия. Микротвердость последнего составляет 4300 МПа, интенсивность массового изнашивания $I_q = 53$ мкг/м (см. табл. 1).

Термическая обработка покрытия при 250 °C приводит к его частичной кристаллизации: на дифрактограмме, наряду с аморфной составляющей, регистрируются рефлексы 111 и 222 от Ni (см. рис. 2, б). Параметр кристаллической решетки никелевой фазы в покрытии $a = 3,547$ Å, что существенно превышает значение параметра ГЦК никеля ($a = 3,524$ Å). Указанный факт может быть связан с образованием метастабильного твердого раствора фосфора в никеле внедренно-замещенного типа [7]. Дополнительный вклад в увеличение параметра a может вносить термическое расширение кристаллической решетки при нагреве. Величина физического уширения составляет $\beta_{111} = 23,4 \cdot 10^{-3}$ рад (см. табл. 1), микротвердость покрытия после отжига при 250 °C увеличивается до 670 HV 0,025, а интенсивность массового изнашивания уменьшается до 17 мкм/м.

Отжиг при 400 °C приводит к распаду метастабильного твердого раствора с формированием фазы фосфида никеля Ni₃P и кристаллизации фазы Ni с $a = 3,550$ Å (см. рис. 2, в). После охлаждения покрытия до комнатной температуры не происходит изменения его фазового состояния, однако параметр решетки уменьшается до 3,537 Å вследствие отсутствия фактора термического расширения, но остается выше табличного значения параметра решетки никеля (3,524 Å). Данный факт нельзя объяснить присутствием фосфора в решетке никеля, так как он участвует в образовании фазы Ni₃P. Об этом же свидетельствует и низкое значение физического уширения ($\beta_{111} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ рад), нехарактерное для твердого раствора фосфора в никеле. По-видимому, увеличение параметра решетки связано с присутствием в ней атомов меди. Фаза фосфида никеля с тетрагональной решеткой характеризуется полным набором характерных рефлексов на дифрактограмме (см. рис. 2, в), однако все рефлексы фазы Ni₃P несколько

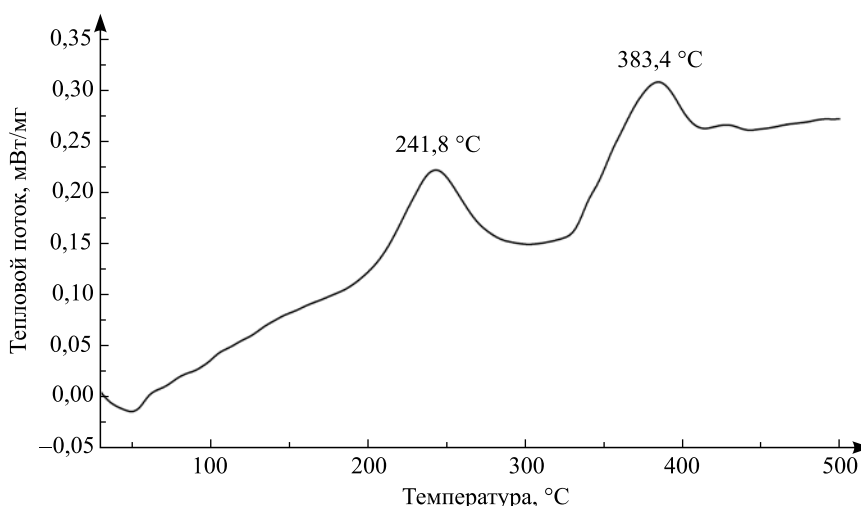


Рис. 1. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии для покрытия Ni–P

Fig. 1. DSC curve of the Ni–P coating

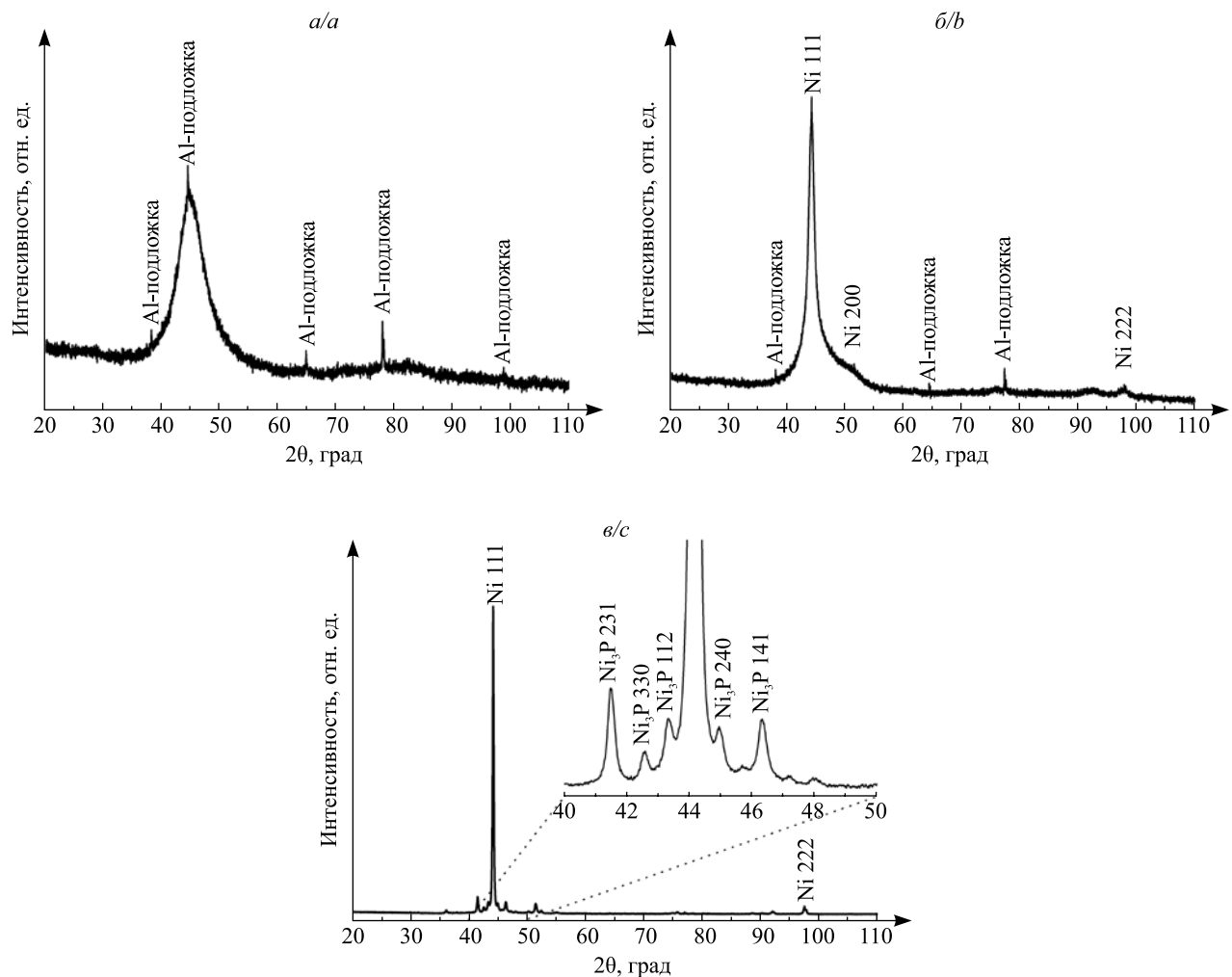


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы от свежесозданного покрытия Ni–P (а) и покрытий, нагретых до 250 °С (б), 400 °С (в)

Fig. 2. XRD of as-deposited Ni–P coating (a) and Ni–P coatings that were heated at 250 °C (b), 400 °C (c)

сдвинуты в область меньших углов (на $2\theta = 0,3\text{--}0,5^\circ$) по сравнению с литературными данными. Причиной возрастания параметра решетки фазы Ni_3P может служить отклонение ее от стехиометрического состава в сторону снижения содержания фосфора. Поэтому новая фаза с некоторым дефицитом фосфора обозначена как $\text{Ni}_3\text{P}_{1-\delta}$. Отжиг покрытия при 400 °С приводит к росту его микротвердости до 740 HV 0,025 и уменьшению весового износа до 13 мкг/м (см. табл. 1).

Таблица 1

Значения параметра a кристаллической решетки, физического уширения β_{111} рентгеновской дифракционной линии 111, микротвердости HV и весового износа I_q покрытия Ni–P–Cu до и после отжига при различных температурах

Table 1

Values of the crystal lattice parameter a , physical broadening β_{111} of X-ray diffraction line 111, microhardness HV and wear I_q of Ni–P–Cu coatings before and after annealing at different temperatures

Температура отжига, °С	Температура записи рентгенограммы, °С	Структура	a , Å	$\beta_{111} \cdot 10^3$, рад	HV 0,025	I_q , мкг/м
—	25	Аморфная	—	—	430	53
250	250	Аморфно-кристаллическая фаза Ni	3,547	23,4	670	17
400	400	Кристаллические фазы Ni и $\text{Ni}_3\text{P}_{1-\delta}$	3,550	3,0	740	13
400	25		3,537		740	13

Одним из методов оценки коррозионной стойкости покрытий является изучение их поляризационных характеристик в 3,5 % растворе хлорида натрия в анодной и катодной областях относительно стационарного потенциала. На рис. 3 представлены анодные и катодные поляризационные кривые для исходного образца и для образцов, отожженных в течение часа на воздухе при температуре 250 и 400 °С. Из рис. 3 видно, что ход поляризационных кривых для исходного и отожженного при температуре 250 °С образцов практически одинаков в катодной и анодной областях. Коррозионный (стационарный) потенциал для вышеуказанных образцов равен –420 мВ, для образца, отожженного при 400 °С, он сдвигается в отрицательную область потенциалов и составляет –680 мВ, что свидетельствует о меньшей коррозионной стойкости данного покрытия в хлоридсодержащей среде (табл. 2). При развертке потенциала в катодную область относительно потенциала разомкнутой цепи можно выделить три участка. На первом участке имеет место экспоненциальный рост катодного тока, обусловленный реакцией восстановления растворенного в 3,5 % растворе NaCl кислорода, которая протекает в кинетически-лимитированном режиме. На втором участке наблюдается площадка тока, обусловленная переходом реакции восстановления кислорода в диффузионно-лимитированный режим. На третьем участке экспоненциальный рост тока обусловлен началом реакции катодного восстановления водорода. Существенных отличий, помимо сдвига катодной поляризационной кривой в отрицательную область потенциалов для образца, прогретого при 400 °С, больше не зафиксировано.

При развертке потенциала от потенциала разомкнутой цепи в анодную область также можно выделить три участка. При малых смещениях анодный ток растет, что связано с реакцией окисления покрытия никель–фосфор–медь, протекающей в кинетически-лимитированном режиме. Затем наблюдается площадка тока, обусловленная частичным экранированием поверхности электрода образующимися труднорастворимыми соединениями никеля и меди. При больших отклонениях происходит активное растворение покрытия. Для исходного образца и образца, отожженного при 250 °С (рис. 3, кривые 1 и 2), площадка тока находится в диапазоне плотностей тока 0,06–0,22 мА/см². Малые плотности тока указывают на образование пассивной пленки, которая защищает синтезированное покрытие от коррозионного разрушения до наступления области активного растворения.

Согласно данным рентгенофазового анализа, рассмотренные покрытия являются гомогенными и представлены либо аморфной, либо аморфно-кристаллической фазами никеля (см. табл. 1). Для образца, отожженного при 400 °С (см. рис. 3, кривая 3), диапазон плотностей тока протекания коррозионного процесса на площадке тока на порядок выше и составляет 0,75–2,3 мА/см² (см. табл. 2). Это указывает на формирование более рыхлой пленки, которая гораздо хуже защищает покрытие от коррозионного разрушения. Согласно данным рентгенофазового анализа, указанное покрытие является гетерогенным и представлено двумя кристаллическими фазами: никелем и фосфидом никеля (см. табл. 1).

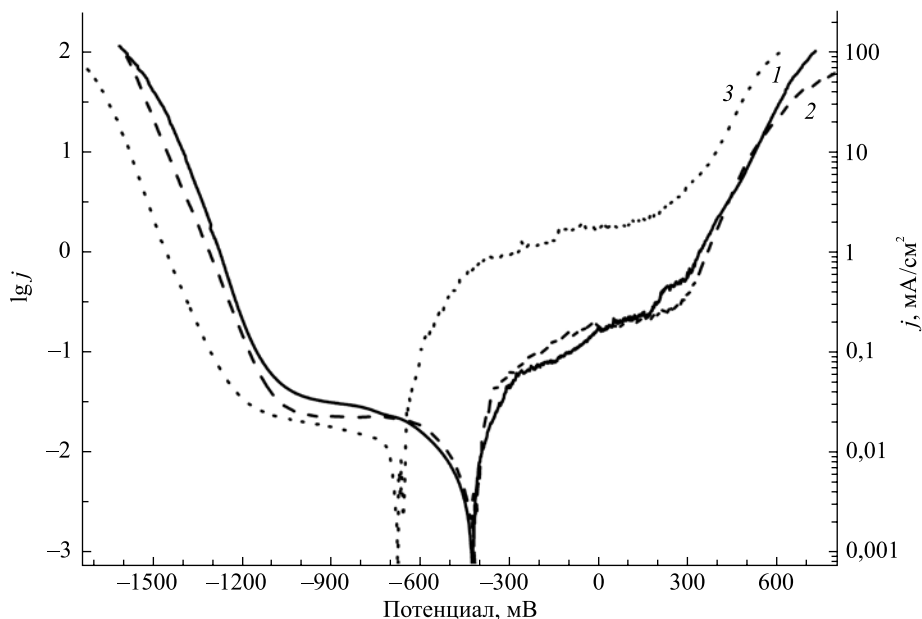


Рис. 3. Анодные и катодные поляризационные кривые, записанные для покрытий Ni–P до отжига (1) и покрытий, отожженных при 250 °С (2) и 400 °С (3)

Fig. 3. Anodic and cathodic polarization curves obtained for as-deposited (1) Ni–P coating and annealed Ni–P coatings at 250 °С (2) and 400 °С (3)

В области активного анодного растворения покрытий наблюдаемый экспоненциальный рост тока описывается уравнением Тафеля. Рассчитанные тафелевские наклоны прямолинейных участков несколько различаются и составляют 178; 138 и 190 мВ (в расчете на декаду) для исходного и прогретых при 250 и 400 °С образцов соответственно (см. табл. 2). Большая коррозионная активность образца, прогретого при 250 °С, может быть связана с тем, что фаза твердого раствора фосфора в никеле в хлоридсодержащих составах растворяется эффективнее фаз аморфного никеля (исходное покрытие) и чистого никеля, образующегося в образце, отожженном при 400 °С [8].

Таблица 2

Значения коррозионного потенциала, анодной плотности тока
в области пассивации и тафелевский наклон
анодного растворения покрытия

Table 2

Values of corrosion potential, anodic current density
in passivation region and Tafel slope of anodic dissolution of coatings

Температура отжига, °С	Коррозионный потенциал покрытия, мВ	Анодная плотность тока в области пассивации покрытия, мА/см ²	Тафелевский наклон анодного растворения покрытия, милливольт на декаду
—	–420	0,06–0,22	178
250	–420	0,06–0,22	138
400	–680	0,75–2,3	190

Заключение

Результаты проведенного исследования показывают, что отжиг покрытия никель–фосфор–медь приводит к изменению его структуры: переходу из аморфного состояния в аморфно-кристаллическое при 250 °С и кристаллическое с образованием фаз Ni и Ni₃P_{1–8} при 400 °С. Изменение структурного состояния покрытия никель–фосфор–медь улучшает его физико-механические свойства: повышает микротвердость в 1,6–1,7 раза и износостойкость в 3–4 раза. Оптимальным является отжиг покрытия никель–фосфор–медь при 250 °С с точки зрения его физико-механических и защитно-коррозионных свойств, так как отжиг при 400 °С влечет ухудшение коррозионной стойкости покрытия.

Библиографические ссылки

1. Ногин МИ, Карелин АВ, Скопинцев ВД. Совершенствование процесса химического никелирования В: *Труды ЦНИИТМАШ*. Москва: Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения; 1991. с. 121–130.
2. Скопинцев ВД, Моргунов АВ, Винокуров ЕГ, Невмятулина ХА. Повышение производительности процесса химического никелирования. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2016;24(3):26–31.
3. Mallory GO, Hajdu JB. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. Norwich, New York: American Electroplaters and Surface Finishing Society; 1996.
4. Сухотин АМ, редактор. *Справочник по электрохимии*. Ленинград: Химия; 1981. 488 с.
5. Винокуров ЕГ, Моргунов АВ, Скопинцев ВД. Оптимизация состава химических никель–фосфорных покрытий, легированных медью. *Неорганические материалы*. 2015;51(8):859–863. DOI: 10.7868/S0002337X15070192.
6. Винокуров ЕГ, Жигунов ФН, Моргунов АВ, Скопинцев ВД. Осаждение химических покрытий никель–фосфор и никель–фосфор–медь из глицинатных растворов. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2015;23(3):40–46.
7. Перевозников СС, Цыбульская ЛС, Гаевская ТВ. Исследование структуры и свойств электрохимически осажденных покрытий на основе никеля, фосфора и серы. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2016;3:21–28.
8. Перевозников СС, Цыбульская ЛС, Позняк СК. Защитная способность химически и электрохимически осажденных покрытий никель–фосфор в хлоридсодержащей среде. *Свиридовские чтения*. 2015;11:105–112.

References

1. Nogin MI, Karelin AV, Skopintsev VD. Improving the process of electroless nickel plating. In: *Trudy TsNIITMAsh*. Moscow: Tsentral'nyi nauchno-issledovatel'skii institut tekhnologii mashinostroeniya; 1991. p. 121–130. Russian.
2. Skopintsev VD, Morgunov AV, Vinokurov EG, Nevmyatullina KhA. How to Increase the Productivity of Electroless Nickel Plating Process. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2016;24(3):26–31. Russian.

3. Mallory GO, Hajdu JB. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. Norwich, New York: American Electroplaters and Surface Finishing Society; 1996.
4. Sukhotin AM, editor. *Spravochnik po elektrokhimii* [Handbook of Electrochemistry]. Leningrad: Khimiya; 1981. 488 p. Russian.
5. Vinokurov EG, Morgunov AV, Scopintsev VD. Optimization of the composition of chemical nickel-phosphorus coatings alloyed with copper. *Neorganicheskie materialy*. 2015;51(8):859–863. Russian. DOI: 10.7868/S0002337X15070192.
6. Vinokurov EG, Zhigunov FN, Morgunov AV, Skopintsev VD. Effect of Temperature on the Kinetics of Electroless Nickel Plating from Glycinate Solutions. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2015;23(3):40–46. Russian.
7. Perevoznikov SS, Tsybul'skaya LS, Gaevskaya TV. The Study of Structure and Properties of Electrodeposited Coatings on the Base of Nickel, Phosphorus and Sulfur. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2016;3:21–28. Russian.
8. Perevoznikov SS, Tsybul'skaya LS, Poznyak SK. Protective ability of electroless and electrodeposited nickel–phosphorus coatings in saline media. *Sviridovskie chteniya*. 2015;11:105–112. Russian.

Статья поступила в редколлегию 24.07.2019.
Received by editorial board 24.07.2019.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА
МЕДЬ – ОЛОВО ИЗ ГЛИКОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВТ. Н. ВОРОБЬЕВА^{1), 2)}, М. Г. ГАЛУЗА²⁾, О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ^{1), 2)},
О. В. ПОНЯТОВСКИЙ²⁾, Е. А. ВЕРЕТЕННИКОВА²⁾¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Разработаны стабильные этиленгликолевые и пропиленгликолевые электролиты, содержащие $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и трилон Б. Это обеспечивает электроосаждение сплава Cu–Sn с содержанием олова, варьируемым в пределах 34–52 и 51–91 ат. % для этиленгликолевых и пропиленгликолевых электролитов соответственно. Найдено, что в состав покрытий входят фазы интерметаллических соединений Cu_6Sn_5 и $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, а также металлического олова при его наиболее высоком содержании в сплаве. Определено, что содержание олова можно задавать в указанных пределах простым путем изменения плотности тока и концентрации соединений олова и меди в гликолях. Установлены влияние состава электролита, условий осаждения, природы подложки на скорость осаждения покрытий (в пределах $0,9\text{--}2,9 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$); суммарный выход металлов по току (40–95 %); соотношение металлов в сплаве (от 34 до 91 ат. % Sn); его фазовый состав и микроструктуру. Найдены условия осаждения сплава Cu–Sn состава, близкого к эвтектическому.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; сплав; медь; олово; эвтектика; гликолевый электролит; элементный и фазовый состав; микроструктура.

Образец цитирования:

Воробьева ТН, Галуза МГ, Врублевская ОН, Понятовский ОВ, Веретенникова ЕА. Электрохимическое осаждение сплава медь–олово из гликолевых электролитов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:69–78.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-69-78>

For citation:

Vorobyova TN, Haluza MG, Vrublevskaya ON, Paniatouski AV, Veretennikova EA. Electrodeposition of copper–tin alloys from glycol electrolytes. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:69–78. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-69-78>

Авторы:

Татьяна Николаевна Воробьева – доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок¹⁾, профессор кафедры неорганической химии химического факультета²⁾.

Мария Геннадьевна Галуза – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Т. Н. Воробьева.

Ольга Николаевна Врублевская – кандидат химических наук, доцент; ученый секретарь¹⁾, доцент кафедры неорганической химии химического факультета²⁾.

Олег Витальевич Понятовский – студент химического факультета.

Елена Александровна Веретенникова – студентка химического факультета.

Authors:

Tatsiana N. Vorobyova, doctor of science (chemistry), full professor; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry^a, professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry^b.

vorobyovath@gmail.com

Maryia G. Haluza, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

mashandra.by@mail.ru

Olga N. Vrublevskaya, PhD (chemistry), docent; academic secretary^a, associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry^b.

fhpprogram@gmail.com

Aleh V. Paniatouski, student at the faculty of chemistry.

oleg.ponyatovskiy.96@mail.ru

Elena A. Veretennikova, student at the faculty of chemistry.

ELECTRODEPOSITION OF COPPER – TIN ALLOYS FROM GLYCOL ELECTROLYTES

T. N. VOROBYOVA^{a, b}, M. G. HALUZA^b, O. N. VRUBLEVSKAYA^{a, b},
A. V. PANIATOUSKI^b, E. A. VERETENNIKOVA^b

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: M. G. Haluza (mashandra.by@mail.ru)

Stable ethylene glycol (EG) and propylene glycol (PG) electrolytes containing $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and Trilon B have been developed, which provide electrodeposition of Cu–Sn alloy with tin content varying from 34 to 52 at. % in case of EG and from 51 to 91 at. % in case of PG electrolytes. It is found that the coatings contain phases of Cu_6Sn_5 and $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ intermetallic compounds, and metallic tin is also present in case of its highest content in the alloy. It is revealed that tin content can be simply varied by the change of current density or concentrations of tin and copper compounds in glycols. The effect of electrolyte composition, deposition conditions, a nature of a substrate on the coatings deposition rate (in the limits of $0.9\text{--}2.9 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$), total metal current efficiency (from 40 to 95 %), the ratio of metals in the alloy (from 34 to 91 at. %), its phase composition and microstructure is determined. The conditions for the deposition of Cu–Sn alloy close to the eutectic composition have been found.

Keywords: electrochemical deposition; alloy; copper; tin; eutectic; glycol electrolyte; elemental and phase composition; microstructure.

Введение

Покрытия сплавом Cu–Sn (оловянистая бронза) нашли широкое применение в разных отраслях промышленности. При содержании олова 20 ат. % и менее покрытия выполняют функции защиты от коррозии медных труб, изделий из стали и чугуна (арматура, металлокорд, краны, вентили), а также обеспечивают повышение антифрикционных свойств подшипников, двигателей, насосов и других изделий, подвергающихся трению в процессе эксплуатации. У покрытий с содержанием олова 40 ат. % и более выраженный декоративный вид и повышенная коррозионная устойчивость; они используются как защитно-декоративные в производстве различных приборов, фурнитуры и украшений. Особый интерес представляют покрытия с содержанием олова 97 ат. % и более благодаря их способности к пайке. Они хорошо смачиваются припоями, не склонны к образованию усов и нитей, характерных для индивидуального олова, а при достаточной толщине сами способны выполнять функцию припоя в процессах сборки самых различных изделий. В качестве примеров такого использования можно привести соединение в единую герметичную систему медных труб, транспортирующих газ, воду, продукты нефтепереработки, охлаждающие жидкости, или же сборку печатных плат и других изделий электронной техники [1–8].

Покрытия из сплавов чаще всего получают металлургическими методами (плавкой), реже – вакуумным или плазменным напылением, а также химическим и электрохимическим осаждением из растворов [5]. Более простыми, материал- и энергосберегающими и хорошо воспроизводимыми являются процессы электрохимического осаждения металлов. Однако этим методом сложно получить сплавы с заданным химическим и фазовым составом, плотной мелкозернистой структурой. Стандартные электродные потенциалы для меди и олова различаются весьма существенно: $E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}^0) = 0,52 \text{ В}$, $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,34 \text{ В}$, $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0) = -0,136 \text{ В}$, $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^0) = 0,01 \text{ В}$ [1; 2], поэтому для управления соотношением металлов при получении сплавов Cu–Sn требуется соблюдение условия сближения значений электродных потенциалов. Выполнения этого условия достигают варьированием соотношений концентраций исходных солей металлов в растворе, а главное – введением в раствор лигандов, обеспечивающих образование комплексов металлов, характеризующихся различной устойчивостью.

Наиболее надежными электролитами для получения покрытий сплава Cu–Sn до сих пор являются цианидные, однако они токсичны. Также известны сульфатные, пирофосфатные и другие водные электролиты, которые, как правило, нестабильны, качество их покрытий хуже, а скорость роста меньше. Электрохимическое осаждение в водных растворах может сопровождаться побочными реакциями выделения водорода и окислительно-восстановительными превращениями в объеме электролита. Особенно сложно поддерживать электролиты в стабильном состоянии из-за процессов гидролиза, характерных для соединений олова(II) и олова(IV). Предотвратить эти процессы удастся, лишь применяя сильнощелочные или сильнокислые водные растворы. Для придания покрытиям требуемых свойств

в электролиты вводят различные добавки, в результате чего приходится прибегать к многокомпонентным растворам [9–13]. Водные электролиты бронзирования обеспечивают образование сплавов в довольно узком диапазоне соотношения металлов, что означает необходимость подбора состава электролита и условий электроосаждения для получения сплава с заданным элементным и фазовым составом.

Часть проблем, связанных с использованием водных электролитов, решается путем их замены на неводные, в которых растворителями могут быть двух- и трехатомные спирты, ионные жидкости либо смеси ионных жидкостей со спиртами или мочевиной. Так, известны составы растворов для электроосаждения сплава Cu–Sn, в которых растворителем являются смеси холинхлорида с этанолом, мочевиной или этиленгликолем [7; 14; 15]. Более простыми и экономичными представляются гликолевые электролиты (на основе этилен- и пропиленгликоля), однако исследовательские работы по получению сплава Cu–Sn из указанных электролитов не проводились и данных по образованию покрытий на основе оловянистой бронзы из гликолевых электролитов в литературе не встречается.

Цель данного исследования – разработка этиленгликолевых (ЭГ) и пропиленгликолевых (ПГ) электролитов осаждения сплава Cu–Sn с контролируемым в широких пределах содержанием олова, а также определение влияния ряда факторов (состав раствора, плотность тока, природа подложки) на скорость осаждения покрытий, выход металлов по току, состав и микроструктуру сплава.

Материалы и методы

Для электрохимического осаждения сплава Cu–Sn использовали растворы, приведенные в табл. 1. Оба металла вводили в ЭГ- или ПГ-электролиты в составе соединений, в которых олово и медь находятся в высших степенях окисления, что позволило предотвратить окислительно-восстановительные реакции между растворенными веществами. Хлориды металлов были выбраны из-за хорошей растворимости в гликолях, что обеспечило как возможность варьирования концентрации ионов металлов, так и приемлемые для практического использования скорости осаждения покрытий. Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, или трилон Б) потребовалась для связывания ионов меди в прочный трилонатный комплекс, что нужно для сближения электродных потенциалов олова и меди и создания термодинамически благоприятных условий совместного восстановления Sn(IV) и Cu(II). Учитывая наличие в электролите небольшого количества воды (менее 2 мас. %), вводимой в гликоль в составе кристаллогидратов солей металлов, растворы для предотвращения гидролиза подкисляли каплями концентрированной соляной кислоты до pH 3 (тест универсальной индикаторной бумагой). Отметим, что из полностью осушенных гликолевых электролитов электроосаждения не происходило. Составы растворов ранее были неизвестны и подобраны путем поисковой работы. Концентрация хлорида меди(II) в случае ПГ-электролитов, по сравнению с ЭГ-растворами, была уменьшена в целях получения покрытий, обогащенных оловом.

Предварительное исследование показало, что при увеличении концентрации соединений металлов в электролите выше указанной в табл. 1 резко ухудшается качество покрытий: они становятся неравномерными по окраске, рыхлыми, ухудшается адгезия к подложке. Те же эффекты наблюдали при повышении температуры электролитов и их перемешивании в процессе электролиза. Борную кислоту вводили в качестве добавки, способствующей ускоренному электроосаждению олова из гликолевых электролитов [16]. При увеличении плотности тока i до $5 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ и более наблюдали образование дендритов и небольшое газовыделение вследствие восстановления водорода из остаточной воды. Покрытия наилучшего качества осаждались при плотности тока в диапазоне $1\text{--}2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$.

Таблица 1

Составы электролитов для осаждения сплава Cu–Sn

Table 1

Compositions of electrolytes for Cu–Sn alloys deposition

Компонент	Номер электролита					
	1 ЭГ	2 ЭГ	3 ПГ	4 ПГ	5 ПГ	6 ПГ
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, моль $\cdot \text{дм}^{-3}$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,25	0,25
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, моль $\cdot \text{дм}^{-3}$	0,04	0,07	0,04	0,01	0,05	0,05
$\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, моль $\cdot \text{дм}^{-3}$	0,09	0,09	0,09	0,09	0,12	0,12
H_3BO_3 , моль $\cdot \text{дм}^{-3}$	–	–	–	–	0,30	–

Осаждение проводили при 20 °С и длительности процесса 5–60 мин. Для электроосаждения сплава Cu–Sn использовали медные (99,9 % Cu) или платиновые (99,9 % Pt) аноды. Оловянные аноды неприемлемы из-за контактного осаждения на них меди из электролита. Следует отметить, что при длительном использовании электролитов на анодах образуется белесый налет хлорида меди(II), нерастворимый в кислотах, но легко удаляемый механическим путем.

В процессе эксплуатации видимых изменений, таких как выпадение осадка, помутнение или изменение цвета раствора, не наблюдали в течение 4 мес. В этот период не менялись также качество покрытий и скорость их осаждения.

Сплав осаждали на медную фольгу (99,9 % Cu) или фольгу с никелевым покрытием. Никелевые покрытия толщиной 6 мкм осаждали на медную фольгу из электролита состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 170, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 35, H_3BO_3 – 33, Na_2SO_4 – 70 – при pH 4,5, температуре 60 °С, плотности тока 15 мА/см² [17] в течение 20 мин. Составы растворов (см. табл. 1) обеспечивали получение равномерных плотных покрытий без усов и дендритов, обладающих хорошей адгезией к подложке.

Массу осаждаемых покрытий определяли гравиметрически с точностью до $5 \cdot 10^{-4}$ г. Их толщину рассчитывали исходя из массы осажденного сплава с учетом доли обоих металлов в сплаве и их плотности, т. е. в приближении, что в состав покрытий входят индивидуальные металлы.

Суммарный выход металлов по току (ВТ) рассчитывали по формуле

$$\text{ВТ} = \frac{m}{Itg_{\text{сн}}}, \quad (1)$$

где m – масса сплава, кг; I – сила тока, А; t – время проведения электролиза, с; $g_{\text{сн}}$ – электрохимический эквивалент сплава, кг/Кл:

$$g_{\text{сн}} = \frac{g_{\text{Cu}}g_{\text{Sn}}}{g_{\text{Cu}}\omega_{\text{Sn}} + g_{\text{Sn}}\omega_{\text{Cu}}}, \quad (2)$$

здесь $g_{\text{Cu}} = 3,29 \cdot 10^{-7}$ и $g_{\text{Sn}} = 3,06 \cdot 10^{-7}$ – электрохимические эквиваленты меди и олова соответственно, кг/Кл; ω_{Sn} , ω_{Cu} – массовые доли компонентов сплава.

Морфологию поверхности покрытий из сплава изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа LEO-1420 (Германия). Элементный состав покрытий, осажденных на никелевую подложку, определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на том же приборе с приставкой Rontec. Для анализа фазового состава покрытий применяли установку рентгенофазового анализа ДРОН-3 (излучение CuK_α , скорость записи 1 град/мин) (Россия). Для расшифровки рентгенограмм использовали картотеку *JSPDS* файлов Международного центра дифракционных данных.

Результаты и их обсуждение

Скорость роста покрытий и суммарный выход металлов по току. Осаждение сплава Cu–Sn легко фиксируется по изменению цвета катода, который варьируется от розовато-бежевого до серебристого в зависимости от соотношения меди и олова в покрытиях. На катоде заметно небольшое газовыделение в результате восстановления водорода из остаточной воды, которое усиливается с ростом плотности тока. Оно более заметно на никелевой подложке по сравнению с медной. Данный факт обусловлен меньшим перенапряжением восстановления водорода на никеле. Судя по изменению массы образцов в процессе электроосаждения сплава, на начальных стадиях осаждения до толщины покрытий менее 1 мкм скорость их роста на медной подложке больше, чем на никелевой. Различие в скорости зависит от плотности тока и составляет около 15 % при $i = 2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, но возрастает до 70 % при $i = 5 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Это можно объяснить уменьшением выхода металлов по току с ростом плотности тока (рис. 1 и 2).

Данные рис. 1 свидетельствуют, что при увеличении плотности тока от 1 до 5 мА · см² скорость осаждения покрытий из электролитов с невысокой концентрацией $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, равной 0,05 моль · дм³, возрастает в пределах 0,9–2,5 мкм · ч^{–1}. Значительно в большей мере зависимость скорости роста покрытий от плотности тока заметна в случае электролита с повышенной до 0,25 моль · дм³ концентрацией $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, когда при увеличении i уже от 1 до 2 мА · см² скорость осаждения покрытий растет от 1,2 до 2,9 мкм · ч^{–1}. Важно, что этот электролит обеспечивает в указанном диапазоне плотности тока высокий выход по току (78–95 %).

Варьирование концентрации соли меди(II) в растворе при постоянном содержании Sn(IV) почти не влияет на скорость осаждения покрытий при оптимальной плотности тока. Замена электролита ЭГ на ПГ приводит к уменьшению скорости осаждения покрытий при оптимальной плотности тока на 30–40 %.

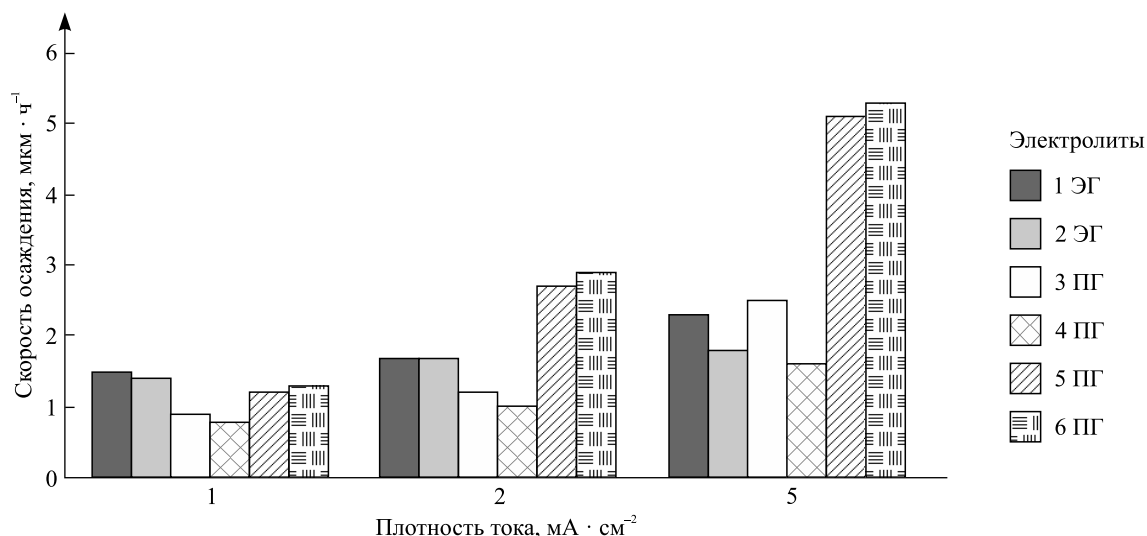


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения покрытий Cu–Sn из ЭГ- и ПГ-электролитов от плотности тока

Fig. 1. Dependence of the rate of Cu–Sn coatings deposition from EG and PG electrolytes on current density

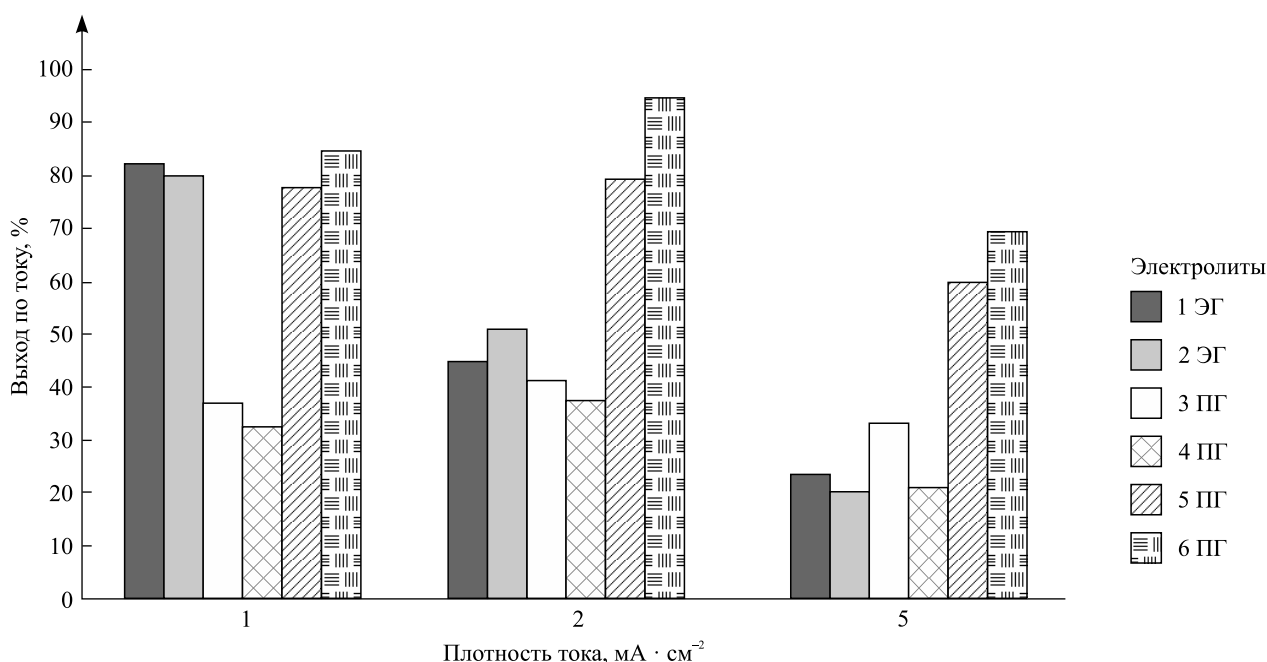


Рис. 2. Зависимость суммарного выхода металлов по току от плотности тока при осаждении покрытий Cu–Sn

Fig. 2. Dependence of summary metal current efficiency on current density at Cu–Sn coatings deposition

Рост содержания соли олова позволяет увеличить скорость осаждения покрытий даже при $i = 2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ вплоть до $2,9 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$. Добавка борной кислоты практически не влияет на скорость осаждения сплава и выход по току. Суммарный выход металлов по току в случае электролитов с невысокой концентрацией $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, равной $0,05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, уменьшается в пределах 40–80 % с ростом плотности тока и заменой электролита ЭГ на ПГ. Повышение содержания соли олова в ПГ-электролите от $0,05$ до $0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ вызывает существенное увеличение выхода металлов по току до 85–95 % (см. рис. 2).

Элементный и фазовый состав покрытий. Из данных табл. 2 следует, что содержание олова в покрытиях, независимо от состава электролита, растет с увеличением плотности тока. Из ЭГ-электролитов (1 ЭГ и 2 ЭГ) удалось при $i = 2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ получать покрытия Cu–Sn, содержащие от 35 до 49 ат. % олова. Доля олова в покрытиях, полученных из ПГ-электролитов (3 ПГ и 4 ПГ) при аналогичных условиях,

в полтора-два раза выше и достигает 85 %, что близко к составу эвтектики. Возможно, это обусловлено диффузионными затруднениями при восстановлении меди(II) в более вязком ПГ-электролите.

Повышение концентрации хлорида меди(II) в электролите от 0,04 до 0,07 моль · дм⁻³ вызывает небольшое (около 10 %) увеличение доли меди в получаемых образцах. Возрастание концентрации соли олова в электролите до 0,25 моль · дм⁻³ обеспечивает получение более равномерных покрытий со стабильно высоким содержанием олова в пределах 85–95 ат. %, а также увеличение выхода сплава по току до ~95 %.

Введение перемешивания электролита в процессе осаждения покрытий не только ухудшает их равномерность, но и приводит к уменьшению скорости их роста, содержания олова в сплаве и выхода металлов по току.

Таблица 2

Элементный состав покрытий Cu–Sn, осажденных на никелевой подложке, в зависимости от состава электролита и плотности тока

Table 2

Elemental composition of Cu–Sn coatings deposited on nickel substrate, depending on the electrolyte composition and current density

Номер электролита	Плотность тока, мА · см ⁻²	Элементный состав, ат. % ± 3	
		Sn	Cu
1 ЭГ	1	45	55
	2	49	51
	5	52	48
2 ЭГ	1	34	66
	2	35	65
	5	42	58
3 ПГ	1	51	49
	2	58	42
	5	60	40
4 ПГ	2	85	15
	5	75	25
5 ПГ	1	85	15
	2	80	20
6 ПГ	1	86	14
	2	88	12
	5	91	9

Согласно результатам рентгенофазового анализа, в состав покрытий входят кристаллические фазы интерметаллических соединений Cu₆Sn₅ и Cu₁₀Sn₃ (рис. 3). У образцов с высоким содержанием олова на рентгенограммах наблюдаются рефлексы кристаллической фазы β-олова. С изменением плотности тока, а также соотношения металлов в сплаве изменяется лишь интенсивность и количество пиков вышеперечисленных фаз.

Микроструктура покрытий. СЭМ-фотографии поверхности тонких покрытий Cu–Sn, осажденных в течение 20 мин на никелевые подложки, приведены на рис. 4, а сведения о размерно-частотных характеристиках зерен и пор в покрытиях представлены в табл. 3. Зерна имеют в основном округлую форму. Зерна более правильной формы формируются при осаждении из ЭГ-электролитов. При осаждении покрытий из ПГ-электролитов наиболее крупные зерна представляют собой агломераты из сросшихся мелких частиц. Учитывая, что толщина покрытий меньше диаметра таких частиц, можно предположить, что крупные частицы разрастаются в плоскости подложки. Плотность упаковки зерен сильно зависит от состава электролита и плотности тока. Как правило, покрытия, осажденные при $i = 5$ мА · см⁻², более рыхлые и пористые, чем полученные при $i = 2$ мА · см⁻². Это заметно по увеличенным значениям размеров пор и их концентрации (см. табл. 3).

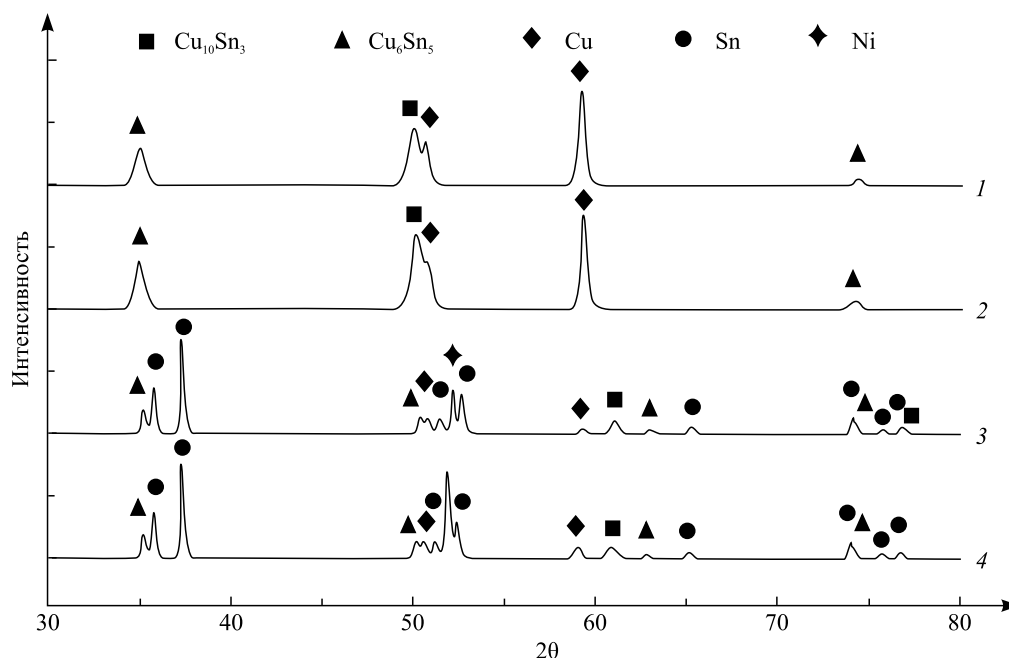


Рис. 3. Рентгенограммы сплавов Cu–Sn:
1 и 2 – электролит 3 ПГ, осаждение 20 мин; 3 и 4 – электролит 5 ПГ, осаждение 60 мин.
Плотность тока, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$: 1 и 3 – 2; 2 – 5; 4 – 1

Fig. 3. XRD patterns of Cu–Sn alloys:
1 and 2 – PG electrolyte No. 3, deposition for 20 min; 3 and 4 – PG electrolyte No. 5, deposition for 60 min.
Current density, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$: 1 and 3 – 2; 2 – 5; 4 – 1

Таблица 3

Характеристики структурных элементов в покрытиях Cu–Sn

Table 3

Characteristics of structural elements in Cu–Sn coatings

Номер электролита (рисунок)	Плотность тока, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Толщина покрытий, мкм	Размер зерен, мкм	Средний размер зерен, мкм	Количество зерен на 100 мкм^2 поверхности	Размер пор, нм	Количество пор на 100 мкм^2 поверхности
1 ЭГ (4, а)	2	0,6	0,2–1,3	0,40	230	70–200	100
1 ЭГ (4, б)	5	0,8	0,4–1,8	0,70	120	80–400	115
2 ЭГ (4, в)	2	0,6	0,2–0,6	0,30	260	70–300	120
2 ЭГ (4, г)	5	0,7	0,1–0,9	0,25	200	80–160	20
3 ПГ (4, д)	2	0,4	0,08–2,0	0,18	300	50–60	30
3 ПГ (4, е)	5	0,8	0,18–1,5	0,50	180	60–160	200
4 ПГ (4, ж)	2	0,4	0,18–0,8	0,30	210	100–450	20
4 ПГ (4, з)	5	0,5	0,18–1,5	0,25	240	70–1000	250
6 ПГ (4, и)	2	0,9	0,18–2,2	0,55	600	40–60	20
6 ПГ (4, к)	5	1,8	0,25–2,5	0,80	350	50–70	30

Все покрытия мелкозернисты. Величина даже наиболее крупных зерен не превышает 1,5–2,5 мкм, а средние размеры зерен находятся в пределах 0,2–0,8 мкм. Покрытия, осажденные из ПГ-электролитов, состоят из более мелких и более плотноупакованных зерен. Так, при замене ЭГ-электролита на ПГ-электролит и неизменной концентрации соединений металлов в электролите средние размеры зерен и размеры наиболее мелких частиц в покрытиях снижаются вдвое. Одновременно с этим почти в три раза уменьшается концентрация и предельные размеры пор.

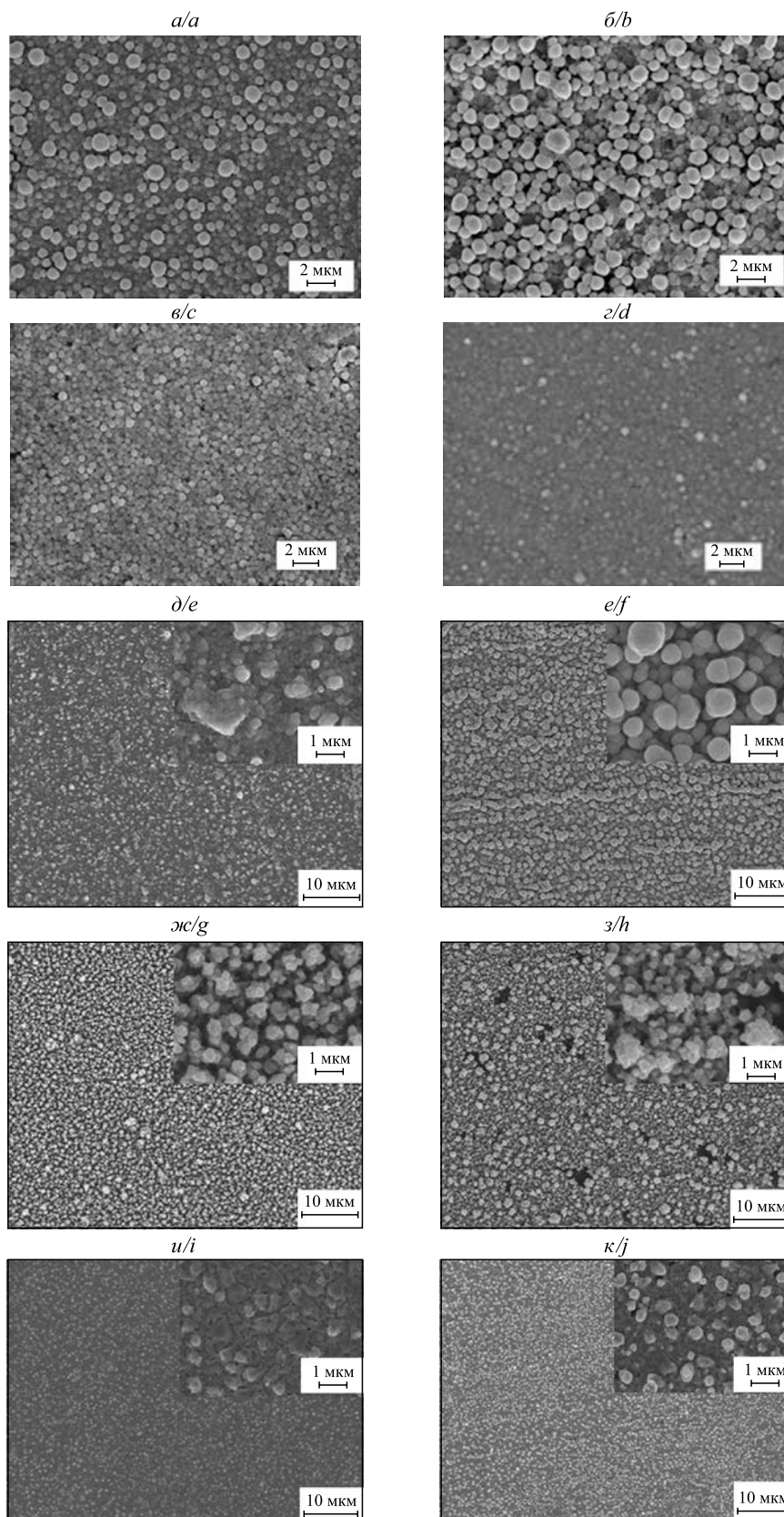


Рис. 4. СЭМ-фотографии поверхности покрытий Cu–Sn.
Плотность тока: *a, в, д, ж, и* – $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; *б, г, е, з, к* – $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.
Электролиты: *a, б* – 1 ЭГ; *в, г* – 2 ЭГ; *д, е* – 3 ПГ; *ж, з* – 4 ПГ; *и, к* – 6 ПГ

Fig. 4. SEM images of Cu–Sn coatings surface.
Current density: *a, c, e, g, i* – $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; *b, d, f, h, j* – $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.
Electrolyte: *a, b* – EG No. 1; *c, d* – EG No. 2; *e, f* – PG No. 3; *g, h* – PG No. 4; *i, j* – PG electrolyte No. 6

Уменьшение соотношения Sn(IV) : Cu(II) в электролите за счет повышения в нем концентрации хлорида меди(II) вызывает снижение доли олова в получаемых покрытиях (см. табл. 2) и обуславливает образование более компактных покрытий с мелкими частицами и пониженной концентрацией пор. Эта закономерность прослеживается при осаждении покрытий как из ЭГ-, так и ПГ-электролитов и особенно ярко проявляется при повышенной плотности тока (см. табл. 3).

Увеличение соотношения Sn(IV) : Cu(II) в электролите за счет повышения концентрации Sn(II) и введения дополнительного количества $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ для связывания ионов меди (сравниваем электролиты 3 ПГ и 5 ПГ, 6 ПГ) приводит к росту доли олова в покрытиях (см. табл. 2) и размеров зерен (см. табл. 3).

Повышение плотности тока от 2 до 5 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ в случае ЭГ- и ПГ-электролитов с небольшой концентрацией соли меди (1 ЭГ, 3 ПГ и 4 ПГ) вызывает увеличение доли олова в покрытиях и получение более крупнозернистых структур, а также рост числа и размеров пор. Факт формирования более рыхлых покрытий объясняется интенсификацией выделения водорода на катоде.

Заключение

Разработаны стабильные электролиты ЭГ и ПГ на основе $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, обеспечивающие электроосаждение сплава Cu–Sn с содержанием олова, варьруемым в пределах 35–52 ат. % (ЭГ-электролит) и 51–91 ат. % (ПГ-электролит), путем изменения плотности тока и концентрации соединений олова и меди в гликолях.

Показано, что скорость роста покрытий из сплава Cu–Sn составляет 0,9–2,9 $\text{mkm} \cdot \text{ч}^{-1}$ и возрастает в указанных пределах при замене пропиленгликоля на этиленгликоль, увеличении плотности тока и концентрации хлорида олова(IV). Повышение содержания соли олова в ПГ-электролите от 0,05 до 0,25 $\text{mоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ вызывает увеличение ВТ от 40–80 до 85–95 %.

Установлено, что в состав покрытий, осаждаемых из гликолевых электролитов, входят кристаллические фазы Cu_6Sn_5 и $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, а при концентрации Sn(IV) в электролите, повышенной от 0,5 до 0,25 $\text{mоль} \cdot \text{дм}^{-3}$, имеется также фаза металлического олова. Из ПГ-электролита с концентрацией $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,25 $\text{mоль} \cdot \text{дм}^{-3}$, пятикратно превышающей концентрацию $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осаждаются покрытия, наиболее близкие по элементному и фазовому составу к эвтектике в системе Cu–Sn.

Покрытия Cu–Sn состоят из плотноупакованных зерен с размерами в пределах 0,1–2,5 mkm . Размеры зерен при осаждении из ЭГ-электролитов больше, чем при осаждении из ПГ-электролитов аналогичного состава, и увеличиваются с ростом содержания олова в покрытиях. При толщине менее 1 mkm покрытия пористы, размеры пор в зависимости от условий электроосаждения колеблются от 50 до 1000 nm , увеличиваясь с ростом плотности тока и уменьшаясь по мере увеличения толщины покрытий.

Библиографические ссылки

1. Xiaowu H, Zunrong K. Growth behavior of interfacial Cu – Sn intermetallic compounds of Sn/Cu reaction couples during dip soldering and aging. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*. 2014;25(2):936–945. DOI: 10.1007/s10854-013-1667-3.
2. Ho C-Y, Duh J-G. Quantifying the dependence of Ni(P) thickness in ultrathin-ENEPIG metallization on the growth of Cu–Sn intermetallic compounds in soldering reaction. *Materials Chemistry and Physics*. 2014;148(1–2):21–27. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.06.072.
3. Horváth B, Shinohara T, Illés B. Corrosion properties of Sn – Cu alloy coatings in aspect of tin whisker growth. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;577:439–444. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.06.092.
4. Bogno AA, Spinelli JE, Afonso CRM, Henein H. Microstructural and mechanical properties analysis of extruded Sn – 0.7Cu solder alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2015;4(1):84–92. DOI: 10.1016/j.jmrt.2014.12.005.
5. Bengoa LN, Tuckart WR, Zabala N, Prieto G, Egli WA. Bronze electrodeposition from an acidic non – cyanide high efficiency electrolyte: Tribological behavior. *Surface and Coatings Technology*. 2014;253:241–250. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.046.
6. Padhi D, Gandikota S, Nguyen HB, McGuirk C, Ramanathan S, Yahalom J, et al. Electrodeposition of copper – tin alloy thin films for microelectronic applications. *Electrochimica Acta*. 2003;48(8):935–943. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00774-0.
7. Volov I, Sun X, Gadikota G, Shi P, West AC. Electrodeposition of copper – tin films alloys for interconnect application. *Electrochimica Acta*. 2013;89:792–797. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.102.
8. Nakano H, Oue S, Yoshihara D, Fukushima H, Saka Y, Sawada S, et al. Sn – Cu alloy electrodeposition and its connecting reliability for automotive connectors. *Materials Transactions*. 2011;52(6):1237–1243. DOI: 10.2320/matertrans.M2011022.
9. Meudre C, David J, Ricq L, Hihn J-Y, Moutarlier V. Elaboration of copper – tin alloys coatings: effect of glycine. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2015;6(7):1834–1839.
10. Jung M, Lee G, Choi J. Electrochemical plating of Cu – Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer. *Electrochimica Acta*. 2017;241:229–236. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.170.
11. Barbano EP, de Olivera GM, de Carralho MF, Carlos IA. Copper – tin electrodeposition from an acid solution containing EDTA added. *Surface and Coatings Technology*. 2014;240:14–22. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.005.
12. Nedvedev GI, Makrushin NA, Ivanova OV. Electrodeposition of copper – tin alloy from sulfate electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2004;77(7):1104–1107. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000044157.02089.70.

13. Pewnim N, Roy S. Electrodeposition of tin-rich Cu – Sn alloys from a methanesulphonic acid electrolyte. *Electrochimica Acta*. 2013;90:498–506. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.053.
14. Abbott AP, Alhaji AI, Ryder KS, Horne M, Rodopoulos T. Electrodeposition of copper – tin alloys using deep eutectic solvents. *Transactions of the Institute of Metal Finishing. International Journal of Surface Engineering and Coatings*. 2016;94(2):104–113. DOI: 10.1080/00202967.2016.1148442.
15. Walsh FC, Low CTJ. A review of developments in the electrodeposition of copper – tin (bronze) alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2016;304:246–262. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.065.
16. Maltanova HM, Vorobyova TN, Vrublevskaya ON. Electrodeposition of tin coatings from ethyleneglycol and propyleneglycol electrolytes. *Surface and Coatings Technology*. 2014;254:388–397. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.049.
17. Бельский МА, Иванов АФ. *Электроосаждение металлических покрытий*. Москва: Металлургия; 1985. 292 с.

References

1. Xiaowu H, Zunrong K. Growth behavior of interfacial Cu – Sn intermetallic compounds of Sn/Cu reaction couples during dip soldering and aging. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*. 2014;25(2):936–945. DOI: 10.1007/s10854-013-1667-3.
2. Ho C-Y, Duh J-G. Quantifying the dependence of Ni(P) thickness in ultrathin-ENEPIG metallization on the growth of Cu–Sn intermetallic compounds in soldering reaction. *Materials Chemistry and Physics*. 2014;148(1–2):21–27. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.06.072.
3. Horváth B, Shinohara T, Illés B. Corrosion properties of Sn – Cu alloy coatings in aspect of tin whisker growth. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;577:439–444. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.06.092.
4. Bogno AA, Spinelli JE, Afonso CRM, Henein H. Microstructural and mechanical properties analysis of extruded Sn – 0.7Cu solder alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2015;4(1):84–92. DOI: 10.1016/j.jmrt.2014.12.005.
5. Bengoa LN, Tuckart WR, Zabala N, Prieto G, Egli WA. Bronze electrodeposition from an acidic non – cyanide high efficiency electrolyte: Tribological behavior. *Surface and Coatings Technology*. 2014;253:241–250. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.046.
6. Padhi D, Gandikota S, Nguyen HB, McGuirk C, Ramanathan S, Yahalom J, et al. Electrodeposition of copper – tin alloy thin films for microelectronic applications. *Electrochimica Acta*. 2003;48(8):935–943. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00774-0.
7. Volov I, Sun X, Gandikota G, Shi P, West AC. Electrodeposition of copper – tin films alloys for interconnect application. *Electrochimica Acta*. 2013;89:792–797. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.102.
8. Nakano H, Oue S, Yoshihara D, Fukushima H, Saka Y, Sawada S, et al. Sn – Cu alloy electrodeposition and its connecting reliability for automotive connectors. *Materials Transactions*. 2011;52(6):1237–1243. DOI: 10.2320/matertrans.M2011022.
9. Meudre C, David J, Ricq L, Hihn J-Y, Moutarlier V. Elaboration of copper – tin alloys coatings: effect of glycine. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2015;6(7):1834–1839.
10. Jung M, Lee G, Choi J. Electrochemical plating of Cu – Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer. *Electrochimica Acta*. 2017;241:229–236. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.170.
11. Barbano EP, de Olivera GM, de Carralho MF, Carlos IA. Copper – tin electrodeposition from an acid solution containing EDTA added. *Surface and Coatings Technology*. 2014;240:14–22. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.005.
12. Nedvedev GI, Makrushin NA, Ivanova OV. Electrodeposition of copper – tin alloy from sulfate electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2004;77(7):1104–1107. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000044157.02089.70.
13. Pewnim N, Roy S. Electrodeposition of tin-rich Cu – Sn alloys from a methanesulphonic acid electrolyte. *Electrochimica Acta*. 2013;90:498–506. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.053.
14. Abbott AP, Alhaji AI, Ryder KS, Horne M, Rodopoulos T. Electrodeposition of copper – tin alloys using deep eutectic solvents. *Transactions of the Institute of Metal Finishing. International Journal of Surface Engineering and Coatings*. 2016;94(2):104–113. DOI: 10.1080/00202967.2016.1148442.
15. Walsh FC, Low CTJ. A review of developments in the electrodeposition of copper – tin (bronze) alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2016;304:246–262. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.065.
16. Maltanova HM, Vorobyova TN, Vrublevskaya ON. Electrodeposition of tin coatings from ethyleneglycol and propyleneglycol electrolytes. *Surface and Coatings Technology*. 2014;254:388–397. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.049.
17. Belenki MA, Ivanov AF. *Elektroosazhdenie metallicheskikh pokrytii* [Electrodeposition of metal coatings]. Moscow: Metallurgiya; 1985. 292 p. Russian.

Статья поступила в редколлегию 01.07.2019.
Received by editorial board 01.07.2019.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ИНСЕКТИЦИДА
ПИМЕТРОЗИНА В ВОДЕ, ПОЧВЕ, ОГУРЦЕ И РАПСЕМ. Ф. ЗАЯЦ¹⁾, С. М. ЛЕЩЁВ¹⁾¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

На основании литературных данных по растворимости пиметрозина в воде и органических растворителях, а также экспериментальных данных по извлечению пиметрозина из воды, почвы, растительных матриц различными экстрагентами были подобраны оптимальные условия экстракции пиметрозина из воды, почвы, плодов огурца, семян, масла и зеленых стручков рапса, а также условия очистки экстрактов. На первой стадии для извлечения пестицида применяли ацетонитрил, смесь дихлорметан – изопропанол или смесь дихлорметан – метанол в присутствии неорганических солей и без них. Обнаружено, что пиметрозин является сильногидрофильным веществом. Для очистки экстрактов растительного материала были успешно использованы экстракционные системы гексан – 0,02 моль/л водный раствор ортофосфорной кислоты, гексан или хлороформ – водные растворы сульфата аммония. В результате такой обработки получались достаточно чистые образцы, что позволило определять в них остаточные количества пиметрозина на максимально допустимом уровне, установленном в России и странах Европейского союза, или ниже с помощью широко распространенной жидкостной хроматографии с диодно-матричным (ультрафиолетовым) детектированием.

Ключевые слова: жидкостная экстракция; пиметрозин; методика пробоподготовки; жидкостная хроматография; вода; почва; огурец; рапс.

THE DEVELOPMENT OF METHODS FOR THE DETERMINATION
OF RESIDUES OF THE INSECTICIDE PYMETROZINE
IN WATER, SOIL, CUCUMBER AND RAPEM. F. ZAYATS^a, S. M. LESCHEV^a^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus
Corresponding author: M. F. Zayats (mikhail_zayats@tut.by)

Based on the literature data on the solubility of pymetrozine in water and organic solvents, as well as experimental data on the extraction of pymetrozine from water, soil and plant matrices, the optimal conditions for the extraction of pymetrozine from water; soil; cucumber; rape seeds, oil and green pods were selected. The conditions for cleaning

Образец цитирования:

Заяц МФ, Лещёв СМ. Разработка методик определения остаточных количеств инсектицида пиметрозина в воде, почве, огурце и рапсе. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:79–87. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-79-87>

For citation:

Zayats MF, Leschev SM. The development of methods for the determination of residues of the insecticide pymetrozine in water, soil, cucumber and rape. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:79–87. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-79-87>

Авторы:

Михаил Федорович Заяц – кандидат химических наук; заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета.
Сергей Михайлович Лещёв – доктор химических наук; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Mikhail F. Zayats, PhD (chemistry); head of the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.
mikhail_zayats@tut.by
Sergey M. Leschev, doctor of science (chemistry); professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.
leschev.sergey54@gmail.com

extracts were selected as well. At the first stage, acetonitrile, a mixture of dichloromethane – isopropanol, or a mixture of dichloromethane – methanol in the presence or absence of inorganic salts were used for extraction of the pesticide. Pymetrozine was found to be a highly hydrophilic substance. For the purification of extracts of pymetrozine from plant matrices the extraction systems hexane – 0.02 mol/L aqueous solution of orthophosphoric acid, hexane or chloroform – aqueous solutions of ammonium sulfate were successfully used. The samples, obtained after this treatment, were pure enough to determine the residual amounts of pymetrozine in them at the maximum residue level (MRL), determined in Russia and the countries of the European Union, or lower using widespread liquid chromatography with diode-array (ultraviolet) detection.

Keywords: solvent extraction; pymetrozine; sample preparation method; liquid chromatography; water; soil; cucumber; rape.

Введение

Одним из пестицидов, проходящим регистрационные испытания в Беларуси, является инсектицид «Пленум», ВДГ (500 г/кг пиметрозина) производства АО «Сингента Агро Сервисез АГ» (Швейцария, представительство в Беларуси). Ввиду отсутствия адаптированных в Беларуси методик определения остаточных количеств входящего в его состав пиметрозина (рис. 1) необходимо было провести соответствующую процедуру. Пиметрозин является сильнополярным, нелетучим, термически нестабильным веществом и разлагается до достижения температуры плавления, поэтому его обычно определяют методом жидкостной хроматографии [1–16].

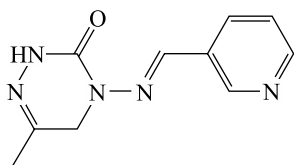


Рис. 1. Структурная формула пиметрозина

Fig. 1. The structural formula of pymetrozine

Наличие в молекуле пиметрозина хромофоров позволяет использовать для его детектирования широко распространенный и относительно дешевый ультрафиолетовый или диодно-матричный детектор. Были разработаны способы анализа огурцов [1; 8], томатов и перцев [1], табака [1; 5; 16], растений *Aster scaber* [2] на содержание пиметрозина с нижними пределами определения от 0,01 до 0,5 мг/кг. При этом в зависимости от природы матрицы и уровня добавки пиметрозина степень извлечения была непостоянной и изменялась в пределах от 62 до 122 % [1]. Возможной причиной этого являлось проведение длительной (~8 ч) многостадийной пробоподготовки, заключающейся в экстракции метанолом в присутствии бората натрия, упаривании, очистке на колонках, наполненных диатомитом [1; 2], силикагелем [1], флорисилом [2], картриджах с фазами C18 и PSA [5] или с помощью жидкостной экстракции [16].

Стоит отметить, что имелись единичные попытки определять пиметрозин в экстрактах красного перца методом газовой хроматографии (ГХ) с азотно-фосфорным детектором и подтверждением методом масс-спектрометрии (МС). При этом наблюдался довольно сильный (+82 %) матричный эффект [17].

Использование высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с высокоселективными высокочувствительными tandemными масс-спектрометрическими (МС/МС) детекторами для определения микроколичеств пиметрозина позволило значительно упростить пробоподготовку растительных матриц и объектов окружающей среды [3; 4; 6; 7; 9; 11–15]. При этом она сводилась к экстракции ацетонитрилом из различных объектов в присутствии хлорида натрия и безводного сульфата магния с последующей очисткой методом дисперсионной твердофазной экстракции сорбентами C18, PSA, графитизированной сажей, оксидом циркония, нанесенным на силикагель в присутствии безводного сульфата магния. Отличия в методиках заключались в использовании или неиспользовании добавок солей (цитратов натрия или ацетата натрия) для поддержания необходимого pH при экстракции и в количестве и природе сорбентов для очистки ацетонитрильных экстрактов.

Методом ВЭЖХ-МС/МС пиметрозин определяли в молоке [3], красном вине [4], винограде, латуке и апельсинах [6; 7], авокадо и миндале [9], марихуане [10], хмеле [11], паприке [12], яблочно-голубичном пюре, зеленом горошке и лайме [13], воде, почве, зерне и соломе риса [14], шпинате [15].

Стоит отметить, что, несмотря на значительный прогресс в упрощении и ускорении методов пробоподготовки при определении пиметрозина с помощью ВЭЖХ-МС/МС, извлечение пестицида из анализируемых объектов часто представляется сложной задачей. Так, степень такого извлечения из растительных матриц редко достигает до минимально требуемых по SANTE/11813/2017 [18] 70 % [6; 7; 9; 12; 13; 15]. При этом сохраняются проблемы нестабильности степени извлечения и значительного влияния компонентов матрицы на подавление или усиление сигнала аналита [6; 7; 9; 12; 13; 15], что затрудняет проведение корректных количественных расчетов.

Исходя из физико-химических свойств пиметрозина (высокогидрофильное слабое органическое основание), а также из литературных и экспериментальных данных, отметим, что для эффективного извлечения пиметрозина из водной фазы и растительных объектов следует использовать высаливание и активные полярные органические растворители, а также избегать кислой среды.

С учетом имеющихся проблем при пробоподготовке растительных и природных объектов, а также недоступности для подавляющего большинства лабораторий Беларуси дорогостоящего хромато-масс-спектрометрического оборудования по-прежнему актуальными остаются вопросы разработки простых методик пробоподготовки воды, почвы, огурцов и рапса для определения остаточных количеств пиметрозина на имеющемся хроматографическом оборудовании.

Экспериментальная часть

Реактивы. Использовались аналитический стандарт пиметрозина фирмы *Сингента* (Швейцария) с содержанием основного вещества 99,5 %, ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ, метанол для градиентной ВЭЖХ, изопропанол «х. ч.», гексан «х. ч.», метилен хлористый «х. ч.», хлороформ «х. ч.», аммоний сернокислый «ч. д. а.», натрий сернокислый «х. ч.», натрий углекислый кислый «х. ч.», кислота орто-фосфорная (85 %). Деионизированную воду получали с помощью системы подготовки воды Direct-Q 3 UV System (*Millipore*, США).

Оборудование. Хроматографический анализ проводился на высокоэффективном жидкостном хроматографе HP 1100 (*Hewlett Packard*, США) с диодно-матричным детектором и программным обеспечением *HP ChemStation*. Хроматографическое разделение осуществлялось на стальной колонке длиной 25 см с внутренним диаметром 2,1 мм, заполненной фазой XBridge BEN300 C18 с размером частиц 5 мкм.

Условия хроматографирования. Подвижная фаза № 1 для ВЭЖХ: 0,02 моль/л раствор фосфорной кислоты в деионизированной воде. Подвижная фаза № 2 для ВЭЖХ: ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ. Скорость потока элюента 0,2 мл/мин.

При анализе масла озимого рапса элюирование проводили в изократическом режиме при объемном соотношении подвижных фаз № 1 и 2, равном 97 : 3. В данных условиях время удерживания пиметрозина составляло $(6,5 \pm 0,1)$ мин, общее время анализа – 20 мин.

В случае анализа воды, почвы, огурцов, зеленых стручков и семян озимого рапса элюирование проводили в градиентном режиме. С момента ввода пробы до 1,0 мин элюент состоял на 100 % из подвижной фазы № 1. Далее в течение 3,0 мин содержание подвижной фазы № 2 увеличивали с 0 до 20 % и поддерживали постоянным до 12,0 мин; потом на протяжении 2,0 мин содержание подвижной фазы № 2 увеличивали до 100 % и поддерживали постоянным до 18,0 мин; затем уменьшали до 0 % в течение 0,5 мин и далее поддерживали постоянным. В данных условиях время удерживания пиметрозина составляло $(11,2 \pm 0,3)$ мин, общее время анализа – 30 мин.

Общие условия для обоих методов: температура колонки 35 °С, рабочая длина волны 304 нм.

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводили по 20 мкл рабочего стандартного раствора пиметрозина с концентрациями 20,0; 5,00; 2,00; 0,500; 0,200; 0,100 и 0,0500 мкг/мл. Осуществляли не менее трех параллельных измерений и находили среднее значение площади хроматографического пика для каждой концентрации. Строили градуировочный график зависимости площадей хроматографических пиков от концентрации соединений в растворе (мкг/мл).

Идентификацию пиметрозина проводили по сопоставлению времени удерживания пика на хроматограмме с временем удерживания пика стандартного вещества.

При данных условиях линейный диапазон детектирования пиметрозина составлял 1,00–400,0 нг, что при объеме ввода пробы 20 мкл соответствует концентрации пиметрозина в анализируемом растворе 0,0500–20,0 мг/л. Коэффициенты детерминации R^2 градуировочных графиков были не менее 0,999.

Количественное определение проводили методом абсолютной калибровки.

Разработка методик пробоподготовки

Разработка методик пробоподготовки воды, почвы, огурцов и рапса для определения остаточных количеств пиметрозина заключалась в выборе условий экстракции для максимально полного и селективного извлечения пестицида из анализируемых матриц, а также условий очистки экстрактов от мешающих последующему хроматографическому анализу матричных компонентов.

Данные по растворимости пиметрозина в воде и органических растворителях [19] показывают, что пиметрозин является сильногидрофильным веществом (табл. 1), при этом он нестабилен в водных растворах в кислой среде.

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства пиметрозина

Table 1

Some physico-chemical properties of pymetrozine

Свойство	Значение
Растворимость в воде при 25 °С, мг/л:	
pH 5	320
pH 7	270
pH 9	270
Растворимость в органических растворителях при 25 °С, мг/л:	
гексан	Менее 1
толуол	34
дихлорметан	1200
этанол	2400
<i>n</i> -октанол	450
ацетон	94
этилацетат	1200
Логарифм коэффициента распределения в системе <i>n</i> -октанол–вода ($\lg P_{ow}$):	
чистая вода	–0,18
pH 5	–0,24
pH 7	–0,19
pH 9	–0,20
Гидролитическая стабильность (DT_{50}) при 25 °С, дней:	
pH 5	5–12
pH 7	616–800
pH 9	510–1210
Фотостабильность (DT_{50}) при 25 °С и pH 7, дней	4,3–6,8

Источник: [19].

Извлечению сильногидрофильных веществ из воды обычно помогает использование сильных высаливателей [20]. Последние, в свою очередь, при большой концентрации в водных растворах позволяют применять сильнополярные экстрагенты [20], которые смешиваются с водой при отсутствии солей.

При извлечении пиметрозина из воды в качестве высаливателя использовали сульфат аммония в концентрации, близкой к насыщению, в качестве полярного экстрагента – изопропиловый спирт. Для снижения концентрации воды в равновесной спиртовой фазе спирт разбавляли дихлорметаном в объемном соотношении 1 : 1. По сравнению с более высокомолекулярными спиртами данную смесь можно концентрировать упариванием на ротаторном вакуумном испарителе при относительно небольшой температуре (~40 °С). Получаемый таким способом образец не требует дополнительной очистки для корректного хроматографического определения пиметрозина.

Из измельченных **плодов огурца** пиметрозин также успешно извлекали смесью изопропанол – дихлорметан в объемном соотношении 1 : 1. Для отделения основной массы воды и улучшения разделения на фазы применяли добавку безводного сульфата натрия. Можно использовать и добавку сульфата аммония, однако при этом образуется довольно устойчивая эмульсия, что приводит к необходимости дополнительного центрифугирования. После упаривания экстракта досуха, растворения сухого остатка в воде и фильтрации образец также анализировали без дополнительной очистки методом ВЭЖХ с диодной матрицей.

Извлечение пиметрозина из **зеленых стручков озимого рапса** проводили аналогично извлечению из плодов огурца. Разница заключалась в отсутствии необходимости добавлять соль на стадии экстракции из анализируемой матрицы, содержащей меньшее количество воды. В то же время получаемые экстракты содержали довольно много матричных компонентов, препятствующих корректному количественному определению пиметрозина. Поэтому требовалась дополнительная очистка. Для отделения гидрофобных (менее гидрофильных) веществ использовали промывку экстракта, растворенного в 10 %

водном растворе сульфата аммония гексаном. Далее концентрацию сульфата аммония в водном растворе повышали и пиметрозин экстрагировали хлороформом. Дальнейшие процедуры (упаривание, растворение, фильтрование) аналогичны пробоподготовке огурцов.

Для извлечения из **почвы** сильногидрофильных веществ можно применять различные варианты жидкостной экстракции – от редко встречающейся экстракции водой и полярными органическими растворителями до наиболее популярной экстракции водно-органическими смесями как в присутствии высаливателей, так и без них. Основной задачей добавок воды к органическим растворителям является снижение сорбционной активности полярных центров почвы для увеличения полноты экстракции веществ. В данной работе для извлечения пиметрозина успешно использовалась двукратная экстракция смесью ацетонитрила и 5 % раствора гидрокарбоната натрия, создающего слабую щелочную среду для стабилизации молекулярной формы пиметрозина. Объединенный экстракт упаривали до водной фазы, имевшей небольшой объем. Далее пиметрозин извлекали дихлорметаном, экстракт упаривали досуха, сухой остаток растворяли в воде, раствор фильтровали и анализировали без дополнительной очистки методом ВЭЖХ с диодной матрицей.

Из **масла озимого рапса** пиметрозин, как и сильногидрофильные неоникотиноиды [21], хорошо извлекается не смешивающимся с ним и легко упариваемым ацетонитрилом. Очистить экстракт от остаточного количества матричных компонентов достаточно просто с использованием системы гексан – слабый водный раствор кислоты. Подкисление необходимо для предотвращения пенообразования. При этом кислоту лучше брать ту, которая применялась для приготовления подвижной фазы для ВЭЖХ.

Среди используемых экстракционных смесей (ацетонитрил, метанол, смеси дихлорметана с изопропанолом и метанолом в различном соотношении) для извлечения пиметрозина из **семян озимого рапса** лучшие результаты по извлечению и «чистоте» получаемых экстрактов показала смесь дихлорметан – метанол (4 : 1 по объему). Из маслянистого остатка, получаемого после упаривания, пиметрозин извлекают ацетонитрилом и очищают далее аналогично процедуре пробоподготовки рапсового масла. Таким образом, пробоподготовка анализируемых объектов заключалась в следующем.

Пробоподготовка воды, почвы и растительной продукции

Образец **воды** объемом 240 мл наливают в плоскодонную колбу объемом 500 мл, добавляют 160 г сульфата аммония и помещают в перемешивающее устройство до полного растворения соли (5–10 мин). Пиметрозин извлекают тремя порциями по 50 мл смеси дихлорметан – изопропанол (1 : 1 по объему) в течение 10 мин в перемешивающем устройстве при 150 об/мин и (20 ± 5) °С. Экстракты объединяют в круглодонной колбе на 250 мл и упаривают на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С до ~5 мл. Упаренный экстракт переносят в грушевидную 50-миллилитровую колбу двумя порциями по 10 мл дихлорметана, упаривают до ~0,5 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С и выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток в грушевидной колбе растворяют в 2 мл бидистиллированной воды, фильтруют в пробирку объемом 5 мл через тefлоновый фильтр для ВЭЖХ с диаметром пор 0,20 или 0,45 мкм. Аликвоту фильтрата (20 мкл) вводят в хроматограф.

Образец **почвы** массой 20 г помещают в плоскодонную колбу объемом 250 мл, добавляют 10 мл 5 % раствора гидрокарбоната натрия, 50 мл ацетонитрила и экстрагируют на аппарате для встряхивания 30 мин при 150 об/мин и 25 °С. Экстракт фильтруют через «синюю ленту» в круглодонную 250-миллилитровую колбу. Экстракцию повторяют еще раз в течение 30 мин, используя 5 мл 5 % раствора гидрокарбоната натрия и 50 мл ацетонитрила. Экстракт фильтруют через тот же фильтр. Образец почвы промывают 15 мл ацетонитрила и фильтруют через тот же фильтр. Объединенный экстракт упаривают до водной фазы. Пиметрозин извлекают тремя порциями по 5 мл дихлорметана, экстракты объединяют и упаривают до ~0,5 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С и выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток в грушевидной колбе растворяют в 1 мл бидистиллированной воды, фильтруют в пробирку объемом 5 мл через тefлоновый фильтр для ВЭЖХ с диаметром пор 0,20 или 0,45 мкм. Аликвоту фильтрата (20 мкл) вводят в хроматограф.

Образец **плодов огурца** массой 20,0 г помещают в плоскодонную колбу объемом 250 мл, добавляют 15 г безводного сульфата натрия. Пиметрозин извлекают двумя порциями по 50 мл смеси дихлорметан – изопропанол (1 : 1 по объему) в течение 30 мин в перемешивающем устройстве при 150 об/мин и (20 ± 5) °С. Экстракты фильтруют через целлюлозный фильтр «синяя лента», объединяют в круглодонной 250-миллилитровой колбе. Образец плодов огурца промывают 20 мл смеси дихлорметан – изопропанол (1 : 1 по объему) и фильтруют через тот же фильтр в круглодонную колбу объемом

250 мл. Объединенный экстракт упаривают на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С до ~5 мл. Упаренный экстракт переносят в грушевидную 50-миллилитровую колбу двумя порциями по 10 мл дихлорметана, упаривают до ~0,5 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С и выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток в грушевидной колбе растворяют в 2 мл бидистиллированной воды, фильтруют в пробирку объемом 5 мл через тefлоновый фильтр для ВЭЖХ с диаметром пор 0,20 или 0,45 мкм. Аликвоту фильтрата (20 мкл) вводят в хроматограф.

Образец **зеленых стручков озимого рапса** массой 20,0 г помещают в плоскодонную колбу объемом 250 мл и извлекают пиметрозин тремя порциями по 60 мл смеси дихлорметан – изопропанол (1 : 1 по объему) в течение 20 мин в перемешивающем устройстве при 150 об/мин и (20 ± 5) °С. Экстракты пропускают через фильтр «синяя лента» в круглодонную 250-миллилитровую колбу. Объединенный экстракт упаривают до ~10 мл и переносят в грушевидную колбу объемом 50 мл. Круглодонную колбу промывают дважды по 5 мл смеси дихлорметан – изопропанол (1 : 1 по объему), смыв объединяют с экстрактом в грушевидной колбе. Экстракт упаривают до ~0,5 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С и выдувают досуха в токе воздуха.

К сухому остатку в грушевидной колбе добавляют 5 мл гексана и перемешивают до растворения сухого остатка. Пиметрозин извлекают тремя порциями по 5 мл 10 % водного раствора сульфата аммония в течение 2 мин. К объединенному в 50-миллилитровой грушевидной колбе водно-солевому экстракту добавляют 6 г сульфата аммония и перемешивают до полного растворения соли. Из полученного раствора пиметрозин извлекают двумя порциями по 12 мл хлороформа, встряхивая колбы в течение 2 мин. Объединенные хлороформные экстракты в грушевидной колбе на 50 мл упаривают на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С до ~0,5 мл и выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток в грушевидной колбе растворяют в 2 мл деионизированной воды, фильтруют в пробирку на 5 мл через тefлоновый фильтр для ВЭЖХ с диаметром пор 0,20 или 0,45 мкм. Аликвоту фильтрата (20 мкл) вводят в хроматограф.

Образец **масла озимого рапса** массой 5 г помещают в грушевидную колбу объемом 50 мл, добавляют 15 мл гексана и перемешивают до растворения масла в гексане. Пиметрозин извлекают двумя порциями по 5 мл ацетонитрила в течение 2 мин. Экстракты объединяют в грушевидной 50-миллилитровой колбе, упаривают на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С до ~0,5 мл и выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток в грушевидной колбе растворяют в 1 мл гексана, добавляют 1 мл 0,02 моль/л раствора ортофосфорной кислоты в деионизированной воде и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения фаз нижний водный слой фильтруют в пробирку объемом 5 мл через тefлоновый фильтр для ВЭЖХ с диаметром пор 0,20 или 0,45 мкм. Аликвоту фильтрата (20 мкл) вводят в хроматограф.

Образец **семян озимого рапса** массой 10 г помещают в плоскодонную колбу объемом 250 мл, и пиметрозин экстрагируют двумя порциями по 50 мл смеси дихлорметан – метанол (4 : 1 по объему) в течение 30 мин в перемешивающем устройстве при 150 об/мин и (20 ± 5) °С. Экстракты пропускают через фильтр «синяя лента» в круглодонную 250-миллилитровую колбу. Образец семян промывают 10 мл дихлорметана, который затем фильтруют через тот же фильтр. Объединенный экстракт упаривают до ~10 мл. Упаренный экстракт переносят в грушевидную колбу объемом 50 мл. Круглодонную колбу ополаскивают 10 мл дихлорметана, который объединяют в грушевидной колбе. Объединенный дихлорметановый раствор упаривают до масла (~3 мл) на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С.

Добавляют 15 мл гексана к маслу в грушевидной колбе и перемешивают до растворения последнего. Пиметрозин извлекают двумя порциями по 5 мл ацетонитрила в течение 2 мин. Экстракты объединяют в грушевидной 50-миллилитровой колбе, упаривают на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С до ~0,5 мл и выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток в грушевидной колбе растворяют в 1 мл гексана, добавляют 2 мл 0,02 моль/л раствора ортофосфорной кислоты в деионизированной воде и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения фаз нижний водный слой фильтруют в пробирку на 5 мл через тefлоновый фильтр для ВЭЖХ с диаметром пор 0,20 или 0,45 мкм. Аликвоту фильтрата (20 мкл) вводят в хроматограф.

Получаемые после очистки образцы достаточно чистые, чтобы можно было определять остаточные количества пиметрозина на максимально допустимом уровне (МДУ), установленном в России [22] и странах Европейского союза [23] (в Беларуси МДУ не установлен [24]), или ниже с помощью широко распространенной жидкостной хроматографии с диодно-матричным (ультрафиолетовым) детектированием (рис. 2, табл. 2).

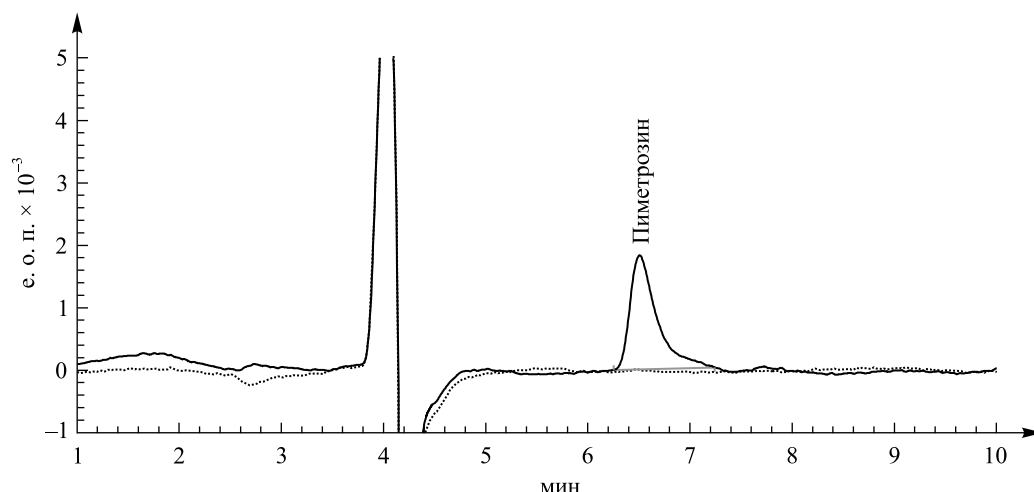


Рис. 2. Наложенные хроматограммы образцов семян озимого рапса без добавки (пунктирная линия) и с добавкой 0,1 мг/кг пиметрозина (сплошная линия), подготовленных по разработанной методике

Fig. 2. The overlaid chromatograms of samples of winter rape seeds without the addition (dotted line) and with the addition of 0.1 mg/kg of pymetrozine (solid line), prepared according to the developed method

Таблица 2

**Метрологические параметры разработанных методик
определения пиметрозина в воде, почве и растительной продукции,
а также МДУ в России и странах Европейского союза**

Table 2

**Metrological parameters of the developed methods
for determination of pymetrozine in water, soil and plant products,
as well as MRLs in Russia and European Union countries**

Анализируемый объект	Матрица	МДУ в России и странах ЕС, мг/кг	Метрологические параметры ($p = 0,95, n = 6$)				
			Предел определения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего, %
Вода	Вода	—	0,001*	0,001–0,04*	86,0	11,0	$\pm 8,7$
Почва	Почва	—	0,01	0,01–0,5	81,0	10,0	$\pm 8,0$
Огурец	Плоды	1,0	0,02	0,02–0,5	75,9	3,2	$\pm 2,6$
Озимый рапс	Семена	0,02	0,02	0,02–1,0	81,7	5,3	$\pm 4,2$
	Масло	0,02	0,02	0,02–2,0	84,8	3,8	$\pm 2,7^{**}$
	Зеленые стручки	—	0,02	0,02–0,5	70,5	3,6	$\pm 2,9$

*Значения приведены в мг/л; ** $n = 8$.
Источники: [22; 23].

Заключение

Таким образом, разработанные методики являются достаточно простыми, надежными, экспрессными (не более 2 ч на 4 образца), дешевыми, характеризуются хорошей точностью, повторяемостью результатов и низкими пределами определения, что позволяет выявлять пиметрозин на уровне МДУ или ниже в исследованных объектах.

Разработанные методики были апробированы и успешно использованы в лаборатории динамики пестицидов РУП «Институт защиты растений» для анализа образцов плодов огурца, а также зеленых стручков, семян и масла рапса на содержание остаточных количеств пиметрозина после применения препарата «Пленум», ВДГ (500 г/кг пиметрозина) на данных культурах.

Библиографические ссылки

1. Joseph TA, Thorn TG, Beidler WT. Analytical method for the determination of CGA-215944 in crops by HPLC [Internet]. Ciba-Geigy analytical method No. AG-643. 1995 November 8 [cited 2019 June 8]. Available from: https://archive.epa.gov/pesticides/methods/rammethods/web/pdf/1999_094mp.pdf.
2. Hong J-H, Lee C-R, Lim J-S, Lee K-S. Comparison of analytical methods and residue patterns of pymetrozine in Aster scaber. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2011;87:649–652. DOI: 10.1007/s00128-011-0407-8.
3. Pesticide residue analysis in whole milk by QuEChERS and LC-MS/MS [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: https://www.spexsampleprep.com/knowledge-base/resources/application_notes/0714-165810-pesticide_residue_analysis_in_whole_milk.pdf.
4. Oliver M. Determination of pesticide residues in red wine using a QuEChERS sample preparation approach and LC-MS/MS detection [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Product-Bulletins/XX-Wine-Quality-Essentials-Food-Beverage-Focus-V1-2016-EN.pdf>.
5. Li Yiqiang, Wang Xiuguo, Sun Huiqing, Xu Jinli, Xu Guangjun, Zheng Xiao, inventor. Method for determining pymetrozine residual quantity in tobacco by double column solid-phase extraction-liquid chromatography [Internet]. China patent CN 201310086814. 2013 June 19 [cited 2019 June 8]. Available from: <https://patents.google.com/patent/CN103163266A/en>.
6. AOAC official method 2007.01 pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: http://www.weber.hu/Downloads/SPE/QuEChERS/AOAC_2007_01.pdf.
7. Lehotay SJ. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study. *Journal of AOAC International*. 2007;90(2):485–520.
8. Talebi K, Ghazizadeh AH. Determination of pymetrozine residues in cucumber. *Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences*. 2006;71(2A):75–78.
9. Determination of pesticide residues in avocado and almond by liquid and gas chromatography tandem mass spectrometry [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: [http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EURL-FV%20\(2013-M11\)Determination%20of%20pesticide%20residues%20in%20high%20oil%20vegetal%20commodities.pdf](http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EURL-FV%20(2013-M11)Determination%20of%20pesticide%20residues%20in%20high%20oil%20vegetal%20commodities.pdf).
10. Determination of 35 pesticides and 3 cannabinoids in marijuana [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: https://chrom-spec.com/assets/technical/uct_pesticidesmarijuanaedibles_appnote.pdf.
11. Hengel MJ, Miller M. Analysis of pesticides in dried hops by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008;56:6851–6856. DOI: 10.1021/jf8009624.
12. Lee SW, Choi J-H, Cho S-K, Yu H-A, Abd El-Aty AM, Shim J-H. Development of a new QuEChERS method based on dry ice for the determination of 168 pesticides in paprika using tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2011;1218(28):4366–4377. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.05.021.
13. Lehotay SJ, Son KA, Kwon H, Koesukwiwat U, Fu W, Mastovska K, et al. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *Journal of Chromatography A*. 2010;1217(16):2548–2560. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.01.044.
14. Li C, Yang T, Huangfu W, Wu Y. Residues and dynamics of pymetrozine in rice field ecosystem. *Chemosphere*. 2011;82(6):901–904. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.053.
15. Zhao L, Stevens J. Analysis of pesticide residues in spinach using agilent SampliQ QuEChERS EN Kit by LC/MS/MS detection [Internet]. Agilent Technologies publication 5990-4395 EN [cited 2019 June 8]. Available from: <http://www.gimitec.com/file/5990-4395EN.pdf>.
16. Zhang X, Cheng X, Wang C, Xi Z, Li Q. Efficient high-performance liquid chromatography with liquid-liquid partition cleanup method for the determination of pymetrozine in tobacco. *Annali di Chimica*. 2007;97:295–301. DOI: 10.1002/adic.200790015.
17. Jang J, Rahman MM, Ko A-Y, Abd El-Aty AM, Park J-H, Cho S-K, et al. A matrix sensitive gas chromatography method for the analysis of pymetrozine in red pepper: application to dissipation pattern and PHRL. *Food Chemistry*. 2014;146:448–454. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.09.052.
18. SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed [Internet]. 2017 November 21–22 [cited 2019 June 8]. Available from: https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf.
19. Pymetrozine marijuana [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.ViewReview&id=337>.
20. Лещев СМ, Заяц МФ. Константы распределения низших спиртов, ацетона и этилацетата в системах *n*-гексан – водные растворы неорганических солей и природа эффекта высаливания. *Журнал физической химии*. 2012;86(6):1072–1076.
21. Заяц МФ. Разработка экстракционной методики пробоподготовки растительных масел при определении остаточных количеств пестицидов класса неоникотиноидов. *Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. 2017;1:57–65.
22. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень). Об утверждении гигиенических нормативов ГН 1.2.3539-18 [Интернет]. Постановление от 10 мая 2018 г. № 33 [протитировано 8 июня 2019 г.]. Доступно по: <http://docs.cntd.ru/document/557532326>.
23. Plants. EU Pesticide Database. Search pesticide residues [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>.
24. Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов (средств защиты растений) в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах. Постановление Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 27 сентября 2012 г. № 149: Гигиенический норматив. Минск, 2012.

References

1. Joseph TA, Thorn TG, Beidler WT. Analytical method for the determination of CGA-215944 in crops by HPLC [Internet]. Ciba-Geigy analytical method No. AG-643. 1995 November 8 [cited 2019 June 8]. Available from: https://archive.epa.gov/pesticides/methods/rammethods/web/pdf/1999_094mp.pdf.

2. Hong J-H, Lee C-R, Lim J-S, Lee K-S. Comparison of analytical methods and residue patterns of pymetrozine in Aster scaber. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2011;87:649–652. DOI: 10.1007/s00128-011-0407-8.
3. Pesticide residue analysis in whole milk by QuEChERS and LC-MS/MS [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: https://www.spexsampleprep.com/knowledge-base/resources/application_notes/0714-165810-pesticide_residue_analysis_in_whole_milk.pdf.
4. Oliver M. Determination of pesticide residues in red wine using a QuEChERS sample preparation approach and LC-MS/MS detection [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Product-Bulletins/XX-Wine-Quality-Essentials-Food-Beverage-Focus-V1-2016-EN.pdf>.
5. Li Yiqiang, Wang Xiuguo, Sun Huiqing, Xu Jinli, Xu Guangjun, Zheng Xiao, inventor. Method for determining pymetrozine residual quantity in tobacco by double column solid-phase extraction-liquid chromatography [Internet]. China patent CN 201310086814. 2013 June 19 [cited 2019 June 8]. Available from: <https://patents.google.com/patent/CN103163266A/en>.
6. AOAC official method 2007.01 pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: http://www.weber.hu/Downloads/SPE/QuEChERS/AOAC_2007_01.pdf.
7. Lehotay SJ. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study. *Journal of AOAC International*. 2007;90(2):485–520.
8. Talebi K, Ghazizadeh AH. Determination of pymetrozine residues in cucumber. *Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences*. 2006;71(2A):75–78.
9. Determination of pesticide residues in avocado and almond by liquid and gas chromatography tandem mass spectrometry [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: [http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EURL-FV%20\(2013-M11\)Determination%20of%20pesticide%20residues%20in%20high%20oil%20vegetal%20commodities.pdf](http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EURL-FV%20(2013-M11)Determination%20of%20pesticide%20residues%20in%20high%20oil%20vegetal%20commodities.pdf).
10. Determination of 35 pesticides and 3 cannabinoids in marijuana [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: https://chrom-spec.com/assets/technical/uct_pesticidesmarijuanaedibles_appnote.pdf.
11. Hengel MJ, Miller M. Analysis of pesticides in dried hops by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008;56:6851–6856. DOI: 10.1021/jf8009624.
12. Lee SW, Choi J-H, Cho S-K, Yu H-A, Abd El-Aty AM, Shim J-H. Development of a new QuEChERS method based on dry ice for the determination of 168 pesticides in paprika using tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2011;1218(28):4366–4377. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.05.021.
13. Lehotay SJ, Son KA, Kwon H, Koesukwiwat U, Fu W, Mastovska K, et al. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *Journal of Chromatography A*. 2010;1217(16):2548–2560. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.01.044.
14. Li C, Yang T, Huangfu W, Wu Y. Residues and dynamics of pymetrozine in rice field ecosystem. *Chemosphere*. 2011;82(6):901–904. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.053.
15. Zhao L, Stevens J. Analysis of pesticide residues in spinach using agilent SampliQ QuEChERS EN Kit by LC/MS/MS detection [Internet]. Agilent Technologies publication 5990-4395 EN [cited 2019 June 8]. Available from: <http://www.gimitec.com/file/5990-4395EN.pdf>.
16. Zhang X, Cheng X, Wang C, Xi Z, Li Q. Efficient high-performance liquid chromatography with liquid-liquid partition cleanup method for the determination of pymetrozine in tobacco. *Annali di Chimica*. 2007;97:295–301. DOI: 10.1002/adic.200790015.
17. Jang J, Rahman MM, Ko A-Y, Abd El-Aty AM, Park J-H, Cho S-K, et al. A matrix sensitive gas chromatography method for the analysis of pymetrozine in red pepper: application to dissipation pattern and PHRL. *Food Chemistry*. 2014;146:448–454. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.09.052.
18. SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed [Internet]. 2017 November 21–22 [cited 2019 June 8]. Available from: https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf.
19. Pymetrozine marijuana [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.ViewReview&id=337>.
20. Leschev SM, Zayats MF. Distribution constants of lower alcohols, acetone, and ethyl acetate in *n*-hexane–aqueous solutions of inorganic salt systems and the nature of the salting-out effect. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2012;86(6):1072–1076. Russian.
21. Zayats MF. Development of the extraction method of sample preparation for determination of neonicotinoid insecticide residues in vegetable oils. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*. 2017;1:57–65. Russian.
22. *Gigienicheskie normativy sodержaniya pestitsidov v ob'ektakh okruzhayushchei sredy (perechen')*. Ob utverzhdenii gigienicheskikh normativov GN 1.2.3539-18 [Internet]. Postanovlenie ot 10 maya 2018 g. № 33 [cited 2019 June 8]. Available from: <http://docs.cntd.ru/document/557532326>. Russian.
23. *Plants. EU Pesticide Database. Search pesticide residues* [Internet; cited 2019 June 8]. Available from: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>.
24. *Gigienicheskie normativy sodержaniya deistviyushchikh veshchestv pestitsidov (sredstv zashchity rastenii) v ob'ektakh okruzhayushchei sredy, proizvodstvennom syr'e, pishchevykh produktakh*. Postanovlenie Ministerstva zdravookhraneniya Respubliki Belarus' ot 27 sentyabrya 2012 g. № 149: Gigienicheskii normativ. Minsk, 2012. Russian.

ЮБИЛЕИ

JUBILEES

**Олег Анатольевич
ИВАШКЕВИЧ**

**Oleg Anatol'evich
IVASHKEVICH**



Олегу Анатольевичу Ивашкевичу, первому проректору Белорусского государственного университета, академику НАН Беларуси, исполнилось 65 лет.

Олег Анатольевич родился 19 августа 1954 г. в украинском городе Белая Церковь. Высшее образование по специальности «химия» получил в БГУ (1976). После окончания университета прошел все ступени карьеры ученого – от младшего научного сотрудника до директора института (1997–2009), работая сначала в лаборатории общей химии БГУ и в дальнейшем в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем (НИИ ФХП) БГУ. Институт под руководством О. А. Ивашкевича трижды становился победителем республиканского соревнования за достижение наилучших результатов в выполнении основных целевых показателей прогноза социально-экономического развития Республики Беларусь среди организаций науки и научного обслуживания страны и указами Президента Республики Беларусь (от 28 апреля 2006 г. № 279, от 30 апреля 2007 г. № 204 и от 29 апреля 2008 г. № 239) заносился на Республиканскую Доску почета.

В 2009–2015 гг. Олег Анатольевич работал проректором по научной работе, а с 2016 г. назначен первым проректором БГУ.

В 1982 г. О. А. Ивашкевичем защищена кандидатская диссертация, в 1998 г. – диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. В 2004 г. он избран членом-корреспондентом, а в 2009 г. – академиком Национальной академии наук Беларуси.

О. А. Ивашкевич – известный ученый в области исследования химических свойств процессов термического разложения и горения конденсированных систем, физико-химических свойств азолов, а также прикладной квантовой химии. В рамках исследований, выполненных совместно с НПО «Алтай», им разработаны высокоэффективные методы и технологии получения ряда тетразолсодержащих полимеров путем полимераналогичных превращений полиакрилонитрила, на основе которых создано их промышленное производство. Детально изучены кинетика и механизм термического разложения тетразола и ряда его производных, широкого круга

поливинилтетразолов с заместителями различной природы в цикле. Создано новое поколение компонентов и рецептур композиций для энергетических устройств, используемых в специальной технике, а также установлен и изучен новый вид горения, получивший название жидкопламенного. Получен новый полуэмпирический обменно-корреляционный функционал электронной плотности, предназначенный для исследования структуры и свойств малых кластеров переходных металлов, с его использованием впервые надежно идентифицирована пространственная структура ряда кластеров серебра, меди и бинарных кластеров серебро – медь. Выполнен цикл исследований по разработке методов синтеза, изучению структуры, физико-химических свойств и биологической активности комплексных соединений биогенных металлов с азотсодержащими гетероциклическими лигандами и выявлен ряд соединений, обладающих высокой противоопухолевой активностью в сочетании с относительно низкой токсичностью. Под руководством О. А. Ивашкевича разработана технология получения метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла (дизельное биотопливо) и смесового дизельного биотоплива на их основе. В 2008–2009 гг. на предприятиях «Гродно Азот» и «Могилёвхимволокно» введено в промышленную эксплуатацию производство смесового дизельного топлива из рапсового масла суммарной мощностью 1 млн т в год.

Олег Анатольевич выступил в качестве инициатора создания в БГУ учебно-научно-производственного кластера: *химический факультет – НИИ ФХП – Унитехпром – Унидрагмет*, способствующего инновационному развитию науки и образования, подготовке кадров, ускоренному внедрению в практику научных разработок для реализации схемы: научное исследование → опытно-конструкторская работа → внедрение.

Академик О. А. Ивашкевич внес большой вклад в развитие научного, научно-технического сотрудничества с Китайской Народной Республикой, являясь инициатором многих новаторских проектов с Харбинским университетом науки и техники, авиакосмической корпорацией CASIC, Даляньским политехническим университетом, Институтом нефтехимии Хэйлунцзянской академии наук, университетом Циндао и др. Под руководством О. А. Ивашкевича впервые в практике белорусско-китайского сотрудничества в области высшего образования с 2006 г. начала действовать совместная аспирантура БГУ и Харбинского университета науки и техники, в этом же китайском университете создана китайско-белорусская образовательно-научная лаборатория по исследованию наноуглеродных материалов. В 2010 г. создан Белорусско-Китайский инновационный центр, учрежденный БГУ и Управлением науки и техники Народного

правительства Харбина, при функционировании которого заключены и выполнены контракты на сумму около 1 млн долл. США. В 2017 г. на базе Даляньского политехнического университета создан китайско-белорусский совместный институт, в котором осуществляется обучение по физике, прикладной физике, механике, инженерной механике. В 2019 г. на базе БГУ создан белорусско-китайский совместный образовательный институт, партнером которого стал Даляньский политехнический университет. С 1 сентября 2019 г. в институте начнется обучение по таким специальностям, как физика, механика и математическое моделирование, мировая экономика. За заслуги в организации сотрудничества Даляньский политехнический университет присвоил академику О. А. Ивашкевичу звание почетного профессора. Под его руководством началось научное сотрудничество с китайской авиакосмической корпорацией (China Aerospace Science and Industry Corporation, CASIC) в области синтеза новых материалов. В знак признания научных достижений Олега Анатольевича CASIC включила его в 2017 г. в состав экспертного комитета Инновационного центра прикладной химии. Опыт работ БГУ с CASIC стал основой для сотрудничества с китайской корпорацией «Великая стена», с помощью которой в 2018 г. был успешно запущен первый белорусский студенческий спутник.

Олег Анатольевич неоднократно удостоивался государственных наград. В 2009 г. Указом Президента Республики Беларусь от 18 июня № 322 награжден медалью Франциска Скорины, в 2012 г. избран почетным доктором Сибирского отделения Российской академии наук. В 2013 г. цикл работ «Новые неорганические соединения и материалы на основе микро- и наноразмерных частиц: получение, свойства, применение» коллектива авторов (О. А. Ивашкевич, А. И. Лесникович, М. В. Артемьев) был отмечен Государственной премией в области науки и техники. В 2016 г. Олегу Анатольевичу Указом Президента Республики Беларусь от 24 ноября 2016 г. № 431 присвоено звание «Заслуженный деятель науки Республики Беларусь».

О. А. Ивашкевич является автором более 480 научных работ, включая 51 авторское свидетельство, 260 статей, из которых 155 представлены в международной базе данных Scopus и опубликованы в таких высокорейтинговых журналах, как «Nature» (IF 44.958), «Chemistry-A European Journal» (IF 5.160), «Journal of Physical Chemistry C» (IF 4.484), «Inorganic Chemistry» (IF 4.700), «Organometallics» (IF 3.862) и др. Он – автор учебника «Строение вещества» и учебного пособия «Прикладная квантовая химия», имеющих гриф Министерства образования Республики Беларусь для химических специальностей учреждений высшего образования, а также научной монографии «Новые соединения и материалы на основе

микро- и наноразмерных частиц: получение, свойства, применение». Олег Анатольевич подготовил 2 докторов и 5 кандидатов химических наук, является членом президиума Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь.

Научный и педагогический коллективы комплекса БГУ высоко ценят О. А. Ивашкевича как выдающегося ученого, внесшего значимый вклад в химическую науку, как уникального руководителя, способного совмещать административную, научную и педагоги-

ческую деятельность, при этом оставаясь человеком внимательным, чутким, доброжелательным, всегда готовым помочь окружающим, но в то же время удивительно скромным, никогда не считающим времени и усилий, отданных общему делу.

Коллектив комплекса БГУ, редколлегия журнала поздравляют Олега Анатольевича с юбилеем и от всей души желают крепкого здоровья, благополучия, новых творческих успехов в науке и многосторонней деятельности на благо Республики Беларусь.

АННОТАЦИИ ДЕПОНИРОВАННЫХ В БГУ РАБОТ INDICATIVE ABSTRACTS OF THE PAPERS DEPOSITED IN THE BSU

УДК 54(075.4)

Сечко О. И. **Химия** [Электронный ресурс] : электрон. учеб.-метод. комплекс для слушателей фак. доунив. образования при подготовке к прохождению вступ. испытаний в форме централиз. тестирования / О. И. Сечко ; БГУ. Электрон. текстовые дан. Минск : БГУ, 2018. 52 с. : табл. Библиогр.: с. 51–52. Режим доступа: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/226355>. Загл. с экрана. Деп. 07.08.2019, № 008307082019.

Электронный учебно-методический комплекс содержит материал по курсу «Химия». Состоит из следующих разделов: пояснительной записки, теоретического раздела, практического раздела, раздела контроля знаний, вспомогательного раздела. Адресуется слушателям факультета доуниверситетского образования при подготовке к прохождению вступительных испытаний в форме централизованного тестирования.

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Матулис Виталий Э., Рагойжа Е. Г., Серебрянская Т. В., Григорьев Ю. В., Ивашкевич О. А.</i> Исследование строения и свойств комплексов хлорида платины(II) с (2-алкилтетразол-5-ил)уксусной кислотой методами квантовой химии и ЯМР-спектроскопии	3
<i>Сапарова Д. С., Богатиков А. Н., Матулис Вадим Э., Дегтярик М. М., Ивашкевич О. А.</i> ИК-спектры монометаллических комплексов галогенидов меди(II) с 1-трет-бутил-1,2,4-триазолом: экспериментальное и квантово-химическое исследование.....	12
<i>Малаховский П. О., Артемьев М. В.</i> Формирование латерально-ориентированных монослоев плазмонных нанопластин серебра и их ансамблей с квантовыми точками селенида кадмия на поверхности тонкой полимерной пленки.....	21
<i>Горбачев Г. И., Стахевич С. И., Логинова Н. В., Ксендзова Г. А., Осипович Н. П., Слабко И. Н., Буткевич В. В., Макаревич Ж. А., Бутько Л. В.</i> Биофармацевтические аспекты технологии ранозаживляющих гелей, содержащих комплекс серебра(I) с 2-(4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксибензилсульфанил)уксусной кислотой	29
<i>Никишев П. А., Ксендзов Е. А., Шиман Д. И., Гапоник Л. В., Костюк С. В.</i> Синтез функционализированного полиизобутилена и его блок-сополимеров с D,L-лактидом	40
<i>Врублевская О. Н., Шикун М. А.</i> Электрохимический синтез покрытий из сплава Sn–Ag в сульфатном растворе.....	51
<i>Цыбульская Л. С., Перевозников С. С., Шендюков В. С.</i> Состав, структура и свойства химически осажденных покрытий никель – фосфор – медь	62
<i>Воробьева Т. Н., Галуза М. Г., Врублевская О. Н., Понятовский О. В., Веретенникова Е. А.</i> Электрохимическое осаждение сплава медь – олово из гликолевых электролитов	69
<i>Заяц М. Ф., Лещёв С. М.</i> Разработка методик определения остаточных количеств инсектицида пиметрозина в воде, почве, огурце и рапсе	79

ЮБИЛЕИ

Олег Анатольевич Ивашкевич	88
Аннотации депонированных в БГУ работ.....	91

CONTENTS

ORIGINAL PAPERS

<i>Matulis Vitaly E., Ragoyja E. G., Serebryanskaya T. V., Grigoriev Y. V., Ivashkevich O. A.</i> Study of structure and properties of platinum(II) chloride complexes with (2-alkyltetrazol-5-yl)acetic acid by quantum chemistry and NMR-spectroscopy methods	3
<i>Saparova D. S., Bogatkov A. N., Matulis Vadim E., Degtyarik M. M., Ivashkevich O. A.</i> IR-spectrum of monometallic copper(II) halogenide complexes with 1- <i>tert</i> -butyl-1,2,4-triazole: experimental and quantum chemical studies	12
<i>Malakhovsky P. O., Artemyev M. V.</i> Formation of laterally-oriented monolayers of plasmonic silver nanoplates and their ensembles with cadmium selenide quantum dots on the surface of thin polymeric film	21
<i>Harbatsevich H. I., Stakhevich S. I., Loginova N. V., Ksendzova G. A., Osipovich N. P., Slabko I. N., Butkevich V. V., Makarevich Zh. A., But'ko L. V.</i> Biopharmaceutical aspects of technology of wound-healing gels containing silver(I) complex with 2-(4,6-di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dihydroxyphenylsulphonyl)acetic acid	29
<i>Nikishau P. A., Ksendzov E. A., Shiman D. I., Gaponik L. V., Kostjuk S. V.</i> Synthesis of functionalized polyisobutylene and its block copolymers with D,L-lactide.....	40
<i>Vrublevskaya O. N., Shikun M. A.</i> Electrochemical synthesis of Sn–Ag alloy coatings in sulphate solution	51
<i>Tsybul'skaya L. S., Perevoznikov S. S., Shendyukov V. S.</i> Composition, structure and properties of electroless deposited nickel–phosphorus–copper coatings.....	62
<i>Vorobyova T. N., Haluza M. G., Vrublevskaya O. N., Paniatouski A. V., Veretennikova E. A.</i> Electrodeposition of copper–tin alloys from glycol electrolytes.....	69
<i>Zayats M. F., Leschev S. M.</i> The development of methods for the determination of residues of the insecticide pymetrozine in water, soil, cucumber and rape	79

JUBILEES

Oleg Anatol'evich Ivashkevich.....	88
Indicative abstracts of the papers deposited in the BSU	91

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.
№ 2. 2019**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

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

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

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

E-mail: jchem@bsu.by

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

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

Редактор *Т. Р. Джум*
Технические редакторы *Ю. А. Тарайковская,*
В. В. Пишкова
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 30.08.2019.
Тираж 100 экз. Заказ 318.

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

© БГУ, 2019

**Journal
of the Belarusian State University. Chemistry.
No. 2. 2019**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.

Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.

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

E-mail: jchem@bsu.by

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

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

Editor *T. R. Dzhum*
Technical editors *Y. A. Taraikouskaya,*
V. V. Pishkova
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 30.08.2019.
Edition 100 copies. Order number 318.

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

© BSU, 2019