



БЕЛОРУССКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY

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

Выходит один раз в полугодие

1

2018

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

EDITORIAL BOARD

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

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

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

УДК 544.7+576

LUMINESCENT QUANTUM DOTS ENCAPSULATED BY ZWITTERIONIC AMPHIPHILIC POLYMER: SURFACE CHARGE-DEPENDENT INTERACTION WITH CANCER CELLS

**E. A. PETROVA^a, T. I. TERPINSKAYA^a, A. A. FEDOSYUK^b, A. V. RADCHANKA^b,
A. V. ANTANOVICH^b, A. V. PRUDNIKAU^b, M. V. ARTEMYEV^b**

^a*Institute of Physiology, National Academy of Sciences of Belarus, 28 Akademičnaja Street, Minsk 220072, Belarus*

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

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

Here, we prepared water-soluble highly luminescent CdSe/ZnS quantum dots having different surface charge and examined how zeta potential of quantum dots affected their uptake by cancer cells. Water soluble quantum dots with varied zeta potential were prepared through encapsulation with amphiphilic polymer poly(maleic anhydride-alt-1-tetradecene) (PMAT) containing zwitterions formed by spatially separated carboxyl and quaternary amino groups. Varying the ration

Образец цитирования:

Петрова Е. А., Терпинская Т. И., Федосюк А. А., Радченко А. В., Антанович А. В., Прудников А. В., Артемьев М. В. Люминесцентные квантовые точки, инкапсулированные цвиттер-ионным амфифильным полимером: влияние поверхностного заряда на взаимодействие с опухолевыми клетками // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 3–13 (на англ.).

For citation:

Petrova E. A., Terpinskaya T. I., Fedosyuk A. A., Radchanka A. V., Antanovich A. V., Prudnikau A. V., Artemyev M. V. Luminescent quantum dots encapsulated by zwitterionic amphiphilic polymer: surface charge-dependent interaction with cancer cells. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 3–13.

Авторы:

Елена Александровна Петрова – научный сотрудник.
Татьяна Ильинична Терпинская – научный сотрудник.
Александра Александровна Федосюк – младший научный сотрудник.
Александра Валерьевна Радченко – студентка химического факультета. Научный руководитель – М. В. Артемьев.
Артем Владимирович Антанович – младший научный сотрудник.
Анатолий Викторович Прудников – младший научный сотрудник.
Михаил Валентинович Артемьев – заведующий лабораторией.

Authors:

Elena A. Petrova, researcher.
helen_iseu@mail.ru
Tatiana I. Terpinskaya, researcher.
terpinskayat@mail.ru
Aleksandra A. Fedosyuk, junior researcher.
sasha-fl8@mail.ru
Aliaksandra V. Radchanka, student at the faculty of chemistry.
sasha-fl8@mail.ru
Artsiom V. Antanovich, junior researcher.
antanovi4@gmail.com
Anatol V. Prudnikau, junior researcher.
nanochem@mail.ru
Mikhail V. Artemyev, head of the laboratory.
m_artemyev@yahoo.com

of negatively charged carboxyl and positively charged quaternary amino-groups during chemical modification of PMAT we control the sign and magnitude of zeta potential of encapsulated quantum dots. Quantum dots having nearly equal amount of carboxyl and quaternary amino groups possess pH-controlled zeta potential which can vary from negative to positive value when pH changes from basic to acidic condition. Cellular uptake of encapsulated quantum dots has been found to be strongly dependent of their surface charge: positively charged quantum dots efficiently internalized by cells, while negatively charged adsorbed mostly at the cell membrane. Zwitterionic QDs do not demonstrate any charge-dependent cellular toxicity at least within few hours. Long-term incubation of cells stained with zwitterionic quantum dots results in the decrease of the fluorescence signal mainly due to the cell proliferation.

Key words: quantum dots; zwitterion; zeta potential; nanoparticle uptake.

Acknowledgements. Authors acknowledge partial financial support from CHEMREAGENTS and Convergence programs.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ, ИНКАПСУЛИРОВАННЫЕ ЦВИТТЕР-ИОННЫМ АМФИФИЛЬНЫМ ПОЛИМЕРОМ: ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ОПУХОЛЕВЫМИ КЛЕТКАМИ

Е. А. ПЕТРОВА¹⁾, Т. И. ТЕРПИНСКАЯ¹⁾, А. А. ФЕДОСЮК²⁾, А. В. РАДЧЕНКО²⁾,
А. В. АНТАНОВИЧ²⁾, А. В. ПРУДНИКОВ²⁾, М. В. АРТЕМЬЕВ²⁾

¹⁾Институт физиологии НАН Беларуси, ул. Академическая, 28, 220072, г. Минск, Беларусь

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

На основе приготовленных водных коллоидных растворов люминесцентных квантовых точек CdSe/ZnS, имеющих различный поверхностный заряд, исследовано, как дзета-потенциал квантовых точек влияет на их поглощение опухолевыми клетками. Водорастворимые квантовые точки с варьируемым дзета-потенциалом получены посредством инкапсуляции амфифильным полимером – полималеиновым ангидрид-альт-1-тетрадецем (ПМАТ), содержащим цвиттер-ионы, образованные пространственно разделенными карбоксильными и четвертичными аммонийными группами. Варьируя соотношение отрицательно заряженных карбоксильных и положительно заряженных четвертичных аммонийных групп в процессе химической модификации ПМАТ, можно контролировать знак и величину дзета-потенциала инкапсулированных квантовых точек. Квантовые точки, несущие на поверхности примерно равное количество карбоксильных и четвертичных аммонийных групп, обладают рН-зависимым дзета-потенциалом, который может изменяться от отрицательного до положительного значения при переходе от щелочной среды к кислой. Обнаружено, что поглощение клетками инкапсулированных квантовых точек существенно зависит от их поверхностного заряда: положительно заряженные поглощаются клетками, тогда как отрицательно заряженные главным образом адсорбируются на их мембране. Цвиттер-ионные квантовые точки не проявляют заметной цитотоксичности по крайней мере в течение нескольких часов. Длительная инкубация клеток, меченных цвиттер-ионными квантовыми точками, приводит к уменьшению люминесцентного сигнала, что в значительной мере обусловлено клеточной пролиферацией.

Ключевые слова: квантовые точки; цвиттер-ион; дзета-потенциал; поглощение наночастиц.

Благодарность. Авторы выражают благодарность за частичную финансовую поддержку государственных программ научных исследований «Химреагенты» и «Конвергенция».

Introduction

Semiconductor colloidal nanocrystals or quantum dots (QDs) with size-tunable optical properties have found numerous applications in biological assays and detection platforms [1–4]. Such QDs are primarily prepared in organic solvents at high temperatures and, hence, are covered with hydrophobic ligands. In order to use such particles in biological systems, QDs are required to be soluble in water, what can be achieved by additional post-synthetic treatment. In order to promote transfer of QDs into aqueous buffer solutions several strategies were developed, the majority of which can be essentially divided into two main categories: polymer encapsulation and ligand exchange [5–7]. Utilization of amphiphilic polymers as solubilizing agents

provides colloidal stability of nanoparticles (NPs) in aqueous solutions, allows controlling hydrodynamic size and surface charge of NPs and also enables introduction of functional groups that can be further utilized for chemical functionalization of NPs' surface [5; 6; 8–10].

Surface charge of NPs is a key parameter that determines their colloidal stability, interaction with macromolecules and cell surfaces and influences NPs' performance in a variety of biomedical assays [11–14]. Utilization of amphiphilic polymers based on poly(maleic anhydride) for encapsulation of NPs has demonstrated promising opportunities for engineering of NPs' coating that can be implemented in biolabeling. While NPs' shape and size significantly contribute to their interaction with cells, the nature of functional groups on the NPs' surface plays the major role [12; 14]. While NPs encapsulated with non-modified poly(maleic anhydride) derivatives possess negative charge provided by carboxyl groups on their surface, it is possible to prepare through certain polymer modification NPs with desirable surface functional groups and charge.

Earlier, poly(ethylene glycol) (PEG)-decorated poly(maleic anhydride) derivatives have been reported to reduce non-specific and prevent protein adsorption [6]. Due to its relative inertness and hydrophilic nature, PEG is widely used to provide biocompatibility to polymers and various NPs [15–18]. Overall neutral surface charge on nanoparticles can also be obtained through the surface modification of nanoparticles with zwitterionic ligands by ligand exchange technique [7; 18–21] or encapsulation methods [22; 23]. Strong interaction of the zwitterions with water molecules can also provide good NPs biocompatibility. In comparison to PEG, zwitterions provide smaller hydrodynamic size of NPs and contain both positively and negatively charged groups that provide an overall neutral charge. This, in turn, prevents particles from aggregation via interaction with various charged species that are always present in biological media.

Recently QDs encapsulated with poly(maleic anhydride-alt-1-tetradecene) (PMAT) partially functionalized with N,N-dimethylethylenediamine were used as intracellular labels with proton-sponge properties [22]. Polymer modification with ternary amino compound allowed preparation of QDs with surface charge that depends on the number of introduced ternary amino and remaining carboxyl groups in the polymer coating. On the other hand, diamine functionalization of PMAT-encapsulated QDs that carry surface carboxyl groups often results in their aggregation in aqueous solution due to electrostatic charge screening and charge neutralization. In current work we utilize another strategy that consists in controlled modification of PMAT in organic solution using quaternary amino-compound ((2-aminoethyl)trimethylammonium chloride) and subsequent encapsulation of highly luminescent CdSe/ZnS core-shell QDs with obtained zwitterionic polymer. Since quaternary amino group provides pH-independent positive surface charge, total zeta potential of encapsulated QDs may be a simple function of pH and the ratio of the number of carboxyl groups to the number of quaternary amino groups on the surface of QDs. Remaining carboxyl groups of PMAT provide pH-dependent local negative charge on the surface of QDs. We prepared two types of quaternary amine-modified PMAT that have positive (+) and close to neutral (+/–) zeta potential and examined the effect of QDs' charge on cellular interactions and nonspecific binding with living cells (Ehrlich Ascites Carcinoma (EAC), human leucocytes, rat glioma C6). Investigation of the correlation between the physical and chemical properties of QDs and their cellular uptake is essential for understanding and controlling these interactions [24–28]. The information on QDs excretion is also very essential, since it determines the intensity of the fluorescent signal in labeled cells and allows tracking their pathways within cell using optical microscopy [29].

Materials and methods

Materials. Chemicals. Poly(maleic anhydride-alt-1-tetradecene) (PMAT, MW = 9000), (2-aminoethyl)trimethylammonium chloride hydrochloride (AETA), N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide (EDC), NaOH, 1-hexanethiol, anhydrous chloroform, cellulose acetate membrane (cut-off = 12 kDa) were purchased from Sigma-Aldrich. 7-Aminoactinomycin (7-AAD), propidium iodide (PI), Hoechst 33342, Trypan blue were purchased from Sigma. Cell TraceViolet (CTV) was purchased from Molecular Probes.

Cell culture media and supplements. Hanks' balanced salt solution (HBSS), phosphate buffered saline (PBS), high glucose Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM), trypsin-EDTA solution, antibiotic-antimycotic solution (100×) with 10,000 units penicillin, 10 mg streptomycin and 25 µg amphotericin B per ml were purchased from Sigma-Aldrich. Sodium pyruvate (100×) was purchased from Gibco by Life Technologies, USA. Fetal calf serum (FCS) was purchased from HyClone, Thermo Scientific, UK.

Modification of PMAT with quaternary amine AETA (PMAT-AETA). For the preparation of (+/–) or (+) QDs 18 or 53 mg of AETA respectively was dissolved in 5 mL of dry dioxane at 80 °C. After 20 min 30 mg PMAT was added to the dioxane solution and the mixture was stirred at 80 °C for 3 h. Then EDC was added in a 4-fold excess to AETA and the reaction mixture was then stirred at 50 °C for additional 2 h. After that the solution was cooled down to room temperature and stirred overnight in order to complete the

reaction of PMAT carboxyl groups with AETA. After that dioxane was evaporated at 50 °C and the solid phase was dissolved in aqueous solution of NaOH with pH 12. Modified polymer was purified from the excess of small molecules by overnight dialysis against distilled water at room temperature using cellulose acetate membrane.

After the purification modified polymer was dried at 60 °C and redissolved in anhydrous chloroform. Concentration of the modified PMAT in chloroform was determined on the basis of the initial amount of the polymer introduced into reaction. Resultant solution was filtered through 0.2 µm Nylon membrane and stored at +4 °C in dark.

Synthesis, encapsulation and characterization of QDs. CdSe/ZnS core-shell QDs with core diameter of 2.9 nm and emission peak at $\lambda = 570$ nm were synthesized according to standard procedure. NCs were purified by precipitation with isopropanol and redissolved in chloroform. Average surface area of QDs was calculated from the average diameter of corresponding core-shell NCs that was determined using transmission electron microscopy (TEM). TEM samples were prepared by drying a droplet of the chloroform solution of NCs on carbon-coated copper grids. TEM micrographs were acquired using LEO 906E transmission electron microscope.

In order to achieve stable and reproducible results during encapsulation, the surface of QDs was capped with hexanethiol via ligand-exchange procedure. To ensure complete encapsulation of QDs with polymer, the total amount of the added polymer was in a 2.5-fold weight excess to QDs. For encapsulation the mixture of polymer and QDs was stirred for 24 h and dried at room temperature. Resultant glass-like solid phase of encapsulated QDs along with the excess of polymer was dissolved in distilled water or aqueous NaOH solution with pH 12 and centrifuged at 10 000 rpm for 5 min to remove insoluble residuals. The excess of polymer was removed from aqueous colloidal solutions of encapsulated QDs by ultrafiltration through commercial fiber membrane filter with cut-off ≈ 100 kDa and subsequent dialysis against distilled water. Finally, the solution was filtered through 0.2 µm Nylon membrane.

Concentration of CdSe/ZnS QDs encapsulated with PMAT was determined using molar extinction coefficient of corresponding core NCs from the reference data. Zeta potential of encapsulated colloidal NCs in different buffers was measured using Malvern Zetasizer Nano ZS90 instrument.

Cells. *Ehrlich Ascites Carcinoma*. EAC cells were maintained by weekly serial intraperitoneal transplantation, freshly drawn from a donor. The EAC cells were isolated from the peritoneal cavity of mice bearing 8-day-old ascites tumors. The cells were washed twice and resuspended in HBSS. The viability of EAC cells was more than 95 % as determined by propidium iodide/7-AAD exclusion (flow cytometry). We followed World Health Organization's International Guiding Principles for Biomedical Research involving Animals.

Human leucocytes. Leucocytes were separated from heparinized venous blood by lysing erythrocytes in a solution containing 155 mmol/L ammonium chloride, 10 mmol/L sodium bicarbonate and 0.1 mmol/L EDTA for 10 min. The leucocyte fraction was washed twice and resuspended in HBSS. Isolated leucocytes were used in the experiments immediately. Leucocytes viability was more than 90 % as determined by propidium iodide or 7-AAD exclusion (flow cytometry).

QDs-cell interaction. *QDs uptake and short-time toxicity*. EAC cells or leucocytes suspensions (in HBSS, unless stated otherwise) were transferred into 96-well round-bottom plate. After that, QDs were introduced in the amount necessary to achieve the final concentration of 0.1–0.3 µmol/L of nanoparticles and then plates were incubated for 0.5 h. Cellular uptake of QD was measured using flow cytometry (PE-A channel) and QD distribution in cells was visualized with fluorescent microscope. Cell viability was determined by 7-AAD exclusion (flow cytometry).

QDs long-term toxicity and elimination. We analyzed the changes in the fluorescent signal from cells stained with QD or dye CTV. EAC cells were stained in HBSS with CTV according to the manufacturer's manual or with QDs for 20 min, washed twice in HBSS and resuspended in DMEM containing 10 % FBS and antibiotic-antimycotic. Cells were cultivated on 24-well plate (Greiner, Austria) for 2 days at 37 °C in CO₂ incubator (Shellab, USA) with CO₂ level of 5 %. After 0.5, 4, 24, 28, 48 h of incubation the aliquots of the cell suspension were drawn and used for flow cytometry analysis. Cells viability was investigated using 7-AAD test. QDs and CTV fluorescence intensity was registered only for living cells.

Instrumental analysis. *Flow cytometry*. Flow cytometry analysis was performed using BD FACSCanto II and Diva 7.0 software (Becton Dickinson, USA). Gating of human leucocytes based on FSC/SSC was performed to separate granulocytes, monocytes and lymphocytes.

Optical microscopy. A suspension of EAC cells was placed on a glass plate and optical images were obtained using Leitz MPV-2 and Opton microscopes with 16× and 25× objectives. Mercury lamp was used for fluorescence excitation ($\lambda = 365$ nm) and PLOEMOPAK system with emission filters at 370–490 and

520–700 nm range were used for the registration of fluorescence images. The images were registered with Leica DC300 F digital camera controlled by Leica IM1000 software.

For nuclei visualization cells were stained with 10^{-5} mol/L Hoechst 33342 in PBS (20 °C, 15–30 min).

Fluorescence quenching by Trypan blue. Fluorescence intensity of stained cells was registered at first in the absence of Trypan blue and then 5 min after the addition of 1 % solution of Trypan blue. Trypan blue fluorescence was registered at PerCP-Cy5.5-A channel, while QDs fluorescence registered at PE-A channel. Dead cells which have been Trypan blue-positive were excluded from analysis. Trypan blue-induced fluorescence quenching of membrane-associated QDs was measured in living cells only.

Statistical analysis. Statistical analysis was performed using Excel Software and Statistics 7. The deviations were considered significant for p values < 0.05 according to the Mann – Whitney test. Experimental points are presented as the mean values $\pm$ SEM.

Results and discussion

Figure 1 schematically demonstrates the formation zwitterions via PMAT modification with AETA and the structure of encapsulated QDs.

Figure 1 shows that during encapsulation chemically modified PMAT creates hydrophobic bilayer on the surface of CdSe/ZnS QDs via Van der Waals interaction of C12 aliphatic side chains of PMAT and hexanethiol bound to the surface Zn atoms of QDs. Pairs of carboxyl and quaternary amino groups on the surface of PMAT nano-capsule create spatially separated zwitterions with the negative charge of carboxyl groups partially or fully compensated by positive charge of amino groups. Overall zeta potential of encapsulated QDs depends on the ratio of carboxyl and quaternary amino groups. Table 1 represents characteristics of QDs encapsulated with three different PMAT-based polymers.

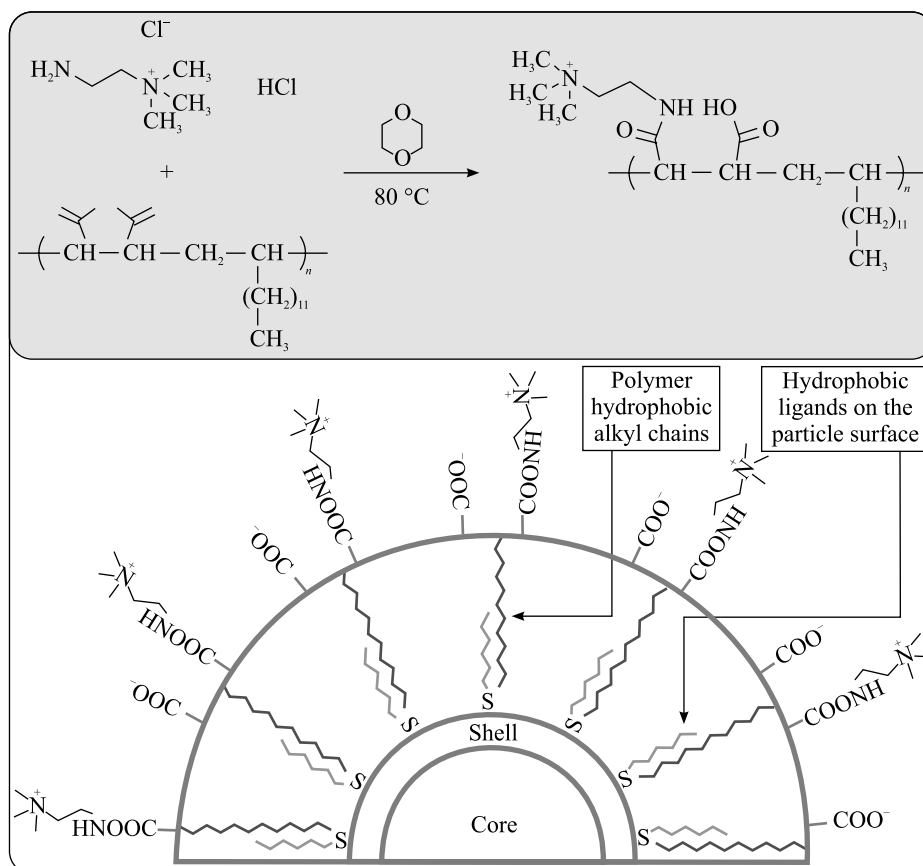


Fig. 1. Scheme of the formation of zwitterions by the chemical modification of PMAT with quaternary amine AETA (top) and the structure of highly luminescent CdSe/ZnS QDs encapsulated with zwitterion-containing PMAT (bottom). The ratio of carboxyl and quaternary amino groups can be tuned from 0 % for (–)QDs to 50 % for (+/–)QDs and to nearly 100 % for (+)QDs

Table 1

Zeta potential and hydrodynamic size determined by DLS-measurements of CdSe/ZnS QDs encapsulated with three different types of polymers: pure PMAT (–), PMAT fully (+) and partially (+/–) functionalized with quaternary amine AETA (MES buffer, pH 7.4)

QDs sample name	ζ-Potential, mV	Hydrodynamic size, nm
(–)QDs	–40	14
(+)QDs	+30	22
(+/–)QDs	–4	18

The data in table 1 shows that QDs encapsulated with pure PMAT ((–)QDs) show strongly negative surface charge due to the dissociation of surface carboxyl groups. QDs encapsulated with 100 % AETA-modified PMAT ((+)QDs) show large positive surface charge, while 50 % modified PMAT ((+/–)QDs) possess nearly zero zeta potential at pH 7.4. Hydrodynamic size of all encapsulated QDs was around 15–20 nm.

To determine optimal conditions for further comparative experiments, we initially measured the uptake of QDs by tumor cells in different buffers. The uptake of (–)QDs by tumor cells is sensitive to the presence of Ca^{2+} and less sensitive to Mg^{2+} in the solution. Ca/Mg-free PBS buffer affords weak staining, as well as PBS with glucose. However, the addition of Mg^{2+} increases (–)QDs binding threefold and Ca^{2+} – almost fivefold. Since Hank's buffer is based on PBS with added Ca^{2+} , Mg^{2+} and glucose, HBSS is more suitable for staining live cells with (–)QDs than standard PBS. Addition of fetal bovine serum remarkably inhibits (–)QDs uptake by tumor cells.

Earlier, T. Geelen et al. [30] on the example of mouse macrophages (RAW cells) demonstrated that Ca- and Mg-ions in incubation media provide efficient uptake of phosphatidylserine-containing paramagnetic liposomes. Authors suggested the major role in the uptake of Ca^{2+} -dependent receptors involved in the recognition of apoptotic cells expressing phosphatidylserine, such as, LOX-1 (lectin-like oxidized low-density lipoprotein receptor-1) scavenger receptor, whose calcium-dependent nature was revealed by J. E. Murphy et al. [31]. In our work we used different cell type and QDs used in this study were not conjugated to phosphatidylserine and thus another explanation of the increased QDs uptake in the presence of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions was proposed. Investigation of neurotransmission demonstrated that Ca^{2+} ions are involved in the regulation of vesicular transport of neurotransmitters [32]. All this data suggests that Ca^{2+} ions are possibly involved in the regulation of vesicular transport of nanoparticles. However, detailed analysis of the ion-dependent transport is beyond the scope of current paper.

After that we compared the efficiency of cellular uptake of encapsulated QDs with different surface charge. Figure 2 shows fluorescence images of EAC cells stained with differently charged (–)QDs and (+)QDs.

The influence of zeta potential on the nanoparticle uptake still remains a debatable subject. Positive surface charge can provoke strong electrostatic attraction of nanoparticles in the negatively charged regions of plasma membrane and adsorption and internalization of nanoparticles [33; 34]. At the same time ca. 100 nm (by hydrodynamic size) negatively charged nanoparticles were efficiently absorbed by Caco-2 and epithelial MDCK cells [35–38]. Generally, nanoparticles with stronger zeta potential regardless of its sign exhibited better uptake by phagocytic cells. At the same time positively charged nanoparticles are always absorbed more efficiently than negatively charged ones [33]. Our results also demonstrate that positively charged encapsulated QDs are better absorbed by cells and the shift of zeta potential to neutral values decreases absorption efficiency.

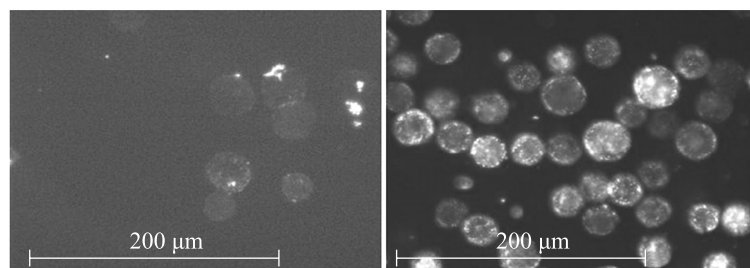


Fig. 2. Representative fluorescence images of EAC cells stained with (–)QDs (left) and (+)QDs (right)

In order to determine how the surface charge of QDs affects cell labeling, we examined cellular staining using (+/-)QDs with pH-tunable zeta potential. Figure 3 shows that while (-)QDs and (+)QDs have strongly negative and positive zeta potentials respectively in the wide range of pH, ξ value of (+/-)QDs varies from ca. -20 mV at pH >10 to +30 mV at pH < 5. The zwitterions on the surface of (+/-)QDs formed by paired quaternary amine and carboxyl groups provide different surface charge to the whole QD depending on the degree of carboxyl group deprotonation at different pH.

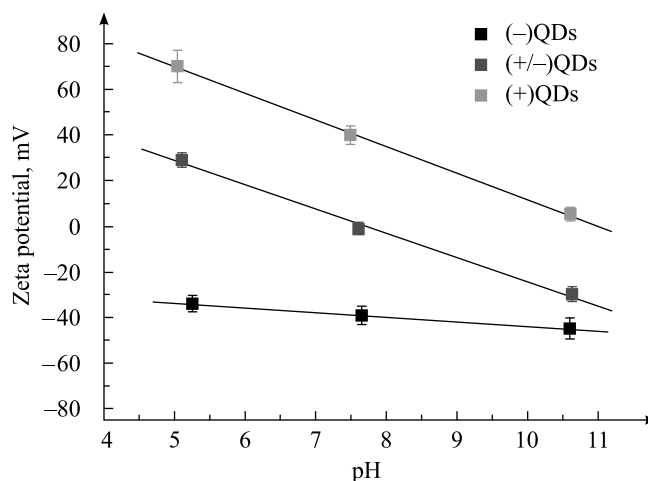


Fig. 3. The influence of pH on zeta potential of (-)QDs, (+)QDs and (+/-)QDs in different buffers. Dashed lines are linear fitting for corresponding experimental points

Figure 4 demonstrates that pH value has significant influence on the cell labeling with (+/-)QDs.

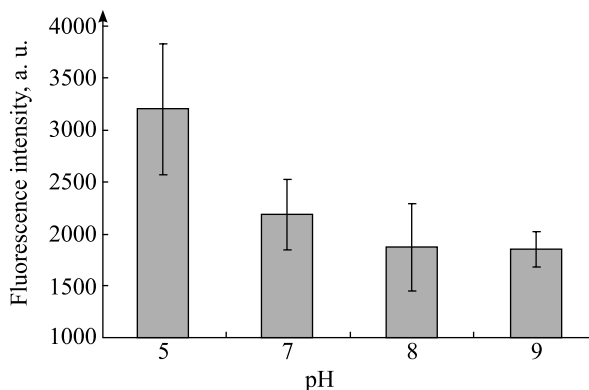


Fig. 4. pH-Dependent EAC cell staining with (+/-)QDs measured by fluorescence intensity ($n = 4$)

From fig. 4 we see that pH level has remarkable influence on the cellular staining with (+/-)QDs. These QDs interact with cells more efficiently in acidic solutions than in neutral or basic media. Although 98–100 % of EAC cells were stained with (+/-)QDs at all studied pH levels, the total amount of bound QDs (fluorescence intensity) was strongly pH-dependent. Tumor microenvironment is known to be acidic due to the abnormal metabolism of glucose and lactic acid production [38; 39] and the enhanced activity of proton transporters that pump out protons from the cells into the extracellular space [40–42]. Thus, positive zeta potential of (+/-)QDs in tumor tissues can increase and the nanoparticles will be better absorbed by tumor cells in comparison to normal tissues.

Besides the influence of zeta potential on staining efficiency, its possible effect on the cytotoxicity of encapsulated QDs was also considered. Figure 5 demonstrates that (-)QDs, (+)QDs and (+/-)QDs do not show cytotoxicity during 4 h, but promote cell death after 24 and 48 h incubation.

To date different mechanisms were proposed to explain possible cytotoxicity of CdSe/ZnS QDs, including the release of Zn^{2+} , Cd^{2+} or Se^{2-} ions that have negative effect on cells [43–45]. The mechanism of cytotoxicity can involve active oxygen forms, changes in permittivity of mitochondrial membranes, triggering of DNA damage and induction of apoptosis and necrosis [46–50]. QDs were also shown to be able to generate active oxygen forms upon photoexcitation in *Escherichia coli* stained with QDs [45]. Our results did not provide

clear evidence that cytotoxicity of QDs depends on their zeta potential. While after 24 h of incubation there was the correlation between decreased cytotoxicity of QDs and stronger positive zeta potential, the results of 48 h incubation did not exhibit such correlation. Taking into account that positive zeta potential of QDs enhances their absorption by cells, we assume that QDs' cytotoxicity does not depend on the fact, whether QDs are absorbed by cells, bound to the cell membrane or located outside the cells in the growth media.

Analysis of the fluorescence images shows that significant portion of QDs is localized near the cell membrane. In order to establish, whether QDs were internalized or attached to the outer side of the cell membrane, we treated cells after the QDs' uptake with Trypan blue. Figure 6 shows the effect of Trypan blue on the fluorescence of EAC cells stained with (–)QDs and (+)QDs.

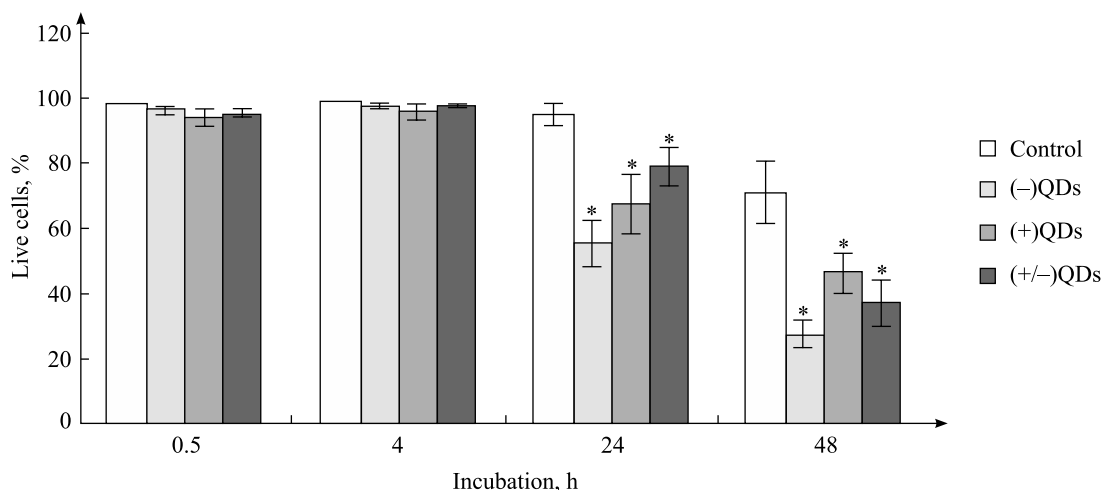


Fig. 5. Viability of EAC cells stained with (–)QDs, (+)QDs, (+/–)QDs during 48 h incubation

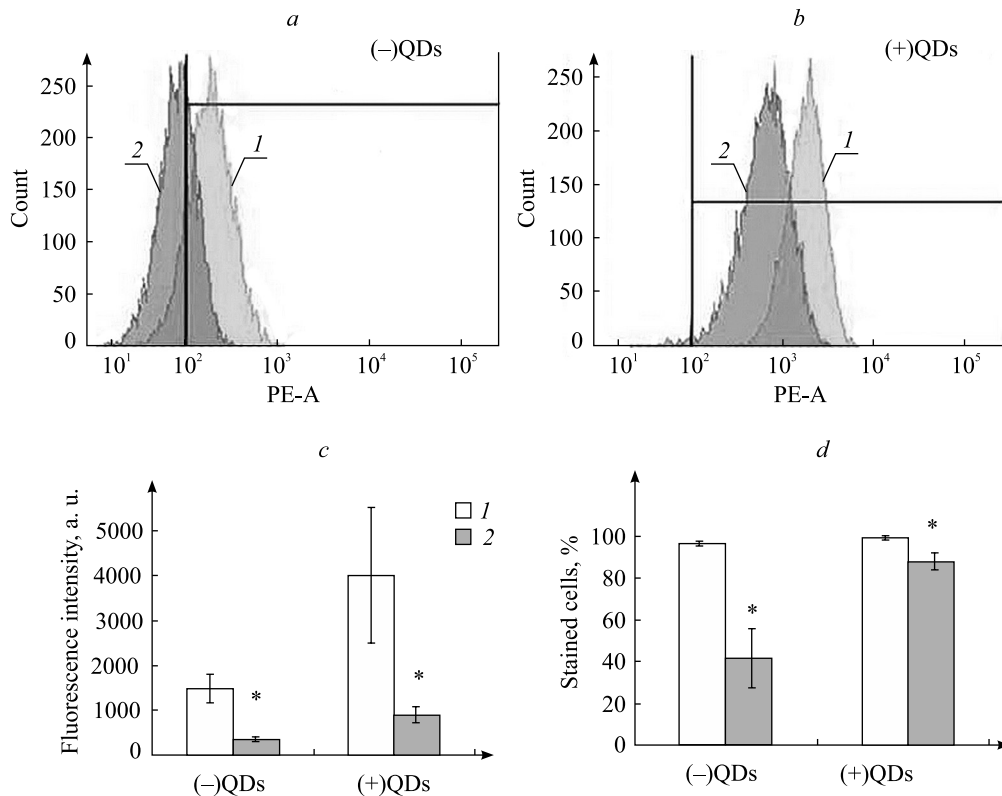


Fig. 6. Flow cytometry histograms (a, b), QDs fluorescence intensity (c) and percentage of stained cells (d) of EAC cells stained 30 min with (–)QDs and (+)QDs and treated with Trypan blue (1 – before Trypan blue treatment, 2 – after Trypan blue treatment); * $p(1-2) < 0.05$ according to the Mann – Whitney test ($n = 4$)

Trypan blue is known to quench the extracellular fluorescence of organic dyes [51; 52], surface-associated QDs and QDs in dead cells but has no effect on QDs internalized by live cells [53]. Figure 6 shows that cells stained with (+)QD have 2–3 times more intensive fluorescence signal in comparison to (–)QD. In both cases Trypan blue treatment results in ca. 4-fold quenching of QDs' fluorescence. Such quenching was not caused by the cell death, since data on fig. 6 demonstrates weak QDs' cytotoxicity. Therefore, the decrease of fluorescence signal can be explained by Trypan blue quenching of QDs localized on the outer side of the cell membrane. The difference between fluorescence signal before and after the treatment with Trypan blue corresponds to the amount of QDs attached to the outer side of the cell membrane. This difference is 2.8 times larger for cells stained with (+)QDs in comparison to (–)QDs which points to much larger amount of (+)QDs bound to the outer side of membrane.

After the quenching of extracellular fluorescence by Trypan blue cells stained with (+)QDs are still much brighter than in case of (–)QDs (see fig. 6). We may conclude that positively charged QDs are better adsorbed on the cell membrane and internalized by cells than negatively charged QDs. Positively charged QDs demonstrate high uptake by different human and animal cells. Studying cellular uptake of (+)QDs by human peripheral blood leucocytes subpopulations we observed that (+)QDs were able to label 90–100 % of all types of examined cells (neutrophils, monocytes, lymphocytes) in the serum-free medium. Additionally we were able to successfully label different tumor cells with (+)QDs including mouse Erlich ascites and hepatoma 22a, rat glioma C6 and human A549 (data not shown).

Figure 7 shows the level and fluorescence intensity of EAC cells stained with both CTV and QDs by 48 h incubation. CTV is not released from the cell by exocytosis and is homogeneously distributed between the daughter cells during division.

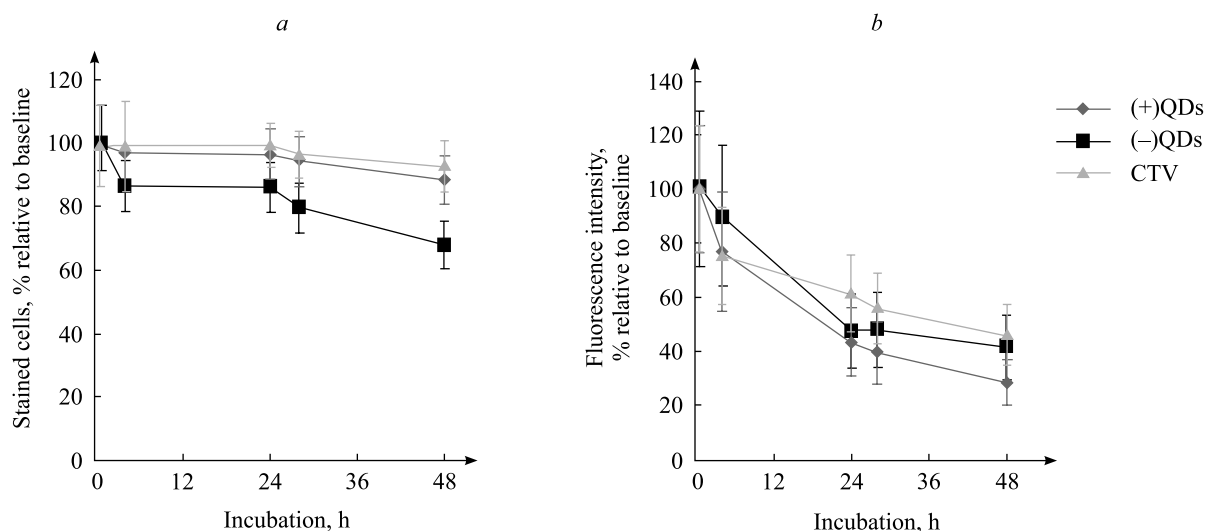


Fig. 7. Percentage of EAC cells stained with (+)QDs or (–)QDs during 48 h incubation *in vitro* ($n = 4$) (a). Fluorescence signal from EAC cells stained with (+)QDs or (–)QDs during 48 h incubation *in vitro* ($n = 4$) (b)

Cells were stained with QDs of different surface charge and CTV for 20 min, washed and cultivated in CTV- and QDs-free Dulbecco's modified Eagle's medium for 2 days in order to estimate the retention time of the fluorescence signal in living cells.

Fluorescence intensity of CTV decreases during 48 h of incubation period, what reflects the proliferation activity of EAC cells. Data analysis performed with ModFit software revealed that most cells divided 1–2 times and belonged to the second and third generations. Intensity dynamics of fluorescence signal in cells stained with (–)QDs and (+)QDs is similar to CTV, what points to the fact that cell division is a major factor that causes temporal decrease of the fluorescence intensity during 48 h incubation period. However, during the incubation period the amount of cells labeled by (–)QDs decreased for ca. 30 %, while the same parameter for (+)QDs and CTV changed insignificantly, what might be probably attributed to less efficient (–)QDs uptake by cells in comparison to positively charged QDs. Since fluorescence signal in the case of QDs decreases slightly faster with incubation time than in the case of CTV, the decrease of the signal cannot be solely attributed to the cell division. For example, different cellular models demonstrated the decrease of QDs' fluorescence due to exocytosis [37; 54; 55] and even to the chemical degradation of nanoparticles [56]. Further studies are required to determine exact mechanisms of fluorescence degradation in different cell cultures, which are important for practical applications of highly luminescent QDs as non-specific cell markers or staining agents.

Conclusions

Encapsulation of highly luminescent CdSe/ZnS quantum dots with chemically modified poly(maleic anhydride-alt-1-tetradecene) by (2-aminoethyl)trimethylammonium chloride allowed obtaining non-specific luminescent stains with controlled zeta potential through the formation of surface zwitterions. The efficiency of the cellular uptake of zwitterionic quantum dots was shown to be dependent on their zeta potential. In comparison to negatively charged quantum dots positively charged ones are better absorbed and internalized by cells. Negatively charged quantum dots tend to bind mainly to a cellular membrane. We did not observe any noticeable zeta potential-dependent toxicity of zwitterionic QDs within few hours. Long-term incubation of cells stained with zwitterionic quantum dots results in the decrease of the fluorescence signal mainly due to the cell proliferation. Highly luminescent quantum dots encapsulated with zwitterionic amphiphilic polymer can be considered as promising non-specific cell-staining agents with charge-controlled nanoparticle-cell interaction.

References

1. Liu J., Lau S. K., Varma V. A., et al. Multiplexed detection and characterization of rare tumor cells in Hodgkin's lymphoma with multicolor quantum dots. *Anal. Chem.* 2010. Vol. 82, issue 14. P. 6237–6243. DOI: 10.1021/ac101065b.
2. Yang X.-Q., Chen C., Peng C.-W., et al. Quantum dot-based quantitative immunofluorescence detection and spectrum analysis of epidermal growth factor receptor in breast cancer tissue arrays. *Int. J. Nanomedicine.* 2011. Vol. 6. P. 2265–2273. DOI: 10.2147/IJN.S24161.
3. Lee J., Kwon Y.-J., Choi Y., et al. Quantum Dot-Based Screening System for Discovery of G Protein-Coupled Receptor Agonists. *ChemBioChem.* 2012. Vol. 13, issue 10. P. 1503–1508. DOI: 10.1002/cbic.201200128.
4. Kairdolf B. A., Smith A. M., Stokes T. H., et al. Semiconductor Quantum Dots for Bioimaging and Biodiagnostic Applications. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2013. Vol. 6. P. 143–162. DOI: 10.1146/annurev-anchem-060908-155136.
5. Pellegrino T., Manna L., Kudera S., et al. Hydrophobic Nanocrystals Coated with an Amphiphilic Polymer Shell: a General Route to Water Soluble Nanocrystals. *Nano Lett.* 2004. Vol. 4, issue 4. P. 703–707. DOI: 10.1021/nl035172j.
6. Yu W. W., Chang E., Falkner J. C., et al. Forming biocompatible and nonaggregated nanocrystals in water using amphiphilic polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, issue 10. P. 2871–2879. DOI: 10.1021/ja067184n.
7. Liu W., Choi H. S., Zimmer J. P., et al. Compact cysteine-coated CdSe(ZnCdS) quantum dots for in vivo applications. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, issue 47. P. 14530–14531. DOI: 10.1021/ja073790m.
8. Lin C.-A. J., Sperling R. A., Li J. K., et al. Design of an amphiphilic polymer for nanoparticle coating and functionalization. *Small.* 2008. Vol. 4, issue 3. P. 334–341. DOI: 10.1002/smll.200700654.
9. Smith A. M., Nie S. Minimizing the hydrodynamic size of quantum dots with multifunctional multidentate polymer ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, issue 34. P. 11278–11279. DOI: 10.1021/ja804306c.
10. Lees E. E., Nguyen T.-L., Clayton A. H. A., et al. The preparation of colloiddally stable, water-soluble, biocompatible, semiconductor nanocrystals with a small hydrodynamic diameter. *ACS Nano.* 2009. Vol. 3, issue 5. P. 1121–1128. DOI: 10.1021/nn900144n.
11. Pochard I., Boisvert J.-P., Persello J., et al. Surface charge, effective charge and dispersion/aggregation properties of nanoparticles. *Polym. Int.* 2003. Vol. 52, issue 4. P. 619–624. DOI: 10.1002/pi.1008.
12. Villanueva A., Cañete M., Roca A. G., et al. The influence of surface functionalization on the enhanced internalization of magnetic nanoparticles in cancer cells. *Nanotechnology.* 2009. Vol. 20, No. 11. P. 115103. DOI: 10.1088/0957-4484/20/11/115103.
13. Wilhelm C., Billotey C., Roger J., et al. Intracellular uptake of anionic superparamagnetic nanoparticles as a function of their surface coating. *Biomaterials.* 2003. Vol. 24, issue 6. P. 1001–1011. DOI: 10.1016/S0142-9612(02)00440-4.
14. Martin A. L., Bernas L. M., Rutt B. K., et al. Enhanced Cell Uptake of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Functionalized with Dendritic Guanidines. *Bioconjug. Chem.* 2008. Vol. 19, issue 12. P. 2375–2384. DOI: 10.1021/bc800209u.
15. Park K. D., Kim Y. S., Han D. K., et al. Bacterial adhesion on PEG modified polyurethane surfaces. *Biomaterials.* 1998. Vol. 19, issue 719. P. 851–859.
16. Mei B. C., Susumu K., Medintz I. L., et al. Polyethylene glycol-based bidentate ligands to enhance quantum dot and gold nanoparticle stability in biological media. *Nat. Protoc.* 2009. Vol. 4, issue 3. P. 412–423. DOI: 10.1038/nprot.2008.243.
17. Mattoussi H., Palui G., Na H. B. Luminescent quantum dots as platforms for probing *in vitro* and *in vivo* biological processes. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2012. Vol. 64, issue 2. P. 138–166. DOI: 10.1016/j.addr.2011.09.011.
18. Liu W., Howarth M., Greytak A. B., et al. Compact biocompatible quantum dots functionalized for cellular imaging. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, issue 4. P. 1274–1284. DOI: 10.1021/ja076069p.
19. Park J., Nam J., Won N., et al. Compact and Stable Quantum Dots with Positive, Negative, or Zwitterionic Surface: Specific Cell Interactions and Non-Specific Adsorptions by the Surface Charges. *Adv. Funct. Mater.* 2011. Vol. 21, issue 9. P. 1558–1566. DOI: 10.1002/adfm.201001924.
20. Aldeek F., Safi M., Zhan N., et al. Understanding the Self-Assembly of Proteins onto Gold Nanoparticles and Quantum Dots Driven by Metal-Histidine Coordination. *ACS Nano.* 2013. Vol. 7, issue 11. P. 10197–10210. DOI: 10.1021/nm404479h.
21. Agarwal R., Domowicz M. S., Schwartz N. B., et al. Delivery and Tracking of Quantum Dot Peptide Bioconjugates in an Intact Developing Avian Brain. *ACS Chem. Neurosci.* 2015. Vol. 6, issue 3. P. 494–504. DOI: 10.1021/acschemneuro.5b00022.
22. Yezhelyev M. V., Qi L., O'Regan R. M., et al. Proton-Sponge Coated Quantum Dots for siRNA Delivery and Intracellular Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, issue 28. P. 9006–9012. DOI: 10.1021/ja800086u.
23. Wang W., Ji X., Kapur A., et al. A Multifunctional Polymer Combining the Imidazole and Zwitterion Motifs as a Biocompatible Compact Coating for Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, issue 44. P. 14158–14172. DOI: 10.1021/jacs.5b08915.
24. Chithrani B. D., Ghazani A. A., Chan W. C. W. Determining the Size and Shape Dependence of Gold Nanoparticle Uptake into Mammalian Cells. *Nano Lett.* 2006. Vol. 6, issue 4. P. 662–668. DOI: 10.1021/nl052396o.
25. Jiang X., Dausend J., Hafner M., et al. Specific Effects of Surface Amines on Polystyrene Nanoparticles in their Interactions with Mesenchymal Stem Cells. *Biomacromolecules.* 2010. Vol. 11, issue 3. P. 748–753. DOI: 10.1021/bm901348z.

26. Silver J., Ou W. Photoactivation of Quantum Dot Fluorescence Following Endocytosis. *Nano Lett.* 2005. Vol. 5, issue 7. P. 1445–1449.
27. Delehanty J. B., Medintz I. L., Pons T., et al. Self-Assembled Quantum Dot-Peptide Bioconjugates for Selective Intracellular Delivery. *Bioconjug. Chem.* 2006. Vol. 17, issue 4. P. 920–927. DOI: 10.1021/bc060044i.
28. Jiang W., Kim B. Y. S., Rutka J. T., et al. Nanoparticle-mediated cellular response is size-dependent. *Nat. Nanotechnol.* 2008. Vol. 3, issue 3. P. 145–150. DOI: 10.1038/nnano.2008.30.
29. Jiang X., Röcker C., Hafner M., et al. Endo- and Exocytosis of Zwitterionic Quantum Dot Nanoparticles by Live HeLa Cells. *ACS Nano.* 2010. Vol. 4, issue 11. P. 6787–6797. DOI: 10.1021/nn101277w.
30. Geelen T., Yeo S. Y., Paulis L. E. M., et al. Internalization of paramagnetic phosphatidylserine-containing liposomes by macrophages. *J. Nanobiotechnol.* 2012. Vol. 10. P. 37. DOI: 10.1186/1477-3155-10-37.
31. Murphy J. E., Tacon D., Tedbury P. R., et al. LOX-1 scavenger receptor mediates calcium-dependent recognition of phosphatidylserine and apoptotic cells. *Biochem. J.* 2006. Vol. 393, issue 1. P. 107–115. DOI: 10.1042/BJ20051166.
32. Yamashita T. Ca^{2+} -dependent regulation of synaptic vesicle endocytosis. *Neurosci. Res.* 2012. Vol. 73, issue 1. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.neures.2012.02.012.
33. He C., Hu Y., Yin L., et al. Effects of particle size and surface charge on cellular uptake and biodistribution of polymeric nanoparticles. *Biomaterials.* 2010. Vol. 31, issue 13. P. 3657–3666. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2010.01.065.
34. Gu Y., Sun W., Wang G., et al. Single Particle Orientation and Rotation Tracking Discloses Distinctive Rotational Dynamics of Drug Delivery Vectors on Live Cell Membranes. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, issue 15. P. 5720–5723. DOI: 10.1021/ja200603x.
35. Song Q., Wang X., Hu Q., et al. Cellular internalization pathway and transcellular transport of pegylated polyester nanoparticles in Caco-2 cells. *Int. J. Pharm.* 2013. Vol. 445, issues 1/2. P. 58–68. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2013.01.060.
36. He B., Lin P., Jia Z., et al. The transport mechanisms of polymer nanoparticles in Caco-2 epithelial cells. *Biomaterials.* 2013. Vol. 34, issue 25. P. 6082–6098. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2013.04.053.
37. He B., Jia Z., Du W., et al. The transport pathways of polymer nanoparticles in MDCK epithelial cells. *Biomaterials.* 2013. Vol. 34, issue 17. P. 4309–4326. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2013.01.100.
38. Schornack P. A., Gillies R. J. Contributions of Cell Metabolism and H^+ Diffusion to the Acidic pH of Tumors. *Neoplasia.* 2003. Vol. 5, issue 2. P. 135–145.
39. Harguindey S., Orive G., Luis Pedraz J., et al. The role of pH dynamics and the Na^+/H^+ antiporter in the etiopathogenesis and treatment of cancer. Two faces of the same coin-one single nature. *Biochim. Biophys. Acta. Rev. Cancer.* 2005. Vol. 1756, issue 1. P. 1–24. DOI: 10.1016/j.bbcan.2005.06.004.
40. Barar J., Omid Y. Dysregulated pH in tumor microenvironment checkmates cancer therapy. *BioImpacts.* 2013. Vol. 3, issue 4. P. 149–162. DOI: 10.5681/bi.2013.036.
41. Reshkin S. J., Greco M. R., Cardone R. A. Role of pH_i and proton transporters in oncogene-driven neoplastic transformation. *Phil. Trans. R. Soc. B.* 2014. Vol. 369, issue 1638. Article ID: 20130100. DOI: 10.1098/rstb.2013.0100.
42. Amith S. R., Wilkinson J. M., Fliegel L. Assessing Na^+/H^+ exchange and cell effector functionality in metastatic breast cancer. *Biochim. Open.* 2016. Vol. 2. P. 16–23. DOI: 10.1016/j.biopen.2016.01.001.
43. Corazzari I., Gilardino A., Dalmazzo S., et al. Localization of CdSe/ZnS quantum dots in the lysosomal acidic compartment of cultured neurons and its impact on viability: Potential role of ion release. *Toxicol. Vitro.* 2013. Vol. 27, issue 2. P. 752–759. DOI: 10.1016/j.tiv.2012.12.016.
44. Mahendra S., Zhu H., Colvin V. L., et al. Quantum Dot Weathering Results in Microbial Toxicity. *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42, issue 24. P. 9424–9430.
45. Kauffer F.-A., Merlin C., Balan L., et al. Incidence of the core composition on the stability, the ROS production and the toxicity of CdSe quantum dots. *J. Hazard. Mater.* 2014. Vol. 268. P. 246–255. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.029.
46. Singh B. R., Singh B. N., Khan W., et al. ROS-mediated apoptotic cell death in prostate cancer LNCaP cells induced by biosurfactant stabilized CdS quantum dots. *Biomaterials.* 2012. Vol. 33, issue 23. P. 5753–5767. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2012.04.045.
47. Chen L., Miao Y., Chen L., et al. The role of elevated autophagy on the synaptic plasticity impairment caused by CdSe/ZnS quantum dots. *Biomaterials.* 2013. Vol. 34, issue 38. P. 10172–10181. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2013.09.048.
48. Nguyen K. C., Willmore W. G., Tayabali A. F. Cadmium telluride quantum dots cause oxidative stress leading to extrinsic and intrinsic apoptosis in hepatocellular carcinoma HepG2 cells. *Toxicology.* 2013. Vol. 306. P. 114–123. DOI: 10.1016/j.tox.2013.02.010.
49. Zhang T., Wang Y., Kong L., et al. Threshold Dose of Three Types of Quantum Dots (QDs) Induces Oxidative Stress Triggers DNA Damage and Apoptosis in Mouse Fibroblast L929 Cells. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2015. Vol. 12, issue 10. P. 13435–13454. DOI: 10.3390/ijerph121013435.
50. Lai L., Jin J.-C., Xu Z.-Q., et al. Necrotic cell death induced by the protein-mediated intercellular uptake of CdTe quantum dots. *Chemosphere.* 2015. Vol. 135. P. 240–249. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.04.044.
51. Busetto S., Trevisan E., Patriarca P., et al. A single-step, sensitive flow cytometric assay for the simultaneous assessment of membrane-bound and ingested *Candida albicans* in phagocytosing neutrophils. *Cytometry.* 2004. Vol. 58A, issue 2. P. 201–206. DOI: 10.1002/cyto.a.20014.
52. Avelar-Freitas B. A., Almeida V. G., Pinto M. C. X., et al. Trypan blue exclusion assay by flow cytometry. *Braz. J. Med. Biol. Res.* 2014. Vol. 47, issue 4. P. 307–315. DOI: 10.1590/1414-431X20143437.
53. Terpinskaya T. I., Zhavnerko G. K., Yashin K. D., et al. Interaction of fluorescent semiconductor nanoparticles with tumor cells. *Nanotechnol. Russ.* 2015. Vol. 10, issues 3/4. P. 303–310. DOI: 10.1134/S1995078015020196.
54. Ranjbarvaziri S., Kiani S., Akhlaghi A., et al. Quantum dot labeling using positive charged peptides in human hematopoietic and mesenchymal stem cells. *Biomaterials.* 2011. Vol. 32, issue 22. P. 5195–5205. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.04.004.
55. Bae Y. M., Park Y. I., Nam S. H., et al. Endocytosis, intracellular transport, and exocytosis of lanthanide-doped upconverting nanoparticles in single living cells. *Biomaterials.* 2012. Vol. 33, issue 35. P. 9080–9086. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2012.08.039.
56. Pi Q. M., Zhang W. J., Zhou G. D., et al. Degradation or excretion of quantum dots in mouse embryonic stem cells. *BMC Biotechnol.* 2010. Vol. 10. P. 36. DOI: 10.1186/1472-6750-10-36.

Received by editorial board 22.11.2017.

УДК 621.357.74

DEPOSITION CONDITIONS AND CRITICAL INFLUENCE OF ORGANIC ADDITIVES ON THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF BISMUTH COATINGS

**D. I. TISHKEVICH^a, S. S. GRABCHIKOV^a, L. S. TSYBULSKAYA^b,
V. S. SHENDYUKOV^b, S. S. PEREVOZNIKOV^b, S. K. POZNYAK^b, A. V. TRUKHANOV^a**

^aScientific and Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus,
19 P. Broŭki Street, Minsk 220072, Belarus

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

Corresponding author: D. I. Tishkevich (dashachushkova@gmail.com)

XRD analysis showed that bismuth coatings formed from perchlorate electrolyte have a rhombohedral type of crystal lattice, the most intense reflex of Bi is (012). The number of organic additives adding into the electrolyte leads changing in the texture of the coatings growth, for example, in presence of acridine yellow and safranin violet, the most intense Bi reflex becomes (110). Surface morphology investigation using a scanning electron microscope showed that coatings obtained without organic additives, as well as in the presence of safranin violet, have the larger crystallite sizes (tens of microns) with different growth textures. The crystallite sizes decrease in the presence of resorcinol and synthanol with the same Bi growth texture (012). The most fine-grained, dense and uniform coatings were obtained with simultaneous synthanol and resorcinol adding into the electrolyte.

Key words: electrodeposition; bismuth; perchloric electrolyte; organic additives; coatings.

Acknowledgements. The work was carried out with financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. T17M-046).

Образец цитирования:

Тишкевич Д. И., Грабчиков С. С., Цыбульская Л. С., Шендюков В. С., Перевозников С. С., Позняк С. К., Труханов А. В. Влияние органических соединений и режимов осаждения на структуру и морфологию висмутовых покрытий // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 14–21 (на англ.).

For citation:

Tishkevich D. I., Grabchikov S. S., Tsybulskaia L. S., Shendyukov V. S., Perevoznikov S. S., Poznyak S. K., Trukhanov A. V. Deposition conditions and critical influence of organic additives on the structure and morphology of bismuth coatings. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 14–21.

Авторы:

Дарья Ивановна Тишкевич – младший научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок.

Сергей Степанович Грабчиков – доктор физико-математических наук; главный научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок.

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

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

Сергей Сергеевич Перевозников – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

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

Алексей Валентинович Труханов – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок.

Authors:

Daria I. Tishkevich, junior researcher at the laboratory of magnetic films physics.

dashachushkova@gmail.com

Sergey S. Grabchikov, doctor of science (physics and mathematics); chief researcher at the laboratory of magnetic films physics.

gss@ifttp.bas-net.by

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

tsybul@bsu.by

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

shendi@mail.ru

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

perevoznikov@bsu.by

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

poznyak@bsu.by

Alexey V. Trukhanov, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of magnetic films physics.

trukhanov86@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И РЕЖИМОВ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ ВИСМУТОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Д. И. ТИШКЕВИЧ¹⁾, С. С. ГРАБЧИКОВ¹⁾, Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ²⁾,
В. С. ШЕНДЮКОВ²⁾, С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ²⁾, С. К. ПОЗНЯК²⁾, А. В. ТРУХАНОВ¹⁾

¹⁾ГНПО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»,
ул. П. Бровки, 19, 220072, г. Минск, Беларусь

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

Методом рентгенофазового анализа показано, что покрытия, полученные из перхлоратного электролита висмутирования, имеют ромбоэдрический тип кристаллической решетки, самым интенсивным рефлексом является Bi(012). Введение в электролит ряда органических соединений приводит к изменению текстуры роста покрытий: например, при добавлении акридинового желтого и сафранинового фиолетового наиболее интенсивным рефлексом становится Bi(110). Исследование морфологии поверхности с помощью сканирующего электронного микроскопа выявило, что покрытия, полученные в отсутствие органических соединений, а также в присутствии сафранинового фиолетового, имеют наиболее крупные размеры кристаллитов (десятки микрон) с разной текстурой роста. В присутствии резорцина и синтаноло размеры кристаллитов уменьшаются при одинаковой текстуре их роста Bi(012). Наиболее мелкозернистые, плотные и однородные покрытия получены при одновременном введении в электролит синтаноло и резорцина.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; висмут; перхлоратный электролит; органические соединения; покрытия.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № T17M-046).

Introduction

Nowadays, the problem of Bi deposition has attracted attention of the scientific community because of bismuth's unique electrical, chemical and physical properties. Bismuth has found application in electroanalytical chemistry as a new promising environmentally safe electrode for the heavy metals analysis in place of a poisonous mercury dropping electrode [1–4]. Bismuth deposited on various metals is used as protective and antifric-tion coatings due to chemical resistance and mechanical properties [5]. Bismuth sub-monolayers on some noble metal surfaces have shown enhanced catalytic activity, particularly the two-electron reduction of H₂O₂ to H₂O, the reduction of O₂ in aqueous fuel cells [6; 7], as well as the oxidation of formic on Pt [8–12]. The coatings based on bismuth have shown thermoelectric efficiency [13; 14], large magnetoresistance [15–17] and interesting quantum effects [18]. Bismuth is also used like perspective electrochromic material for electronic devices [19; 20], for resistance and rectifying contacts producing on semiconductors [21] and for films with a giant magnetoresistive effect for magnetic field sensors [22]. Uses of bismuth contents composites offer a very attractive alternative to lead protection from gamma irradiation due to the much more environmentally friendly bismuth [23; 24].

Much attention of the bismuth deposition literature has focused onto noble metals and growth onto non-metallic substrates, such as glassy carbon [25] and semiconductors [26–28]. There is a limited number of authors dealing with continuous bismuth films onto metallic substrates by electrodeposition [29; 30]. The main goal of this paper is to investigate high-speed electrolyte that would obtain thick-layer Bi coatings. Our purpose is the Bi coatings production by the electrochemical deposition method, because this method has significant number of advantages. First of all, it is high growth rate and the possibility of thick coatings producing; for another thing, it is good adhesion to the substrate; thirdly, it is the possibility of a controlled microstructure changing (the grain size, film texture and coating density) due to technological parameters variation; finally it is electrolyte composition changing owing to the adding of various organic additives.

Experimental

Samples of Bi coatings were electrodeposited from an acid perchlorate electrolyte which was prepared from bismuth(III) hydroxide and concentrated perchloric acid solution (concentration – 65 %, density – 1.569 g · cm⁻³) with rapid mixing. Bismuth deposition was produced in galvanostatic regime at the 23–60 °C temperature range onto aluminum substrates 0.4 mm thickness. Bismuth rods were used as anodes. The electrochemical experiments were carried out using a power source B5-78/6 as a stabilized current source. Organic additives of different chemical nature were added into the bismuth electrolyte at a concentration of 1 g/L. Each concentration was 0.5 g/L with simultaneous addition of two additives.

Coatings surface morphology investigation was realized on scanning electronic microscope (SEM) LEO 1455VP with console for measuring the diffraction of reflected electrons. X-ray diffraction (XRD) analysis of bismuth coatings was performed on a PanAnalytical Empyrean diffractometer using monochromatized $\text{CuK}\alpha$ irradiation.

The deposition process polarization voltammetric studies in various electrolytes were conducted using the potentiostat-galvanostats PI 50 Pro2 and Autolab PGSTAT302N. The measurements in a three-electrode two-chamber cell equipped with a platinum auxiliary electrode and a saturated solution of a chloride-silver electrode with a Luggin capillary were performed. The required temperature level was maintained by thermostatic water-jacket connected to an ultrathermostat. Polarization measurements in the potentiodynamic regime at a potential sweep rate of 1 mV/s to obtain quasistationary current values were taken. A freshly deposited bismuth coatings with a 5 μm thickness on a copper foil with 1 cm^2 area was used as working electrodes. The non-working electrode surface was isolated with a chemically resistant varnish Lacomit. Electrolyte mixing in electrochemical cell was performed by means of a magnetic stirrer with 600–800 rpm.

Results and discussion

Polarization measurements were realized in a perchlorate electrolyte containing 0.174 mol/L $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ and 3 mol/L HClO_4 at 23, 40 and 60 $^\circ\text{C}$ temperature with mixing and without for the purpose of bismuth electrodeposition conditions optimizing. It can be seen that the bismuth deposition begins at ~ 30 mV potential (relative to a saturated chloride-silver reference electrode) from the current-voltage curves presented in fig. 1. These values are close to the bismuth electrode equilibrium potential in a given solution. At the beginning the Bi^{3+} ions discharge occurs in kinetic, then in mixed diffusion-kinetic and, finally, diffusion modes (see fig. 1, curve 1). The current region occurrence in the potential range from minus 200 mV to minus 500 mV indicates the diffusion character of the process. The current region with the electrolyte mixing drops out (see fig. 1, curve 2). The cathode current begins to sharply rise at potentials less than minus 500 mV. As a result, an easily removable loose powdery precipitate creation at the electrode is observed. The dendritic formation process arising can be associated with the onset of hydrogen evolution in this potential region.

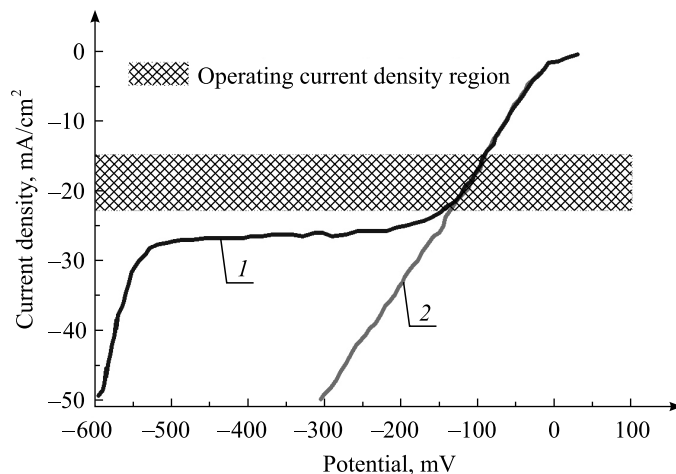


Fig. 1. Bismuth deposition volt-ampere curves from perchlorate electrolyte (0.174 mol/L $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ and 3 mol/L HClO_4 , $T = 23$ $^\circ\text{C}$) without mixing (curve 1) and with mixing (curve 2)

The electrolyte temperature influence on the character of the current-voltage curves are illustrated in fig. 2. It can be seen from the figure that the temperature rise results in a noticeable drop in the diffusion current plateau and the increment in the absolute current density values: ~ 25 , ~ 50 and ~ 80 mA/cm^2 for 23, 40 and 60 $^\circ\text{C}$ temperatures, respectively. This process also leads to potential shift of the dendritic formation beginning to the region of more positive potentials (see fig. 2, curves 1–3). The bismuth deposition process effectively proceeds in the kinetic regime with mixing. Moreover the current-voltage curve slope ratio is substantially higher at the temperature of 60 $^\circ\text{C}$ than when the process is carried out at a temperature of 23 $^\circ\text{C}$ (see fig. 1, curve 2 and fig. 2, curve 2).

A number of organic additives of various chemical nature, capable of effective adsorption on a bismuth surface have been tested to improve the bismuth coatings quality (increasing density, plasticity and flatness). Such additives as benzene derivatives (resorcinol, cresol), oxyethylated alcohol (synthanol), coloring agent (acridine yellow, safranin violet) were chosen. Figure 3 shows the bismuth deposition current-voltage curves

with and without of various organic additives and without electrolyte mixing. The cresol, resorcinol and syntanol adding into the electrolyte leads to an overvoltage growth in the curve kinetic part and an insignificant increase in the limiting diffusion current region. The dendrite formation area transition occurs at potentials more negative than minus 600 mV (see fig. 3, curves 2–4). Quite another situation takes place when acridine and safranin coloring agents are introduced into electrolyte. In this case, the kinetic region overvoltage sharply decreases, which may indicate a change in the Bi(III) electrode reduction mechanism with these coloring agents. The limiting diffusion current region in the case of the safranin agent visibly increases with dendrite formation area beginning displacement up to minus 700 mV.

This region for the acridine agent remains practically unchanged, with a subsequent decrease in the curve slope in the dendritic area (see fig. 3, curves 5 and 6).

The most significant effect on the Bi(III) cathodic reduction is achieved by adding syntanol and resorcinol in combination: bismuth electrocrystallization overvoltage is augmented in the kinetic region, diffusion current area becomes less signified, the dendrite formation potential shifts (down to minus 800 mV) to the negative potential region (see fig. 3, curve 7).

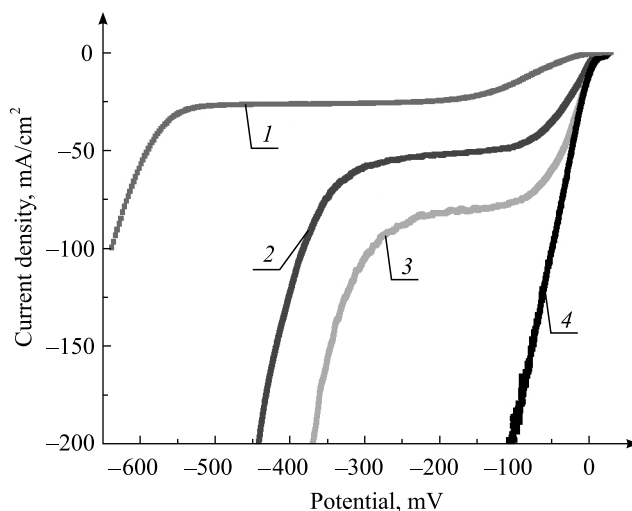


Fig. 2. Bismuth deposition polarization curves from perchlorate electrolyte (0.174 mol/L $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ in mol/L HClO_4) at 23 °C (curve 1), 40 °C (curve 2) and 60 °C (curves 3 and 4) with mixing (curve 4) and without electrolyte mixing (curves 1–3)

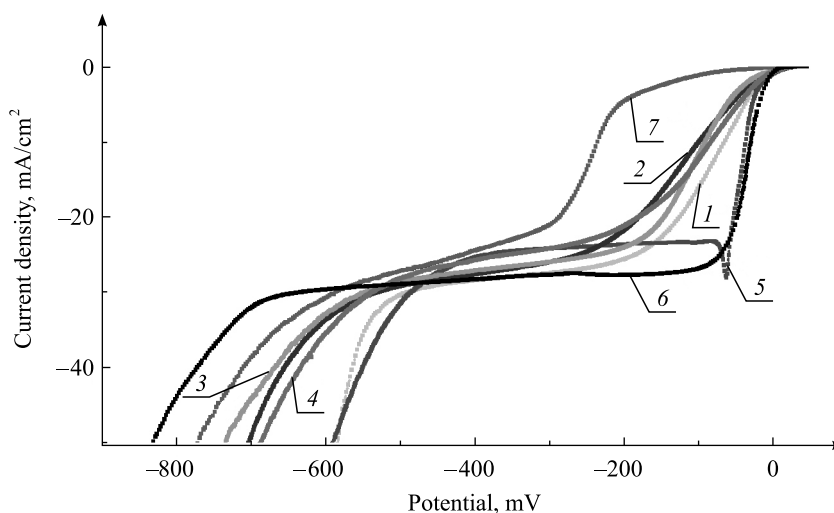


Fig. 3. Bismuth deposition polarization curves from perchlorate electrolyte (0.174 mol/L $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ in 3 mol/L HClO_4 , $T = 23$ °C) without additives (curve 1) and with additives of different chemical nature (1 g/L): cresol (curve 2), resorcinol (curve 3), syntanol (curve 4), acridine yellow (curve 5), safranin violet (curve 6), syntanol and resorcinol (curve 7)

XRD diffraction data (fig. 4) showed that bismuth coatings have a rhombohedral crystal structure (space group $R-3m$). However, the bismuth lattice is commonly described as a hexagonal primitive cell. In this paper we use the three-index Miller system of indices rather than the four-index Miller – Bravais system [31]. All of the diffraction patterns can be indexed to bismuth with lattice parameters $a = 0.455$ nm and $c = 1.186$ nm. It is important to emphasize that coatings with a signified texture (012) are formed in the electrolyte without additives. This texture is retained by adding into the electrolyte the organic additives, which we have studied, such as cresol, resorcinol, synthanol. However, in the presence of coloring agents (acridine yellow and safranin violet), the growth texture changes (see fig. 4, *b*), the most intense reflex becomes (110).

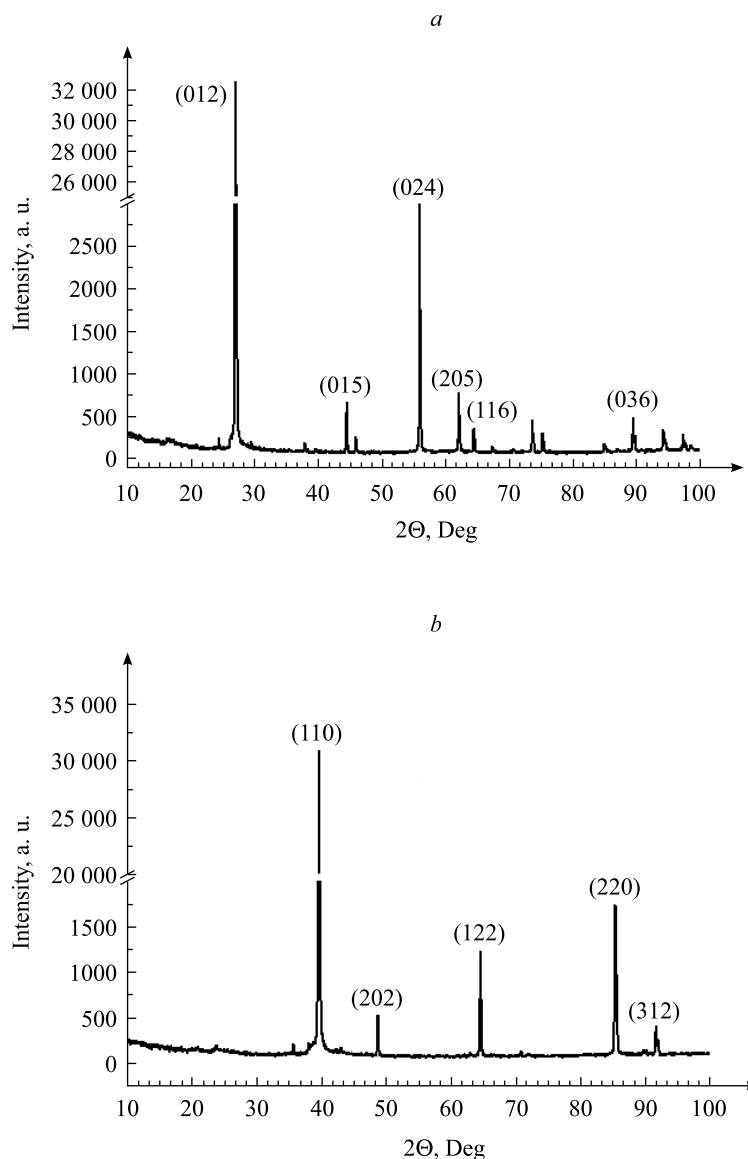


Fig. 4. XRD patterns ($\text{CuK}\alpha$) of bismuth coatings electrodeposited from perchlorate electrolyte without (*a*) and with safranin coloring agent (*b*). The current density is 23 mA/cm^2 , the electrolyte temperature is 23 °C, and the coating thickness is 600 μm

The investigation of same thickness (600 μm) coatings surface morphology using SEM showed that films electrodeposited without additives, as well as with safranin coloring agent, eventually form crystalline coatings with a block size of tens of microns, but with different texture growth (fig. 5, *a, b*). Moreover in the presence of additives such as resorcinol, cresol and synthanol, the microcrystalline blocks size decreasing with the same growth texture is observed, but more dense and flat coating is formed. The decrease in the microcrystalline blocks size is particularly significant in cases of simultaneous syntanol and resorcinol adding into the electrolyte (see fig. 5, *f*). In this case, a close grained, flat coating of good quality is formed.

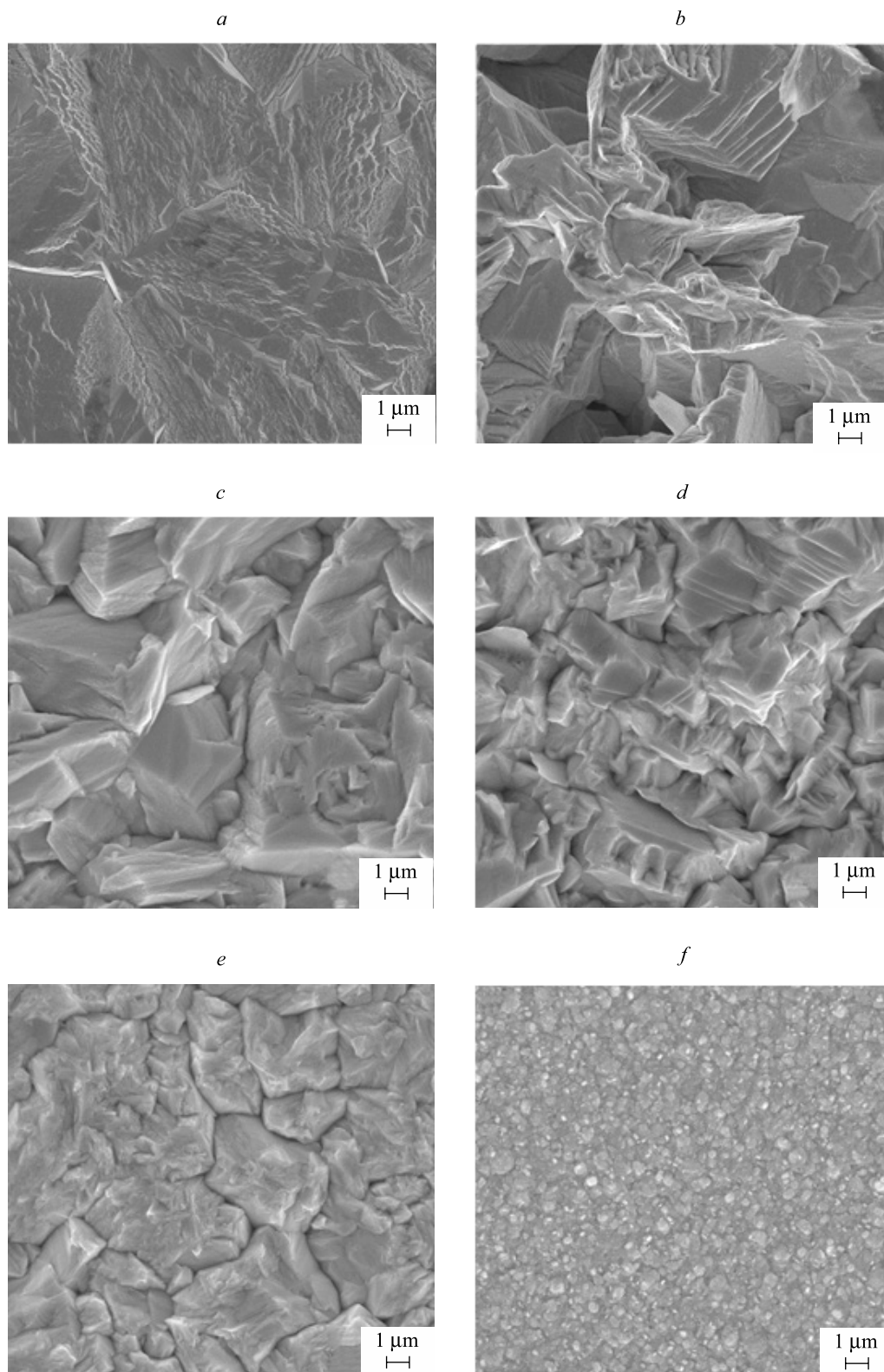


Fig. 5. SEM of the bismuth coatings surface electrodeposited without (*a*) and with organic additives (1 g/L): safranin coloring agent (*b*), cresol (*c*), synthanol (*d*), resorcinol (*e*), sinthanol and resorcinol (*f*). The current density is 23 mA/cm²; $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, coating thickness is 600 μm

Based on polarization measurements results, bismuth deposition regimes were optimized to obtain thick-layer coatings ($d = 600 \mu\text{m}$). The ranges below the diffusion current mode region were chosen as working cathode current densities. In the absence of mixing, they were: 23 mA/cm^2 at 23°C ; 50 mA/cm^2 at 40°C ; 80 mA/cm^2 at 60°C . A cathode current density of 100 mA/cm^2 was chosen in the presence of mixing at any deposition temperature. Thus, the deposition time was 8, 4, 3 and 2 h at current density 25, 50, 80 and 100 mA/cm^2 , respectively, to bismuth coating obtaining uniform thickness ($600 \mu\text{m}$) with current output 98–99 %.

Figure 6 shows bismuth coatings photographs synthesized with optimal deposition regimes in the absence and presence of mixing. It can be seen from the figure that cathode current density grows with a simultaneous temperature raise and in absence of mixing, the coatings quality deteriorates: the graininess and surface roughness increases, the evenness decreases, and coating thickening is visible on the substrate edge (see fig. 6, *a–c*). These disadvantages are almost completely eliminated with the electrolyte mixing at a speed of 600–800 rpm, only a slight substrate edge thickening is observed (see fig. 6, *d*). The most qualitative, dense, homogeneous and flat coatings were electrodeposited with the simultaneous sythanol and resorcinol adding in the electrolyte (see fig. 6, *d*). High quality coatings with the thickness of $600 \mu\text{m}$ were obtained at room temperature with cathode current density of 100 mA/cm^2 and electrolysis duration of 2 h.

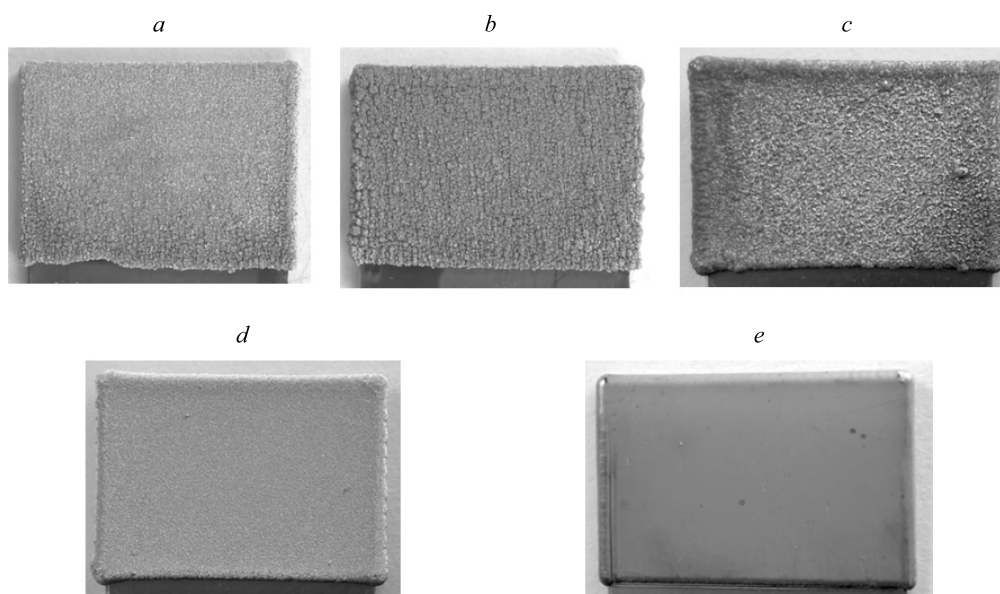


Fig. 6. Photos of bismuth coatings electrodeposited under the following conditions:
 $T = 23^\circ\text{C}$, $D_c = 25 \text{ mA/cm}^2$ (*a*); $T = 40^\circ\text{C}$, $D_c = 50 \text{ mA/cm}^2$ (*b*); $T = 60^\circ\text{C}$, $D_c = 80 \text{ mA/cm}^2$ (*c*);
 $T = 23^\circ\text{C}$, $D_c = 100 \text{ mA/cm}^2$ (*d*); $T = 23^\circ\text{C}$, $D_c = 100 \text{ mA/cm}^2$ (*e*) in the presence of synthanol and resorcinol

Conclusion

The influence of various factors on the process of bismuth electrodeposition was examined. It was established that electrolyte mixing, deposition temperature, organic additives adding exert a noticeable influence on the electrode process of the discharge of Bi^{3+} ions in acid perchlorate electrolyte. The temperature rise from 23 to 60°C makes it possible to expand the range of the cathode current density from 23 to 80 mA/cm^2 , the intensive mixing (600–800 rpm) – up to 100 mA/cm^2 . Bismuth coatings have a rhombohedral crystal structure (space group $R - 3m$). Coatings with a signified texture (012) are formed in electrolyte without additives. This texture is retained by adding into the electrolyte the organic additives such as cresol, resorcinol, synthanol. However, in the presence of coloring agents (acridine yellow and safranin violet), the growth texture changes, the most intense reflex becomes (110). The additional presence of such organic additives as synthanol and resorcinol in the electrolyte guarantees flat, dense, close grained and uniform coatings with a thickness of $600 \mu\text{m}$ at room temperature and the highest cathode current density.

References

1. Švancara I., Prior C., Hočevar S. B., et al. A Decade with Bismuth-Based Electrodes in Electroanalysis. *Electroanalysis*. 2010. Vol. 22, issue 13. P. 1405–1420. DOI: 10.1002/elan.200970017.
2. Wang J. Carbon-Nanotube Based Electrochemical Biosensors: a Review. *Electroanalysis*. 2005. Vol. 17, issue 1. P. 7–14. DOI: 10.1002/elan.200403113.

3. Królicka A., Bobrowski A. Bismuth Film Electrode for Adsorptive Stripping Voltammetry – electrochemical and microscopic study. *Electrochem. Commun.* 2004. Vol. 6, issue 2. P. 99–104. DOI: 10.1016/j.elecom.2003.10.025.
4. Ashrafi A. M., Vytras K. Codeposited Antimony-Bismuth Film Carbon Paste Electrodes for Electrochemical Stripping Determination of Trace Heavy Metals. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8. P. 2095–2103.
5. Walker R. Internal Stress in Electrodeposited Metallic Coatings. London : Industrial News-paper, 1968.
6. Sayed S. M., Jüttner K. Electrocatalysis of Oxygen and Hydrogen Peroxide Reduction by UPD of Bismuth on Poly- and Monocrystalline Gold Electrodes in Acid Solutions. *Electrochim. Acta.* 1983. Vol. 28. P. 1635–1641. DOI: 10.1016/0013-4686(83)85228-1.
7. Chen C. H., Kepler K. D., Gewirth A. A., et al. Electrodeposited Bismuth Monolayers on Gold (111) Electrodes: Comparison of Surface X-ray Scattering, Scanning Tunneling Microscopy, and Atomic Force Microscopy Lattice Structures. *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 7290–7294. DOI: 10.1021/j100130a028.
8. Campbell S. A., Parsons R. Effect of Bi and Sn Adatoms on Formic Acid and Methanol Oxidation at Well Defined Platinum Surfaces. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. Vol. 88. P. 833–841. DOI: 10.1039/ft9928800833.
9. Chang S. C., Ho Y., Weaver M. J. Application of Real-time Infrared Spectroscopy to Electrocatalysis at Bimetallic Surfaces: I. Electrooxidation of Formic Acid and Methanol on Bismuth-modified Pt(111) and Pt(100). *Surf. Sci.* Vol. 265, issues 1–3. P. 81–94. DOI: 10.1016/0039-6028(92)90489-S.
10. Clavilier J., Fernandez-Vega A., Feliu J. M., et al. Heterogeneous Electrocatalysis on Well Defined Platinum Surfaces Modified by Controlled Amounts of Irreversibly Adsorbed Adatoms. Part I. Formic Acid Oxidation on the Pt(111) – Bi System. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1989. Vol. 258, issue 1. P. 89–100. DOI: 10.1016/0022-0728(89)85164-2.
11. Herrero E., Fernandez-Vega A., Feliu J. M., et al. Poison Formation Reaction From Formic Acid and Methanol on Pt(111) Electrodes Modified by Irreversibly Adsorbed Bi and As. *J. Electroanal. Chem.* 1993. Vol. 350, issues 1/2. P. 73–88. DOI: 10.1016/0022-0728(93)80197-P.
12. Smith S. P. E., Abruna H. D. Effects of the Electrolyte Identity and the Presence of Anions on the Redox Behavior of Irreversibly Adsorbed Bismuth on Pt(111). *J. Phys. Chem. B.* 1998. Vol. 102, issue 18. P. 3506–3511. DOI: 10.1021/jp9804648.
13. Li L., Zhang Y., Li G., et al. A route to fabricate single crystalline bismuth nanowire arrays with different diameters. *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 378, issues 3/4. P. 244–249. DOI: 10.1016/S0009-2614(03)01264-8.
14. Chatterjee K., Suresh A., Ganguly S., et al. Synthesis and characterization of an electro-deposited polyaniline-bismuth telluride nanocomposite – a novel thermoelectric material. *Mater. Charact.* 2009. Vol. 60, issue 12. P. 1597–1601. DOI: 10.1016/j.matchar.2009.09.012.
15. Cho S., Kim Y., Olafsen L. J., et al. Large magnetoresistance in post-annealed polycrystalline and epitaxial Bi thin films. *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. Vol. 239, issues 1–3. P. 201–203. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)00557-1.
16. Jiang S., Huang Y. H., Luo F., et al. Synthesis of bismuth with various morphologies by electrodeposition. *Inorg. Chem. Commun.* 2003. Vol. 6, issue 6. P. 781–785. DOI: 10.1016/S1387-7003(03)00104-7.
17. Tolutis R. A., Balevičius S. Study of large magnetoresistance of thin polycrystalline Bi films annealed at critical temperatures. *Phys. Status Solidi A.* 2006. Vol. 203, issue 3. P. 600–607. DOI: 10.1002/pssa.200521019.
18. Lu M., Zieve R. J., van Hulst A., et al. Low-temperature Electrical-transport Properties of Single-crystal Bismuth Films Under Pressure. *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 53. P. 1609–1615. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.1609.
19. Ziegler J. P. Status of Reversible Electrodeposition Electrochromic Devices. *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 1999. Vol. 56, issues 3/4. P. 477–493. DOI: 10.1016/S0927-0248(98)00192-5.
20. Córdoba de Torresi S. I., Carlos I. A. Optical Characterization of Bismuth Reversible Electrodeposition. *J. Electroanal. Chem.* 1996. Vol. 414, issue 1. P. 11–16. DOI: 10.1016/0022-0728(96)04638-4.
21. Bard A. J. (ed.). Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. New York : Marcel Dekker, 1986. Vol. IX, part B.
22. Yang F. Y., Liuk K., Hong K., et al. Large Magnetoresistance of Electrodeposited Single-Crystal Bismuth Thin Films. *Science.* 1999. Vol. 284, issue 5418. P. 1335–1337. DOI: 10.1126/science.284.5418.1335.
23. El-Fiki S., El Kameesy S. U., Nashar D. E. El., et al. Influence of Bismuth Contents on Mechanical and Gamma Ray Attenuation Properties of Silicone Rubber Composite. *Int. J. Adv. Res.* 2015. Vol. 3, issue 6. P. 1035–1041.
24. La Fontaine A., Keast V. J. Compositional distributions in classical and lead-free brasses. *Mater. Charact.* 2006. Vol. 57, issues 4/5. P. 424–429. DOI: 10.1016/j.matchar.2006.02.005.
25. Yang M., Hu Z. Electrodeposition of Bismuth Onto Glassy Carbon Electrodes From Nitrate Solutions. *J. Electroanal. Chem.* 2005. Vol. 583, issue 1. P. 46–55. DOI: 10.1016/j.jelechem.2005.04.019.
26. Vereecken P. M., Rodbell K., Ji C. X., et al. Electrodeposition of Bismuth Thin Films on *n*-GaAs(110). *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86, issue 12. P. 121916. DOI: 10.1063/1.1886248.
27. Vereecken P. M., Sun L., Searson P. C., et al. Magnetotransport Properties of Bismuth Films on *p*-GaAs. *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88, issue 11. P. 6529. DOI: 10.1063/1.1323537.
28. Vereecken P. M., Searson P. C. Electrochemical Deposition of Bi on GaAs(100). *J. Electrochem. Soc.* 2001. Vol. 148, issue 11. P. C733–C739. DOI: 10.1149/1.1406493.
29. Jeffrey C. A., Harrington D. A., Morin S. Insitu Scanning Tunneling Microscopy of Bismuth Electrodeposition on Au(111) Surfaces. *Surf. Sci.* 2002. Vol. 512, issues 1/2. P. L367–L372. DOI: 10.1016/S0039-6028(02)01685-0.
30. Piontelli R., Poli G. *Gazz. Chim. Ital.* 1949. Vol. 79. P. 981.
31. Frank F. C. On Miller – Bravais Indices and Four-dimensional Vectors. *Acta Cryst.* 1965. Vol. 18. P. 862–866. DOI: 10.1107/S0365110X65002116.

Received by editorial board 16.11.2017.

УДК 535.37+577.112.3

FLUORESCENT BODIPY DYES AS LIGANDS FOR MAJOR STEROIDOGENIC PROTEINS: *in silico* EVALUATION

M. S. HORETSKI^a, Y. V. FALETROV^a, E. V. RUDAYA^a, V. M. SHKUMATOV^a

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

Corresponding author: M. S. Horetski (matvey.horetski@gmail.com)

In silico docking simulations of interactions between BODIPY-based fluorescent compounds and mammalian proteins, responsible for steroidogenesis, namely, cytochromes P450: CYP11A1, CYP17A1, CYP19A1, CYP7A1 and STARD1 transport protein, have been performed. Experimental results show a high affinity of some tested compounds to the active centers of the selected proteins (binding energies range of –6.7 to –12.4 kcal/mol), indicating possible impact of BODIPY fluorescent tags into whole labeled molecules affinity towards the selected proteins and perspectives of the experimental testing of the predicted interactions. For the last purpose different BODIPY dyes were obtained using validated methodologies and characterized using spectrofluorimetry. A strategy of quantum chemical calculation, allowing us to predict the absorption spectra of the compounds under consideration, has been also developed. Our results demonstrate suitability of the calculations used for estimation of physical and biological properties of BODIPY-based compounds as a part of rational design of novel biological probes. Synthesized dyes have a potential as fluorescent probes for the biomedical studies.

Key words: BODIPY; fluorescence; cytochrome P450; STARD1; docking; quantum chemical calculations.

In silico ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ BODIPY-КРАСИТЕЛЕЙ КАК ЛИГАНДОВ СТЕРОИДОГЕННЫХ БЕЛКОВ

М. С. ХОРЕЦКИЙ¹⁾, Я. В. ФАЛЕТРОВ¹⁾, Е. В. РУДАЯ¹⁾, В. М. ШКУМАТОВ¹⁾

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

Проведено моделирование взаимодействия флуоресцентных соединений на основе BODIPY с белками млекопитающих, ответственными за стероидогенез, а именно цитохромами P450: CYP11A1, CYP17A1, CYP19A1, CYP7A1 и транспортным белком STARD1. Результаты расчетов демонстрируют высокую аффинность связывания выбранных соединений в активных центрах данных белков (теоретически рассчитанные энергии связывания в диапазоне от –6,7 до –12,4 ккал/моль), что свидетельствует о перспективности экспериментального тестирования ряда BODIPY-производных с указанными белками-мишенями. Для этого были получены и охарактеризованы методом спектрофлуориметрии различные BODIPY-красители. Представлены методы квантово-химических расчетов,

Образец цитирования:

Хорецкий М. С., Фалетров Я. В., Рудая Е. В., Шкуматов В. М. *In silico* исследование флуоресцентных BODIPY-красителей как лигандов стероидогенных белков // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 22–27 (на англ.).

For citation:

Horetski M. S., Faletrov Y. V., Rudaya E. V., Shkumatov V. M. Fluorescent BODIPY dyes as ligands for major steroidogenic proteins: *in silico* evaluation. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 22–27.

Авторы:

Матвей Сергеевич Хорецкий – стажер младшего научного сотрудника.

Ярослав Вячеславович Фалетров – кандидат химических наук; старший научный сотрудник.

Елена Викентьевна Рудая – кандидат биологических наук; старший научный сотрудник.

Владимир Макарович Шкуматов – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор; заведующий лабораторией биохимии лекарственных препаратов.

Authors:

Matvey S. Horetski, trainee junior researcher.

matvey.horetski@gmail.com

Yaroslav V. Faletrov, PhD (chemistry); senior researcher.
biopharm@bsu.by

Elena V. Rudaya, PhD (biology); senior researcher.
biopharm@bsu.by

Vladimir M. Shkumatov, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (biology), full professor; head of the laboratory of biochemistry of drugs.
vlad.shkumatov@tut.by

предсказывающие спектры поглощения выбранных соединений. Результаты позволили сделать вывод о приемлемости использования расчетов для оценки физико-химических свойств соединений на основе BODIPY в целях создания новых соединений для медико-биологических исследований.

Ключевые слова: BODIPY; флуоресценция; цитохром P450; STARD1; докинг; квантово-химические расчеты.

Introduction

4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) has become a popular fluorophore as a result of its valuable properties such as relatively small size, non-polarity, photochemical stability, exceptional spectral properties (extinction coefficients range of $\sim 70\,000$ – $700\,000$ [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] at $\lambda_{\text{max}} \geq 500$ up to 630 nm) [1; 2]. Various BODIPY derivatives are used as fluorescent probes in biological studies. In particular, due to lipophilic nature of the fluorophore it has been used to create lipid droplet marker (BODIPY 493/503 or 1,3,5,7,8-pentamethyl-BODIPY) [3] and fluorescently-labeled analogues of cholesterol and other lipids [4; 5]. For instance, BODIPY-labeled TopFluorTM-cholesterol is a fluorescent probe, widely used for analysis of cholesterol trafficking and metabolism in mammalian cells [4–6] and pathogenic bacteria [7–9]. In spite of this, to the best of our knowledge, there is a lack of data describing direct interactions of BODIPY-labeled steroids and the BODIPY dyes themselves with proteins, realizing traffic and bioconversions of steroids, even at *in silico* level. ABC1-transporter-related BODIPY-cholesterol efflux from mammalian macrophages [6] could mean the molecule is a potential ligand for the protein, but direct interaction and binding site was not described. STARD1-dependent transport of BODIPY-cholesterol from phospholipid vesicles were mentioned [10], but the binding site was not determined or proposed. BODIPY core positions were discussed for steroid-converting CYP51 of *Mycobacterium tuberculosis*, covalently-labeled with the cysteine-selective BODIPY maleimide [11]. Few new publications describe BODIPY derivatives for covalent labeling of bovine serum albumin (BSA) as a model protein [12–14], but non-covalent interactions of similar dyes with the hydrophobic protein were not rationalized even *in silico* excepting the last work mentioned in the sentence. It should be also noted that BODIPY-labeled molecules could have more pronounced affinity to lipophilic subcellular bioobjects (membranes, lipid droplets, proteins) in comparison with correspondent parent compounds, providing the conjugates novel biological properties. For example, extra lipid droplets staining was reported for dialkynylcarbinols, labeled with BODIPY vs. labeled with coumarin and NBD-fluorophores [15].

Thus, we decided to perform computer-aided simulations of interactions of BODIPY-cholesterol, its new analogue (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene-propionyl)-20-amino-pregn-5-en-3-beta-ol (BDP20AP), and six non-steroidal BODIPY-derivatives (fig. 1) with mammalian proteins, responsible for key steroidogenesis process, namely, transport protein STARD1 and cytochromes P450 CYP11A1, CYP17A1, CYP19A1, CYP7A1; three of non-steroidal BODIPY ligands (see fig. 1, 1a–1c) as well as BDP20AP (see fig. 1, 3a) were synthesized in our laboratory for further experimental evaluation.

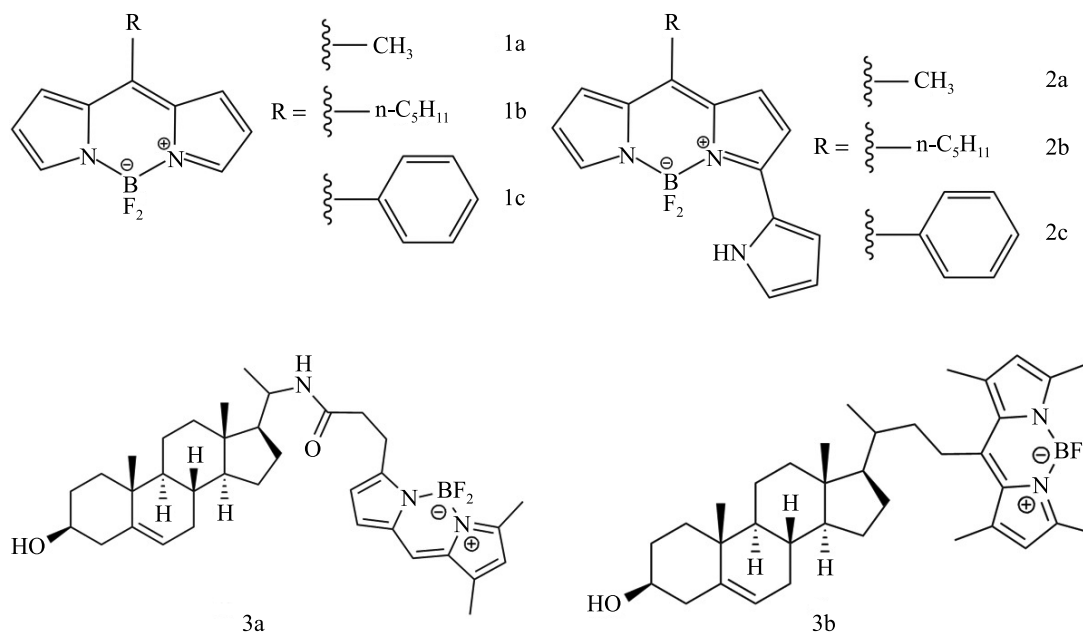


Fig. 1. BODIPY derivatives under investigation

Experimental section

For *in silico* work protein structures were taken from the on-line service RCSB Protein Data Bank. Ligand structures for molecular docking were made using ChemOffice (CambridgeSoft, USA) with subsequent PM6 ground state geometry optimization in Gaussian09 (Gaussian, Inc., USA) software. Simulation of ligand-protein interaction was performed *via* AutodockVina and AutoDock Tools (Graphics Laboratory, Scripps Research Institute, USA). Quantum-chemical calculations of UV-visible absorption spectra were performed in Gaussian09 using the time-dependent density functional theory TD-B3LYP, 6-311+G(d,p) basis set, CPCM – solvation model, solvent – ethanol [16]. Molecular structures for TD-DFT calculations were optimized in Gaussian09 using B3LYP functional, 6-311+G(d,p) basis set and CPCM – solvation model, solvent – ethanol. For experimental work all reagents and solvents were received from Sigma Aldrich (USA). Pyrrole and dichloromethane were purified in advance. All reactions were performed in oven-dried glassware. UV-visible absorption spectra and fluorescence emission spectra were recorded on a commercial spectrophotofluorometer (SOLAR CM2203) with 5 nm gap in ethanol. General procedure for non-steroidal BODIPY ligands synthesis was according to [17] (fig. 2).

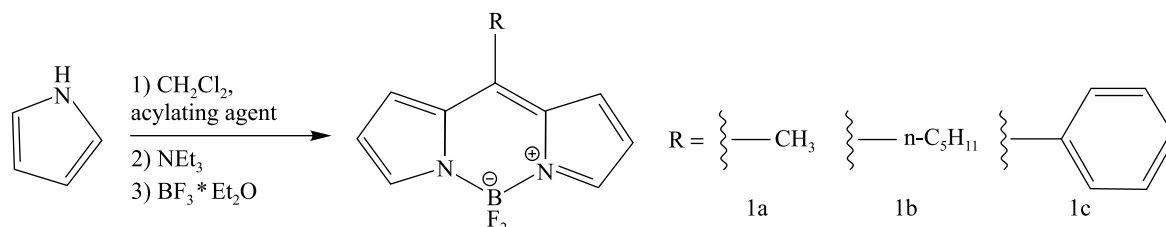


Fig. 2. A scheme of non-steroidal BODIPY synthesis

Briefly, to freshly purified pyrrole in anhydrous dichloromethane (10 ml) corresponding acylating agent (acetyl chloride, hexanoic anhydride and benzoyl chloride for 1a, 1b and 1c, respectively) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature 6 h in the case of 1a and 1b as well as 12 h in the case of 1c. Triethylamine and $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ were then added. After 1 h the reaction mixture was washed with water. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and evaporated under vacuum. The crude product was purified by silica-based column chromatography (hexane/ethyl acetate is equal 10/0.5, v/v). Detailed information about the reagents amount is shown in table 1.

Table 1

Reagents amount taken for BODIPY synthesis

Substance	Pyrrole, μmol	Acylating agent, μmol	NEt_3 , μmol	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, mmol
1a	485	255	926	1.94
1b	382	200	730	1.53
1c	374	196	746	1.5

Results and discussion

UV-Visible absorption spectra of compounds 1a–1c were theoretically calculated. The results and transition types are shown in table 2.

Table 2

Calculated and experimentally-determined spectral properties for 1a–1c and transition types

Compound	λ abs TD-DFT, nm	λ abs in ethanol, nm	λ em in ethanol, nm
1a	419	492	502
1b	421	496	506
1c	427	497	530

Excitation process corresponds to HOMO $\rightarrow$ LUMO transitions ($S_0 \rightarrow S_1$ excited states) for all selected compounds. The calculation strategy used has shown good correlation with the experimental data. The results could be evaluated as positive and this calculation method could be used to predict spectral properties of BODIPY dyes.

For estimation of considered BODIPY's ability to interact with steroidogenic proteins, docking simulations were performed [18]. Six non-steroidal BODIPY and two steroidal BODIPY derivatives, depicted on fig. 1, were chosen as ligands for main steroidogenic proteins. Calculated free binding energies (kcal/mol) of selected compounds and native ligands (cholesterol, pregnenolone and estrone) are shown in table 3. Localizations with highest affinity are illustrated on fig. 3.

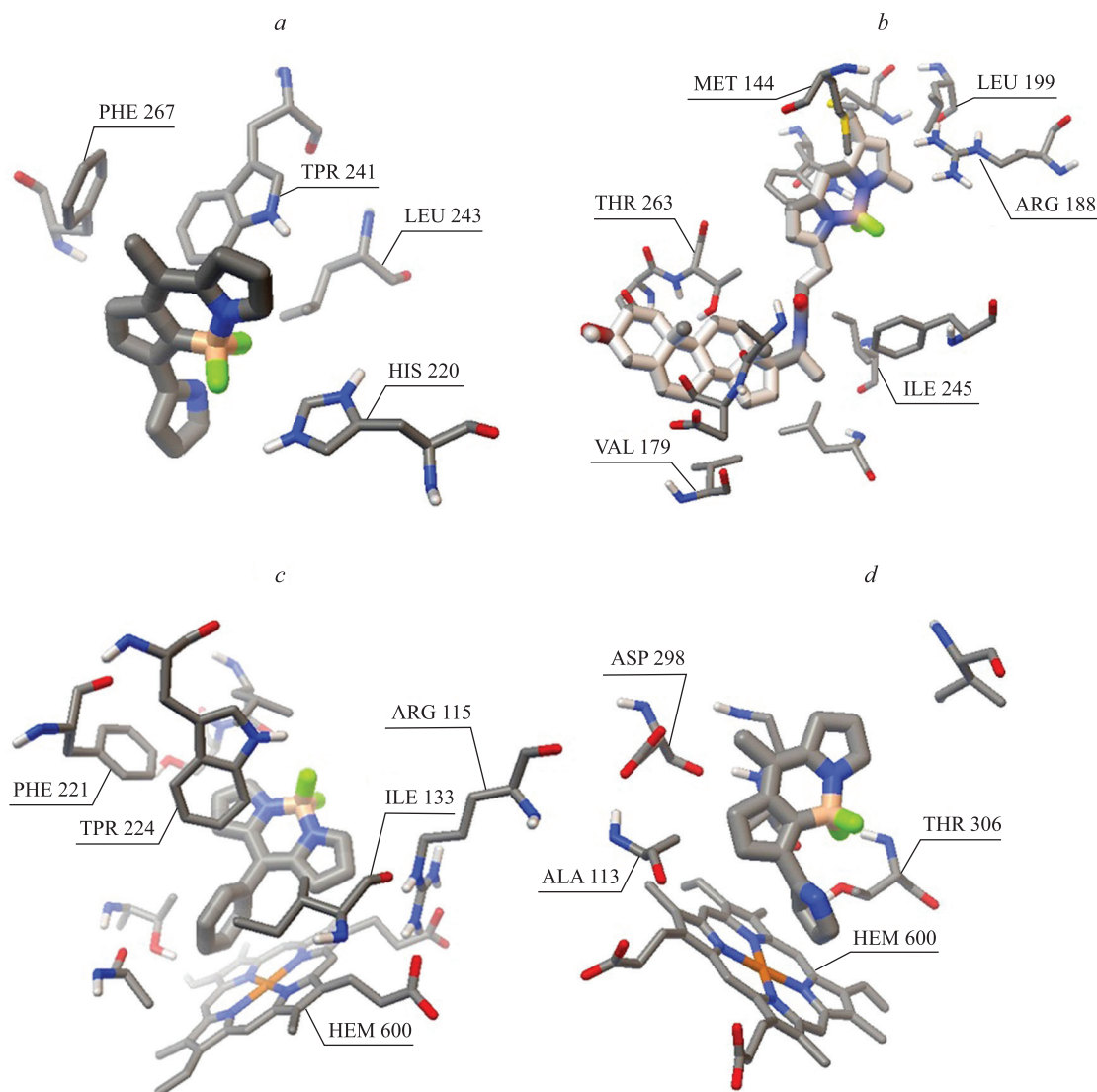


Fig. 3. Computed localizations of the BODIPY compounds with proteins of steroidogenesis, showing the highest affinities:
a – 2a with STARD1 protein (3p0l); b – 3a with STARD1 protein;
c – 1c with CYP19A1 (5jkw); d – 2a with CYP17A1 (3ruk)

Table 3

Calculated free binding energy (kcal/mol)
of ligands under investigation

Ligand	3dax*	3v8d	3sn5	3mzs	3p0l	3ruk	5jkw
1a	–6.7	–8	–8.2	–8.2	–7.2	–7.5	–8.5
1b	–7.6	–8.1	–7.9	–8.9	–7	–8.1	–8.7
1c	–8.9	–7.8	–9.1	–9.8	–8.4	–9.4	–10.2
2a	–8.6	–10.3	–10.3	–9.4	–8.8	–9.7	–9.9

Ending table 3

Ligand	3dax*	3v8d	3sn5	3mzs	3p0l	3ruk	5jkw
2b	–7.6	–9.7	–9	–9.9	–8	–9.4	–6.5
2c	–8.8	–8.4	–9.9	–10	–7.5	–9	–7.1
3a	–9.4	–10.2	–12.4	–14.4	–12.2	–7.9	–10.1
3b	–10.6	–10.1	–10.2	–9.9	–9.3	–8	–8.9
Chol	–7.9	–12.2	–12	–11.9	–9.8	–	–
Preg	–	–	–	–	–	–11.4	–
Estrone	–	–	–	–	–	–	–11.8

*PDB proteins codes 3dax, 3v8d and 3sn5 for CYP7A1, 3mzs for CYP11A1, 3p0l for STARD1, 3ruk for CYP17A1, and 5jkw for CYP19A1.

According to our calculation results BODIPY-based compounds could interact with cytochromes P450 CYP11A1, CYP17A1, CYP19A1, CYP7A1 and STARD1 protein. Interacting energies for the majority of computed ligand-protein pair interactions are from –8 up to –10 kcal/mol. It should be mentioned that BODIPY ligands have relatively worse affinity to selected proteins in comparison with the BODIPY labeled steroids. This might be due to similarity with natural substrates and impact of both BODIPY and steroidal part in realization of hydrophobic interactions with the proteins.

For the STARD1 lipid transfer protein the best affinity was shown with 2a (–8.8 kcal/mol) and 3b (–12.2 kcal/mol) ligands. For the CYP19A1 protein the best affinity was shown with 1c (–10.2 kcal/mol) and 3a (–10.1 kcal/mol) ligands. For the CYP11A1 protein the best affinity was shown with 2c (–10 kcal/mol) and 3a (–14.4 kcal/mol) ligands. For the CYP17A1 protein the best affinity was shown with 2a (–9.7 kcal/mol) and 3b (–8 kcal/mol) ligands. For the CYP7A1 the best affinity was shown with 2a (–10.3 kcal/mol) and 3a (–12.4 kcal/mol) ligands. For the CYP7A1 the best affinity was shown with 2a (–10.3 kcal/mol) and 3a (–10.2 kcal/mol) ligands. For the CYP7A1 lipid transfer protein the best affinity was shown with 1c (–8.9 kcal/mol) and 3b (–10.6 kcal/mol) ligands.

The results indicate on interactions possibility. Most of calculated ligands possess even better binding affinities comparing with primitive steroid ligands. Some of the most promising docking results are shown on fig. 3.

Conclusion

Using *in silico* docking simulations we have demonstrated a possibility of some BODIPY dyes to bind into active sites of five proteins of steroidogenesis, namely, cytochromes P450 CYP11A1, CYP17A1, CYP19A1, CYP7A1 and STARD1 transport protein. Thus, possible impact of BODIPY fluorescent tags into compositions of fluorescently labeled molecules affinity towards the enzymes should be taken into consideration. A suitable strategy of quantum chemical calculation has allowed us to predict the absorption spectra of the compounds under consideration. The BODIPY dyes have a potential as fluorescent probes for the druggable proteins under consideration. The new BODIPY-labeled steroid might be used alternatively to common BODIPY-cholesterol for some steroidogenic proteins studies. For the purpose of experimental evaluation of the *in silico* found interactions different BODIPY dyes were obtained using validated methodologies and characterized using spectrofluorimetry.

References

1. Heisig F., Gollos S., Freudenthal S. J., et al. Synthesis of BODIPY derivatives substituted with various bioconjugatable linker groups: a construction kit for fluorescent labeling of receptor ligands. *J. Fluoresc.* 2014. Vol. 24, issue 1. P. 213–230. DOI: 10.1007/s10895-013-1289-4.
2. Guzow K., Kornowska K., Wiczak W. Synthesis and photophysical properties of a new amino acid possessing a BODIPY moiety. *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50. P. 2908–2910. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.03.195.
3. Gocze P. M., Freeman D. A. Factors underlying the variability of lipid droplet fluorescence in MA-10 Leydig tumor cells. *Cytometry. Part A.* 1994. Vol. 17, issue 2. P. 151–158. DOI: 10.1002/cyto.990170207.
4. Maxfield F. R., Wüstner D. Analysis of cholesterol trafficking with fluorescent probes. *Methods Cell Biol.* 2012. Vol. 108. P. 367–393. DOI: 10.1016/B978-0-12-386487-1.00017-1.
5. Bandhuvula P., Li Z., Bittman R., et al. Sphingosine 1-phosphate lyase enzyme assay using a BODIPY-labeled substrate. *BBRC.* 2009. Vol. 380, issue 2. P. 366–370. DOI: 10.1016/j.bbrc.2009.01.106.
6. Mao M., Lei H., Liu Q., et al. Effects of miR-33a-5P on ABCA1/G1-mediated cholesterol efflux under inflammatory stress in THP-1 macrophages. *PLoS One.* 2014. Vol. 9, issue 10. Article ID: e109722. DOI: 10.1371/journal.pone.0109722.
7. Wunder C., Churin Y., Winau F., et al. Cholesterol glucosylation promotes immune evasion by *Helicobacter pylori*. *Nat. Med.* 2006. Vol. 12, issue 9. P. 1030–1038. DOI: 10.1038/nm1480.

8. Crowley J. T., Toledo A. M., LaRocca T. J., et al. Lipid exchange between *Borrelia burgdorferi* and Host cells. *PLoS Patog.* 2013. Vol. 9, issue 1. Article ID: e1003109. DOI: 10.1371/journal.ppat.1003109.
9. Faletrov Y., Brzostek A., Plocinska R., et al. Uptake and metabolism of fluorescent steroids by mycobacterial cells. *Steroids.* 2017. Vol. 117. P. 29–37. DOI: 10.1016/j.steroids.2016.10.001.
10. Baker B. Y., Epand R. F., Epand R. M., et al. Cholesterol binding does not predict activity of the steroidogenic acute regulatory protein, StAR. *J. Biol. Chem.* 2007. Vol. 282, issue 14. P. 10223–10232. DOI: 10.1074/jbc.M611221200.
11. Lepesheva G. I., Seliskar M., Knutson C. G., et al. Conformational dynamics in the F/G segment of CYP51 from *Mycobacterium tuberculosis* monitored by FRET. *Arch. Biochem. Biophys.* 2007. Vol. 464, issue 2. P. 221–227. DOI: 10.1016/j.abb.2007.05.017.
12. Kim D., Ma D., Kim M., et al. Fluorescent Labeling of protein using blue-emitting 8-amino-BODIPY derivatives. *J. Fluoresc.* 2017. Vol. 27, issue 6. P. 2231–2238. DOI: 10.1007/s10895-017-2164-5.
13. Cheng M. H. Y., Savoie H., Bryden F., et al. A convenient method for multicolour labeling of proteins with BODIPY fluorophores via tyrosine residues. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2017. Vol. 16, issue 8. P. 1260–1267. DOI: 10.1039/c7pp00091j.
14. Zavetskaya O. A., Faletrov Y. V., Frolova N. S., et al. Preparation of fluorescent-labeled bovine serum albumin and determination of its spectral characteristics. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khim. Biol. Geogr.* 2016. No. 2. P. 12–17 (in Russ.).
15. Listunov D., Mazères S., Volovenko Y., et al. Fluorophore-tagged pharmacophores for antitumor cytotoxicity: modified chiral lipidic dialkynylcarbinols for cell imaging. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2015. Vol. 25, issue 20. P. 4652–4656. DOI: 10.1016/j.bmcl.2015.08.029.
16. He H., Si L., Zhong Y., et al. Iodized BODIPY dyes as long wavelength sensitizers for near-infrared emission of ytterbium(III) ion. *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48, issue 13. P. 1886–1888. DOI: 10.1039/C2CC17037J.
17. Zhang M., Hao E., Xu Y., et al. One-pot efficient synthesis of pyrrolylBODIPY dyes from pyrrole and acyl chloride. *RSC Adv.* 2012. Vol. 2, issue 30. P. 11215–11218. DOI: 10.1039/C2RA22203E.
18. Trott O., Olson A. J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading. *J. Comput. Chem.* 2010. Vol. 31, issue 2. P. 455–461. DOI: 10.1002/jcc.21334.

Received by editorial board 18.09.2017.

УДК 577.117.2+577.151.63

СКРИНИНГ НОВЫХ ИНДОЛОСТЕРОИДОВ В КАЧЕСТВЕ СУБСТРАТОВ ЦИТОХРОМОВ P450 *in silico*

Я. В. ПАНАДА¹⁾, Я. В. ФАЛЕТРОВ¹⁾, Н. С. ФРОЛОВА¹⁾, В. М. ШКУМАТОВ¹⁾

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

Описано моделирование взаимодействия индолостероидов с цитохромами P450, участвующими в процессе стероидогенеза. Наиболее высокое сродство было предсказано по отношению к ферментам CYP3A4, CYP7A1 и CYP11A1, способным катализировать превращение холестерина. Для белков, осуществляющих превращение стероидов прегнанового и эстранового рядов, обнаружено снижение аффинности индолостероидов по сравнению с природными субстратами, вызванное структурными различиями. Результаты расчетов позволяют предположить, что исследуемые индолостероиды с наибольшей вероятностью могут подвергаться гидроксильрованию в положениях 4 и 7, а также ингибировать действие CYP17A1 за счет координационного взаимодействия с гемом.

Ключевые слова: индолостероиды; цитохромы P450; молекулярный докинг.

SCREENING OF NOVEL INDOLE STEROIDS AS CYTOCHROME P450 SUBSTRATES *in silico*

J. U. PANADA^a, Y. V. FALETROV^a, N. S. FROLOVA^a, V. M. SHKUMATOV^a

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

Corresponding author: V. M. Shkumatov (biopharm@bsu.by)

In this work we describe the modeling of interactions between indole steroids and steroidogenic cytochromes P450. The highest possible affinity is expected of enzymes involved in cholesterol transformation (i. e. CYP3A4, CYP7A1, CYP11A1). In case of pregnane and estrane-converting proteins a decrease in the binding energy of synthetic steroids is found. The variations in affinity are explained in terms of structural difference. These calculations imply that indole steroids are most likely to be hydroxylated at positions 4 and 7 as well as interfere with CYP17A1 activity by heme coordination.

Key words: indole steroids; cytochrome P450; molecular docking.

Образец цитирования:

Панада Я. В., Фалетров Я. В., Фролова Н. С., Шкуматов В. М. Скрининг новых индолостероидов в качестве субстратов цитохромов P450 *in silico* // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 28–34.

For citation:

Panada J. U., Faletrov Y. V., Frolova N. S., Shkumatov V. M. Screening of novel indole steroids as cytochrome P450 substrates *in silico*. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 28–34 (in Russ.).

Авторы:

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

Ярослав Вячеславович Фалетров – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории биохимии лекарственных препаратов.

Нина Степановна Фролова – научный сотрудник лаборатории биохимии лекарственных препаратов.

Владимир Макарович Шкуматов – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор биологических наук, профессор; заведующий лабораторией биохимии лекарственных препаратов.

Authors:

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

panada@bsu.by

Yaroslav V. Faletrov, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of biochemistry of drugs.

yaroslav82@tut.by

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

biopharm@bsu.by

Vladimir M. Shkumatov, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (biology), full professor; head of the laboratory of biochemistry of drugs.

biopharm@bsu.by

Введение

Синтетические производные стероидов активно исследуются в качестве новых препаратов для лечения гормональных нарушений, а также некоторых форм доброкачественных и злокачественных опухолей [1]. В частности, стероиды, содержащие гетероцикл в боковой цепи, представляют интерес как аналоги абиратерона, подавляющего биосинтез андрогенов за счет ингибирования CYP17A1 и используемого для терапии метастатических опухолей предстательной железы. Интерес к сочетанию индольного и стероидного фрагментов вызван, с одной стороны, способностью индолов подавлять клеточные сигнальные процессы, с другой – возможностью использования тетрациклического остатка в качестве специфичной транспортной группы [2–4]. Поскольку метаболизм и биodeградация стероидов в значительной мере обусловлены гемозависимыми монооксигеназами CYP450 [5], нами проведено моделирование взаимодействия синтетических индолостероидов с некоторыми ферментами указанного семейства. Выбор цитохромов P450 в качестве объектов исследования также связан с описанными в литературе взаимодействиями индолов и гемопротеинов, участвующих в процессах канцерогенеза. В частности, противоопухолевая активность 3,3'-дииндолилметана включает в себя ингибирование цитохромов P450, участвующих в первой фазе метаболизма и активирующих карциногенные ксенобиотики [6]. Кроме того, 3,3'-дииндолилметан препятствует CYP450-опосредованному гидроксилированию эстрогена и эстрадиола, подавляя тем самым эстрогенозависимые процессы пролиферации [7]. Ряд замещенных индолов, основанных на структуре антагониста эстрогеновых рецепторов зиндоксифена, был исследован в качестве нестероидных ингибиторов CYP17A1 и CYP19A1 [8]. Наконец, 3-арил-этилиндолы обладают антииммунодепрессантными свойствами благодаря ингибированию гемопротеина триптофан-2,3-диоксигеназы, гиперэкспрессируемого в некоторых опухолевых клетках в целях подавления иммунного распознавания [9]. Таким образом, индолостероиды представляют интерес как специфичные лиганды стероидогенных и гемосодержащих белков.

Материалы и методы исследований

Структурные формулы исследуемых стероидов изображены на рис. 1. Нумерация атомов боковой цепи проводилась в соответствии с рекомендациями комиссии International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [10].

При моделировании лиганд-рецепторных взаимодействий использовали данные, депонированные в банке белковых структур RCSB PDB (pdb id 3RUK для CYP17A1, 5JKW для CYP19A1, 3SN5 для CYP7A1, 3MZS для CYP11A1, 1W0E для CYP11A1). Построение лигандов и обработку результатов осуществляли с помощью программных пакетов *PyMol 1.5.0.1* и *MGLTools 1.5.6*. Для расчетов использовали

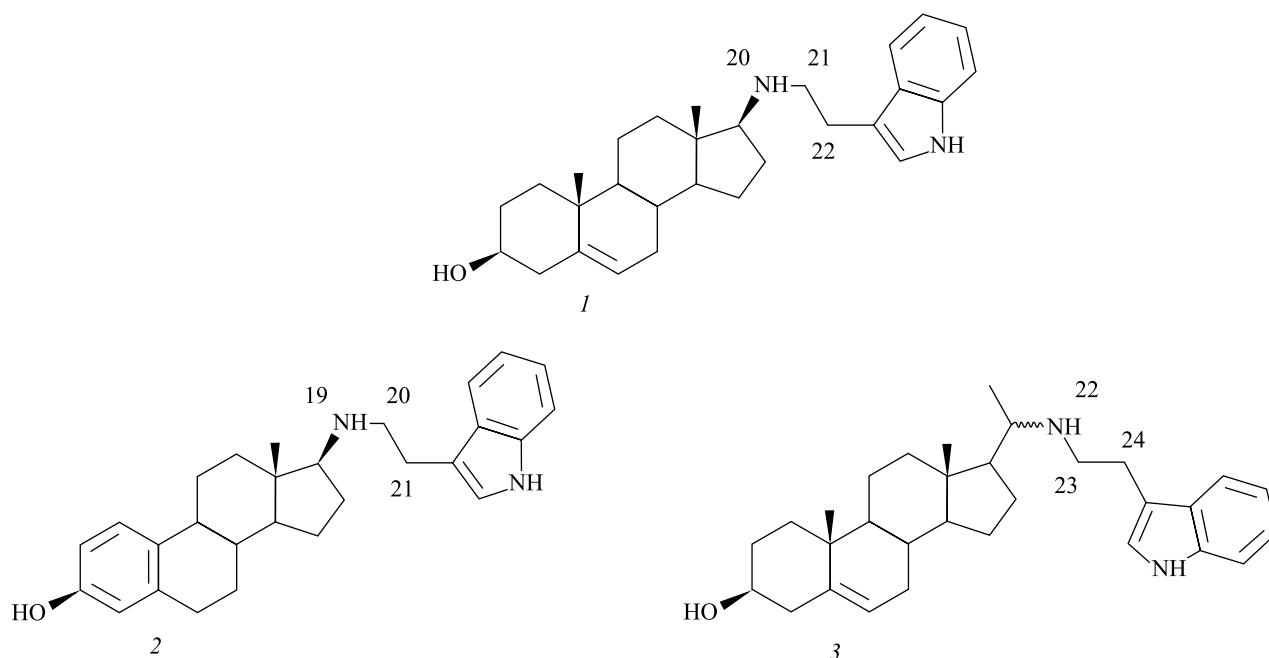


Рис. 1. Строение исследованных лигандов с нумерованными атомами боковой цепи

Fig. 1. The structure of steroidal ligands used in the study. The numbers refer to the side-chain atoms

программу *AutoDock Vina 1.1.2* [11]. Оценка энергии связывания проводилась с применением исходной функции взаимодействия. Все вычисления осуществлялись в приближении жесткой структуры белков. Конформационное пространство имело форму куба со стороной, длина которой равна 30 Å. Отбор конформаций производили путем сравнения положений стероидных лигандов с кристаллографической структурой из банка данных RCSB PDB, а также на основании ориентации индольного фрагмента относительно простетической группы белков.

Результаты исследований и их обсуждение

Количественные параметры вычисленных конформаций индолостероидов в активных центрах цитохромов P450 представлены в таблице.

Характеристики расчетных конформаций индолостероидов

Calculated parameters of indole steroid conformations

Белок	Лиганд	ΔG , ккал · моль ⁻¹	r , Å (атом лиганда – атом простетической группы)
CYP17A1	Прегненолон	–11,1	4,2 (C ₁₇ -Fe)
	1	–10,0	4,9 (N'-Fe)
	2	–7,8	5,1 (N'-Fe)
	20S-3	–7,0	3,3 (N'-Fe)
CYP19A1	Тестостерон	–12,3	4,0 (C ₁₉ -Fe)
	1	–6,4	> 6,0 (C ₁₉ -Fe)
	2	–6,8	> 7,0 (C ₁₀ -Fe)
	20R-3	–5,0	6,0 (C ₁₉ -Fe)
	20S-3	–5,7	6,0 (C ₁₉ -Fe)
CYP7A1	Холестерин	–12,1	4,9 (C ₇ -Fe)
	1	–12,2	5,3 (C ₇ -Fe)
	2	–11,5	5,2 (C ₇ -Fe)
	20R-3	–10,7	5,0 (C ₇ -Fe)
	20S-3	–10,7	5,1 (C ₇ -Fe)
		–9,8	5,9 (N'-Fe)
CYP11A1	Холестерин	–11,9	3,4 (C ₂₂ -Fe)
	1	–13,6	3,8 (C ₂₁ -Fe)
	2	–13,2	3,7 (C ₂₀ -Fe)
	20R-3	–12,9	3,4 (C ₂₃ -Fe)
	20S-3	–13,0	3,0 (C ₂₃ -Fe)
CYP3A4	Холестерин	–10,3	4,0 (C ₄ -Fe)
	1	–11,0	4,0 (N'-Fe)
		–10,7	4,2 (C ₄ -Fe)
	2	–10,8	4,1 (N'-Fe)
		–10,3	3,7 (C ₂ -Fe)
		–10,2	4,0 (C ₄ -Fe)
	20R-3	–10,3	3,5 (C ₄ -Fe)
	20S-3	–10,3	3,5 (C ₄ -Fe)

Для конформаций индолостероидов в активном центре CYP17A1 характерно снижение аффинности по сравнению с прегненолоном (природным субстратом). Несмотря на высокую энергию взаимодействия, в случае соединения 1 наблюдается значительное удаление индольного фрагмента от гема, препятствующее координации с ионом железа. Для сравнения: сближение индольного остатка

20S-изомера **3** с простетической группой фермента сопровождается уменьшением энергии взаимодействия до $-7,0$ ккал/моль. Для 20R-стероида **3** субстратоподобные конформации не выявлены. Это обусловлено структурными различиями между прегненолоном и индолостероидами (в частности, наличием у последних объемного ароматического фрагмента). Кроме того, в случае соединений **1** и **2** подвижность индольных колец ограничена длиной боковой цепи, что препятствует субстратоподобному расположению в активном сайте фермента и увеличивает вклад стерических взаимодействий. В противоположность этому боковая цепь стероида **3** имеет достаточную длину для сближения индола с гемом, что показано на рис. 2. Вероятно, наблюдаемое при этом снижение энергии связывания, по сравнению с другими лигандами, вызвано внутримолекулярными торсионными взаимодействиями.

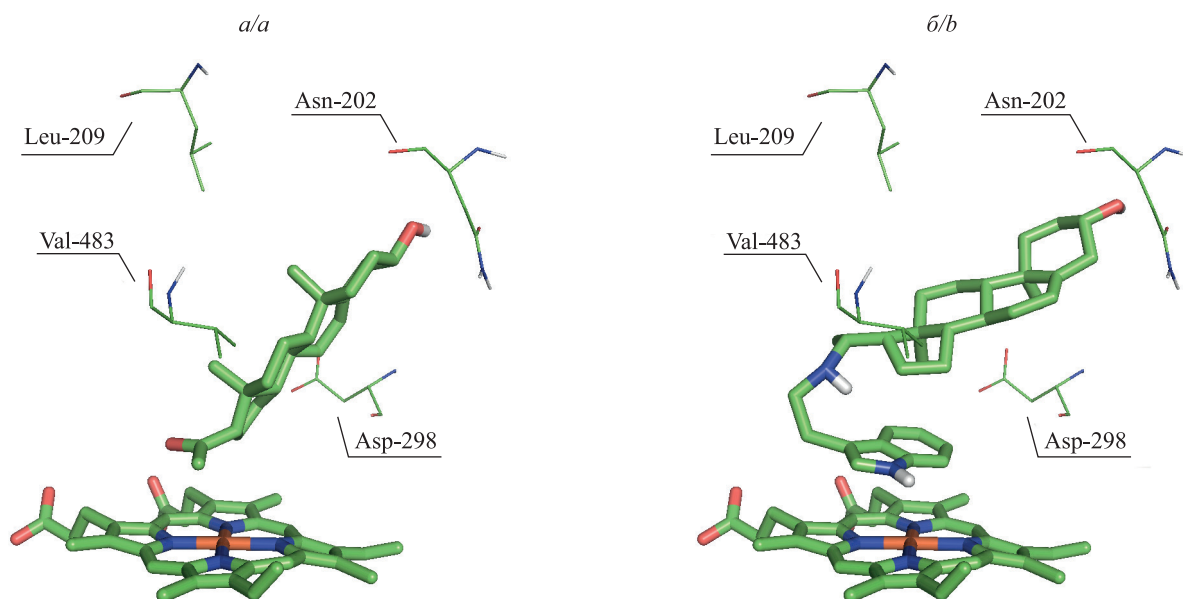


Рис. 2. Сравнительное расположение прегненолона (а) и 20S-изомера стероида **3** (б) в активном сайте CYP17A1
Fig. 2. Comparison of pregnenolone (a) and 20S-isomer of steroid **3** (b) positioned within CYP17A1 active site

В случае ферментов CYP7A1 и CYP11A1 боковые цепи индолостероидов сопоставимы по размерам с алкильным фрагментом холестерина. В результате расположение синтетических лигандов в полости белка совпадает с предсказанным для холестерина (рис. 3).

Стероидный остов индолопроизводных в случае CYP7A1 несколько смещен относительно холестерина, что позволяет образовывать водородные связи с аминогруппой Leu-361 и гидроксигруппой Ser-105. Следует также отметить снижение энергии связывания изомеров **3** на 1,5 ккал/моль по сравнению с другими стероидами, вызванное увеличением длины боковой цепи. В частности, 20R-изомер соединения **3** вынужден принимать изогнутую конформацию боковой цепи ввиду отталкивающего воздействия остатков Phe-102, His-111 и Ile-114. Из таблицы также видно, что в случае CYP11A1 энергия связывания холестерина меньше вычисленной для индолостероидов. Причиной этого является близость атома азота в составе индольного кольца с карбонильной группой остатка Ala-286, благодаря чему образуется дополнительная водородная связь. Анализ литературных данных позволяет предположить, что в случае превращения исследуемых соединений под действием CYP11A1 расщепление боковой цепи по связи C—N маловероятно [12].

В случае CYP3A4 исследуемые лиганды ориентированы к простетической группе гидроксильной группой, находящейся в положении 3. Как правило, наиболее близким к каталитическому центру является 4-й атом углерода. Для соединения **2** также была предсказана возможность ориентации 2-м атомом по отношению к гему, что может привести к образованию изомерных *орто*-гидроксилированных производных. Полученные результаты соответствуют экспериментальным данным о региоспецифичности действия CYP3A4 по отношению к различным стероидным субстратам [7; 13]. Максимальная энергия связывания стероидов **1** и **2** достигается при расположении индольного фрагмента вблизи плоскости гема (рис. 4). В описанном случае возможно образование водородной связи между гидроксильной группой в положении 3 и карбонильной группой Arg-106, а также аминогруппой стероида и карбонильной группой Ile-369, что стабилизирует изогнутую конформацию лиганда.

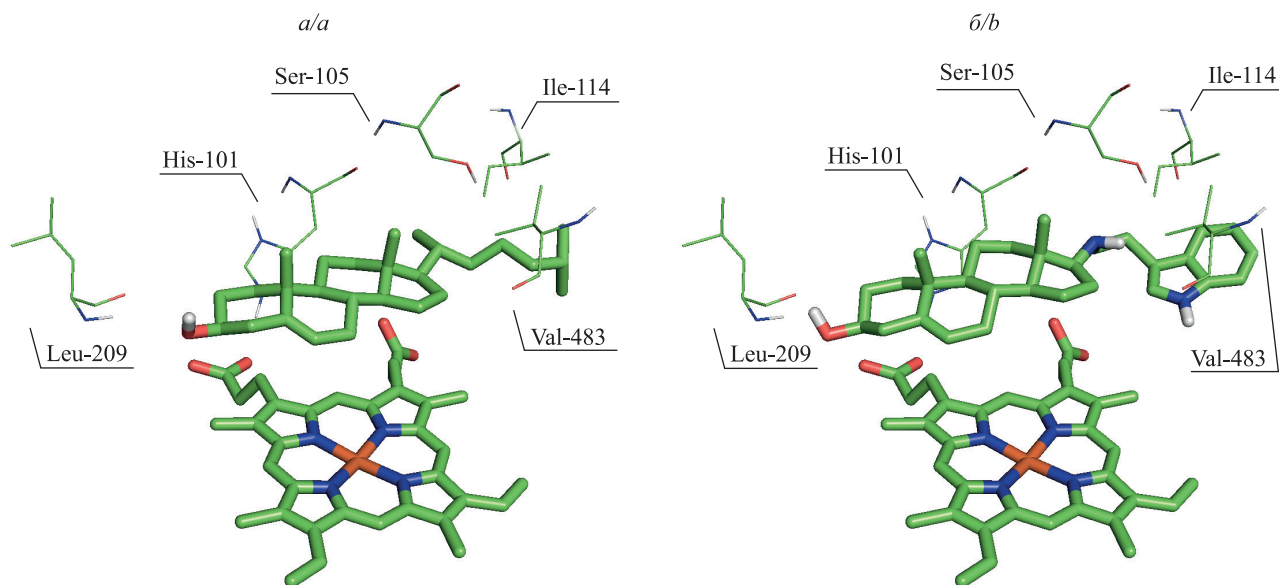


Рис. 3. Сравнительное расположение холестерина (а) и индолостероида 1 (б) в активном сайте CYP7A1
 Fig. 3. Comparison of cholesterol (a) and indole steroid 1 (b) positioned within CYP7A1 active site

При расположении искусственных лигандов в активном сайте CYP19A1 ожидается снижение энергии связывания на 5–6 ккал/моль по сравнению с естественным лигандом. Данное обстоятельство вызвано наличием объемной боковой цепи, отсутствующей у физиологических субстратов указанного фермента. Подтверждением этого является уменьшение рассчитанной энергии связывания при возрастании длины боковой цепи. При расположении тетрациклического ядра аналогично естественным лигандам индольный фрагмент испытывает отталкивающее воздействие остатков Arg-115, Leu-372, Val-373 и Met-374. Данный фактор приводит к развороту индолостероидов на 180° относительно положения, характерного для природных субстратов [14]. При этом возможно образование водородной связи между индольным атомом азота и амидной группой Gln-218.

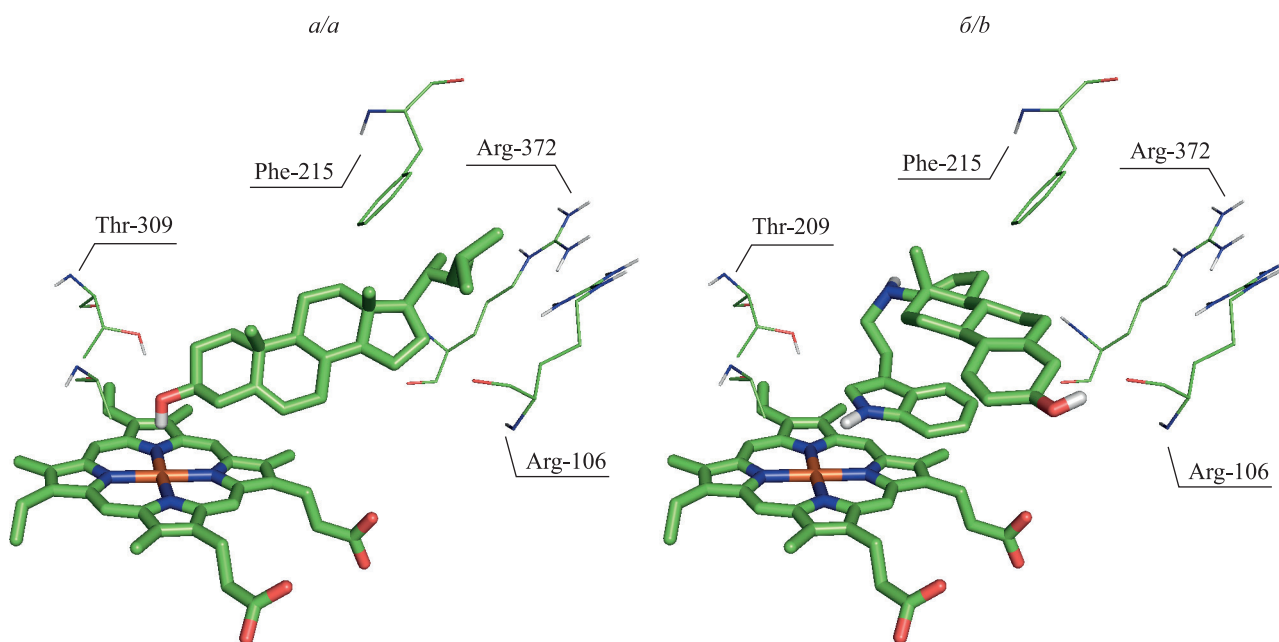


Рис. 4. Сравнительное расположение холестерина (а) и индолостероида 2 (б) ($\Delta G = -10,8$ ккал/моль) в активном сайте CYP3A4
 Fig. 4. Comparison of cholesterol (a) and indole steroid 2 (b) ($\Delta G = -10.8$ kcal/mol) positioned within CYP3A4 active site

Заключение

В ходе исследования проведено моделирование взаимодействия индолостероидов с рядом цитохромов P450, осуществляющих превращение стероидов в организме человека. Результаты моделирования показывают, что в большинстве случаев искусственные лиганды способны принимать конформацию, аналогичную субстратной. В зависимости от природы белка энергия связывания варьирует в пределах от $-5,0$ до $-13,6$ ккал/моль. При наличии нескольких субстратоподобных конформаций различия в энергии связывания не превышают 1 ккал/моль. Наиболее высокое сродство было предсказано для ферментов, катализирующих превращения холестерина (CYP3A4, CYP7A1, CYP11A1), что объясняется геометрическим сходством индолостероидов и природного субстрата. За исключением 20S-изомера производного 3, для исследуемых стероидов не обнаружено конформаций, способствующих координации индольного остатка с гемом CYP17A1. Полученные результаты позволяют осуществить рациональное тестирование индолостероидов в качестве лигандов стероидпревращающих цитохромов P450.

Библиографические ссылки

1. Cabeza M., Sánchez-Márquez A., Garrido M., et al. Recent advances in drug design and drug discovery for androgen-dependent diseases // *Curr. Med. Chem.* 2016. Vol. 23, № 8. P. 792–815. DOI: 10.2174/0929867323666160210125642.
2. Chen Z., Tao Z.-Z., Chen S.-M., et al. Indole-3-carbinol inhibits nasopharyngeal carcinoma growth through cell cycle arrest *in vivo* and *in vitro* // *PLoS ONE*. 2013. Vol. 8, issue 12. e82288. DOI: 10.1371/journal.pone.0082288.
3. Sorriento D., del Giudice C., Bertamino A., et al. New small molecules, ISA27 and SM13, inhibit tumour growth inducing mitochondrial effects of p53 // *Br. J. Cancer*. 2015. Vol. 112, № 1. P. 77–85. DOI: 10.1038/bjc.2014.577.
4. Ingallinella P., Bianchi E., Ladwa N. A., et al. Addition of a cholesterol group to an HIV-1 peptide fusion inhibitor dramatically increases its antiviral potency // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2009. Vol. 106, № 14. P. 5801–5806. DOI: 10.1073/pnas.0901007106.
5. Novikova L. A., Faletrov Ya. V., Kovaleva I. E., et al. From structure and functions of steroidogenic enzymes to new technologies of gene engineering // *Biochemistry (Moscow)*. 2009. Vol. 74, № 13. P. 1482–1504. DOI: 10.1134/S0006297909130057.
6. Stresser D. M., Bjeldanes L. F., Bailey G. S., et al. The anticarcinogen 3,3'-diindolylmethane is an inhibitor of cytochrome P-450 // *J. Biochem. Toxicol.* 1995. Vol. 10, № 4. P. 191–201. DOI: 10.1002/jbt.2570100403.
7. Parkin D. R., Malejka-Giganti D. Differences in the hepatic P450-dependent metabolism of estrogen and tamoxifen in response to treatment of rats with 3,3'-diindolylmethane and its parent compound indole-3-carbinol // *Cancer Detect. Prev.* 2004. Vol. 28, № 1. P. 72–79. DOI: 10.1016/j.cdp.2003.11.006.
8. Parkin D. R., Lu Y., Bliss R. L., et al. Inhibitory effects of a dietary phytochemical 3,3'-diindolylmethane on the phenobarbital-induced hepatic CYP mRNA expression and CYP-catalyzed reactions in female rats // *Food Chem. Toxicol.* 2008. Vol. 46, issue 7. P. 2451–2458. DOI: 10.1016/j.fct.2008.03.029.
9. Dolušić E., Larrieu P., Moineaux L., et al. Tryptophan 2,3-dioxygenase (TDO) inhibitors. 3-(2-(Pyridyl)ethenyl)indoles as potential anticancer immunomodulators // *J. Med. Chem.* 2011. Vol. 54, № 15. P. 5320–5334. DOI: 10.1021/jm2006782.
10. Nomenclature of steroids (recommendations 1989) / ed. by G. P. Moss // *Pure Appl. Chem.* 1989. Vol. 61, issue 10. P. 1783–1822. DOI: 10.1351/pac198961101783.
11. Trott O., Olson A. J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading // *J. Comput. Chem.* 2010. Vol. 31, issue 2. P. 455–461. DOI: 10.1002/jcc.21334.
12. Kellis Jr. J. T., Sheets J. J., Vickery L. E. Amino-steroids as inhibitors and probes of the active site of cytochrome P-450scc. effects on the enzyme from different sources // *J. Steroid Biochem.* 1984. Vol. 20, issue 2. P. 671–676. DOI: 10.1016/0022-4731(84)90141-9.
13. Diczfalussy U., Nylén H., Elander P., et al. 4 β -Hydroxycholesterol, an endogenous marker of CYP3A4/5 activity in humans // *Br. J. Clin. Pharmacol.* 2011. Vol. 71, issue 2. P. 183–189. DOI: 10.1111/j.1365-2125.2010.03773.x.
14. Lewisa D. F. V., Lee-Robichaud P. Molecular modelling of steroidogenic cytochromes P450 from families CYP11, CYP17, CYP19 and CYP21 based on the CYP102 crystal structure // *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 1998. Vol. 66, issue 4. P. 217–233. DOI: 10.1016/S0960-0760(98)00032-6.

References

1. Cabeza M., Sánchez-Márquez A., Garrido M., et al. Recent advances in drug design and drug discovery for androgen-dependent diseases. *Curr. Med. Chem.* 2016. Vol. 23, No. 8. P. 792–815. DOI: 10.2174/0929867323666160210125642.
2. Chen Z., Tao Z.-Z., Chen S.-M., et al. Indole-3-carbinol inhibits nasopharyngeal carcinoma growth through cell cycle arrest *in vivo* and *in vitro*. *PLoS ONE*. 2013. Vol. 8, issue 12. e82288. DOI: 10.1371/journal.pone.0082288.
3. Sorriento D., del Giudice C., Bertamino A., et al. New small molecules, ISA27 and SM13, inhibit tumour growth inducing mitochondrial effects of p53. *Br. J. Cancer*. 2015. Vol. 112, No. 1. P. 77–85. DOI: 10.1038/bjc.2014.577.
4. Ingallinella P., Bianchi E., Ladwa N. A., et al. Addition of a cholesterol group to an HIV-1 peptide fusion inhibitor dramatically increases its antiviral potency. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2009. Vol. 106, No. 14. P. 5801–5806. DOI: 10.1073/pnas.0901007106.
5. Novikova L. A., Faletrov Ya. V., Kovaleva I. E., et al. From structure and functions of steroidogenic enzymes to new technologies of gene engineering. *Biochemistry (Moscow)*. 2009. Vol. 74, No. 13. P. 1482–1504. DOI: 10.1134/S0006297909130057.
6. Stresser D. M., Bjeldanes L. F., Bailey G. S., et al. The anticarcinogen 3,3'-diindolylmethane is an inhibitor of cytochrome P-450. *J. Biochem. Toxicol.* 1995. Vol. 10, No. 4. P. 191–201. DOI: 10.1002/jbt.2570100403.
7. Parkin D. R., Malejka-Giganti D. Differences in the hepatic P450-dependent metabolism of estrogen and tamoxifen in response to treatment of rats with 3,3'-diindolylmethane and its parent compound indole-3-carbinol. *Cancer Detect. Prev.* 2004. Vol. 28, No. 1. P. 72–79. DOI: 10.1016/j.cdp.2003.11.006.

8. Parkin D. R., Lu Y., Bliss R. L., et al. Inhibitory effects of a dietary phytochemical 3,3'-diindolylmethane on the phenobarbital-induced hepatic CYP mRNA expression and CYP-catalyzed reactions in female rats. *Food Chem. Toxicol.* 2008. Vol. 46, issue 7. P. 2451–2458. DOI: 10.1016/j.fct.2008.03.029.
9. Dolušić E., Larrieu P., Moineaux L., et al. Tryptophan 2,3-dioxygenase (TDO) inhibitors. 3-(2-(Pyridyl)ethenyl)indoles as potential anticancer immunomodulators. *J. Med. Chem.* 2011. Vol. 54, No. 15. P. 5320–5334. DOI: 10.1021/jm2006782.
10. Moss G. P. (ed.). Nomenclature of steroids (recommendations 1989). *Pure Appl. Chem.* 1989. Vol. 61, issue 10. P. 1783–1822. DOI: 10.1351/pac198961101783.
11. Trott O., Olson A. J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading. *J. Comput. Chem.* 2010. Vol. 31, issue 2. P. 455–461. DOI: 10.1002/jcc.21334.
12. Kellis Jr. J. T., Sheets J. J., Vickery L. E. Amino-steroids as inhibitors and probes of the active site of cytochrome P-450_{sec}. effects on the enzyme from different sources. *J. Steroid Biochem.* 1984. Vol. 20, issue 2. P. 671–676. DOI: 10.1016/0022-4731(84)90141-9.
13. Diczfalusy U., Nylén H., Elander P., et al. 4 β -Hydroxycholesterol, an endogenous marker of CYP3A4/5 activity in humans. *Br. J. Clin. Pharmacol.* 2011. Vol. 71, issue 2. P. 183–189. DOI: 10.1111/j.1365-2125.2010.03773.x.
14. Lewisa D. F. V., Lee-Robichaud P. Molecular modelling of steroidogenic cytochromes P450 from families CYP11, CYP17, CYP19 and CYP21 based on the CYP102 crystal structure. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 1998. Vol. 66, issue 4. P. 217–233. DOI: 10.1016/S0960-0760(98)00032-6.

Статья поступила в редакцию 18.09.2017.
Received by editorial board 18.09.2017.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НИТРОГРУППЫ В МОЛЕКУЛАХ N-АЛКИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ В РЕАКЦИЯХ С АЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ И МНОГОАТОМНЫМИ ФЕНОЛАМИ

В. Э. МАТУЛИС¹⁾, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ¹⁾, Г. Т. СУХАНОВ²⁾, И. А. КРУПНОВА²⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ³⁾

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

²⁾Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Социалистическая, 1, 659322, г. Бийск, Алтайский край, Россия

³⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

С использованием современных квантово-химических методов исследованы процессы нуклеофильного замещения нитрогруппы в ряду N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов алициклическими спиртами (циклогексанол, ментол) и многоатомными фенолами (пирокатехин, резорцин) в газовой фазе и водном растворе. Выполненные расчеты показывают, что нуклеофильное замещение нитрогруппы в триазольном цикле при взаимодействии с алициклическими спиртами является термодинамически возможным как в газовой фазе, так и в водном растворе. Среди изомерных N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов наименьшее значение $\Delta_r G$ соответствует N(2)-изомеру. При переходе от алициклических спиртов к многоатомным фенолам расчетные величины $\Delta_r G$ заметно возрастают. Реакции 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с резорцином и пирокатехином в водном растворе характеризуются небольшими отрицательными или положительными значениями $\Delta_r G$, т. е. нуклеофильное замещение в данном случае протекает обратимо. В то же время при переходе от нейтральных нуклеофилов к соответствующим анионам (при проведении реакций в щелочных средах) процесс становится необратимым.

Ключевые слова: N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолы; нуклеофильное замещение нитрогруппы; алициклические спирты; многоатомные фенолы; квантово-химическое исследование.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X15CO-018).

Образец цитирования:

Матулис В. Э., Григорьев Ю. В., Суханов Г. Т., Крупнова И. А., Ивашкевич О. А. Квантово-химическое исследование нуклеофильного замещения нитрогруппы в молекулах N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов в реакциях с алициклическими спиртами и многоатомными фенолами // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 35–42.

For citation:

Matulis V. E., Grigoriev Y. V., Sukhanov G. T., Krupnova I. A., Ivashkevich O. A. Quantum-chemical study of nucleophilic substitution of nitro group in N-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles molecules in reactions with alicyclic alcohols and polyatomic phenols. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 35–42 (in Russ.).

Авторы:

Вадим Эдвардович Матулис – старший научный сотрудник.

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

Геннадий Тимофеевич Суханов – доктор химических наук; заведующий лабораторией химии и технологии высокоэнергетических азолов.

Ирина Александровна Крупнова – младший научный сотрудник.

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

Authors:

Vadim E. Matulis, senior researcher.

matulisvad@gmail.com

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

azole@bsu.by

Gennady T. Sukhanov, doctor of science (chemistry); head of the laboratory of chemistry and technology of high-energy azoles.

admin@ipcet.ru

Irina A. Krupnova, junior researcher.

admin@ipcet.ru

Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; deputy vice chancellor.

ivashkevicho@bsu.by

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION OF NITRO GROUP IN N-ALKYL-3-NITRO-1,2,4-TRIAZOLES MOLECULES IN REACTIONS WITH ALICYCLIC ALCOHOLS AND POLYATOMIC PHENOLS

V. E. MATULIS^a, Y. V. GRIGORIEV^a, G. T. SUKHANOV^b, I. A. KRUPNOVA^b, O. A. IVASHKEVICH^c

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

^bInstitute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian
Academy of Sciences, 1 Sotsialisticheskaya Street, Biysk 659322, Altai region, Russia

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

Corresponding author: Y. V. Grigoriev (azole@bsu.by)

Nucleophilic substitution of nitro group in N-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles molecules with alicyclic alcohols (cyclohexanol, menthol) and polyatomic phenols (pyrocatechol, resorcinol) in the gas phase and in aqueous solution was studied by means of quantum-chemical calculations. The results of calculations show that nucleophilic substitution of the nitro group attached to the triazole ring under action of alicyclic alcohols is thermodynamically possible both in the gas phase and in aqueous solution. Among the isomeric N-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles, the lowest value of $\Delta_r G$ corresponds to the N(2)-isomer. Calculated values of $\Delta_r G$ are appreciably higher for polyatomic phenols in comparison with alicyclic alcohols. The reactions of 1-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles with resorcinol and pyrocatechol in aqueous solution are characterized by small negative or positive values of $\Delta_r G$. So, nucleophilic substitution is reversible in this case. At the same time, the process is irreversible for the corresponding anions (when reactions take place in alkaline media).

Key words: N-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles; nucleophilic substitution of nitro group; alicyclic alcohols; polyatomic phenols; quantum-chemical calculations.

Acknowledgements. This study is supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project No. X15CO-018).

Введение

Функционально замещенные производные 1,2,4-триазола перспективны для практического использования в различных областях жизнедеятельности человека – специальной технике, промышленности, сельском хозяйстве в качестве фунгицидов и гербицидов, в биохимии, фармакологии и др. [1–4]. Одним из удобных методов введения функциональных групп по углеродному атому 1,2,4-триазольного цикла являются реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы в 3-нитро-1,2,4-триазолах, методы синтеза которых относительно хорошо изучены [5].

Ранее нами выполнены расчеты стандартных энтальпий и энергий Гиббса реакций N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с алифатическими спиртами и соответствующими алкоголят-анионами в газовой и водной фазах [6]. Согласно выполненным расчетам данные реакции термодинамически возможны как в газовой фазе, так и в водном растворе. Расчетные значения энергии Гиббса активации реакций N-этил-3-нитро-1,2,4-триазолов с метиловым спиртом в водном растворе уменьшаются в ряду $\Delta G^\ddagger_s$ (для изомера 1) $\gg \Delta G^\ddagger_s$ (для изомера 4) $> \Delta G^\ddagger_s$ (для изомера 2). Это соответствует данным экспериментального исследования, свидетельствующим о том, что реакционная способность N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов в реакциях нуклеофильного замещения существенно зависит от положения заместителя в триазольном цикле и уменьшается в ряду N(2) $>$ N(4) $\gg$ N(1) [6].

Целью настоящей работы является квантово-химическое исследование реакций нуклеофильного замещения нитрогруппы в молекулах N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов алициклическими спиртами и многоатомными фенолами.

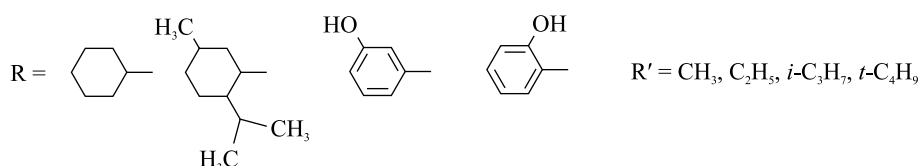
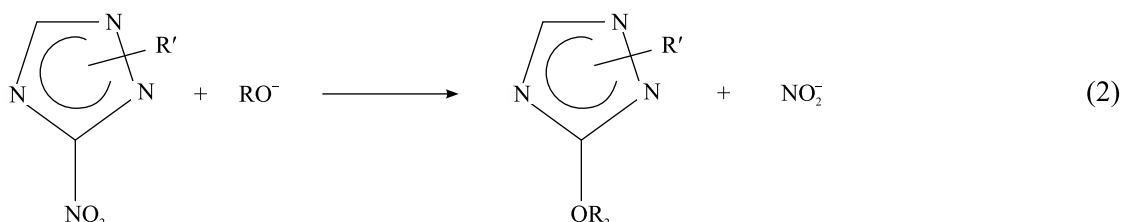
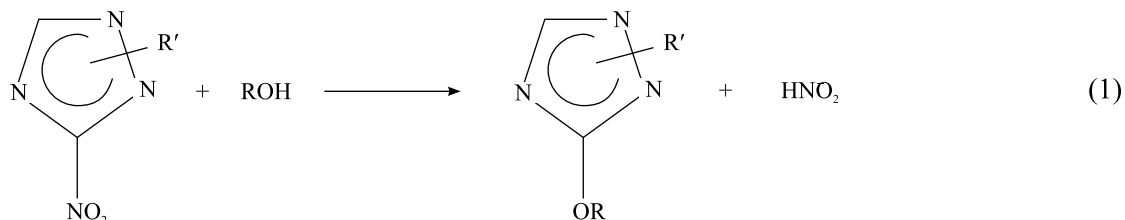
Материалы и методы исследований

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного пакета *Gaussian-09* [7]. Расчеты проводили в рамках теории DFT (функционал B3LYP [8]). Оптимизацию геометрии и расчет энергии нулевых колебаний осуществляли в базисе 6-31G(d). В соответствии с проведенными нами ранее исследованиями геометрические характеристики производных тетразола и триазолов, рассчитанные с использованием данного уровня теории, хорошо согласуются с экспериментальными значениями [9–11]. Для расчета полной энергии оптимизированных структур применяли базисный набор 6-311+G**. Предыдущие исследования показывают, что величины относительных энергий таутомерных форм C-алкокси-1,2,4-триазолов и изомерных N-метил-C-метокси-1,2,4-триазолов, а также зна-

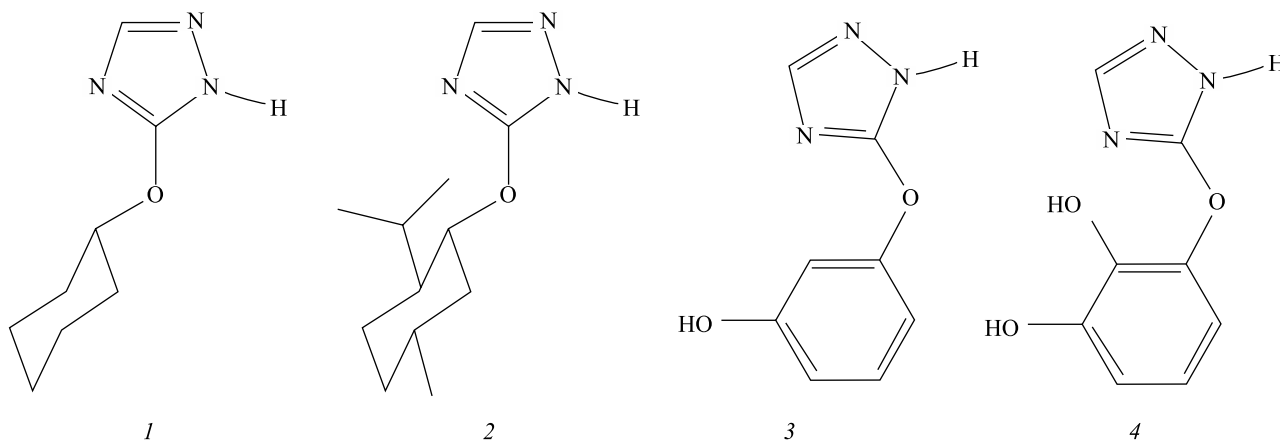
чения свободных энергий Гиббса депротонирования замещенных пиридинов, вычисленные этим методом, хорошо согласуются с результатами, полученными с использованием более высоких уровней теории G3 и G3MP2 [12; 13]. Энергию Гиббса сольватации рассчитывали с применением континуумной модели растворителя РСМ [14] со стандартными параметрами для воды, поскольку известно, что применение подобных моделей позволяет правильно описывать влияние растворителя на относительную устойчивость N-замещенных производных тетразола [15], а также таутомерных и протонированных форм тетразола, триазолов и их производных [16–19]. Кроме того, вычисленные в рамках континуумных моделей константы кислотности и основности азолов хорошо согласуются с экспериментальными значениями [20; 21].

Результаты исследований и их обсуждение

В настоящей работе в качестве субстратов были рассмотрены N-метил-, N-этил-, N-*изо*-пропил- и N-*трет*-бутил-3-нитро-1,2,4-триазолы, а в качестве реагентов – циклогексанол, ментол, резорцин и пирокатехин или соответствующие анионы (1) и (2).



Поскольку в молекулах продуктов взаимодействия N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с циклогексанолом и ментолом заместители могут занимать аксиальные или экваториальные положения, а в случае пирокатехина возможно образование внутримолекулярной водородной связи, на первом этапе исследования было изучено пространственное строение молекул 2H-3-OR-1,2,4-триазолов, где OR – остаток алициклического спирта (циклогексанол 1 или ментол 2) или многоатомного фенола (резорцин 3 или пирокатехин 4) в газовой и водной фазах:



Согласно выполненным расчетам аксиальному и экваториальному положениям заместителя в молекуле *1* соответствуют близкие значения энергии (табл. 1). При этом, как и следовало ожидать, экваториальное положение является энергетически несколько более выгодным.

Таблица 1

Расчетные значения энергии Гиббса наиболее устойчивых конформаций молекулы *1*, в которых заместитель занимает экваториальное (*Ie*) и аксиальное (*Ia*) положения, в газовой фазе (ΔG_{298}^0) и водном растворе (ΔG_S) (кДж/моль)

Table 1

The calculated values of standard Gibbs free energy of the most stable conformations of molecule *1* in the gas phase (ΔG_{298}^0) and in aqueous solution (ΔG_S). Substituent occupies the equatorial (*Ie*) or axial (*Ia*) positions (kJ/mol)

Соединение	(ΔG_{298}^0)	(ΔG_S)
<i>Ie</i>	0,0	0,0
<i>Ia</i>	3,2	4,4

Для поиска других устойчивых конформаций молекулы *1* выполнено сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль двугранного угла C3—O—C(циклогексан)—Н. Из ППЭ, представленной на рис. 1, видно, что для экваториального положения заместителя существуют две устойчивые конформации молекулы *1*.

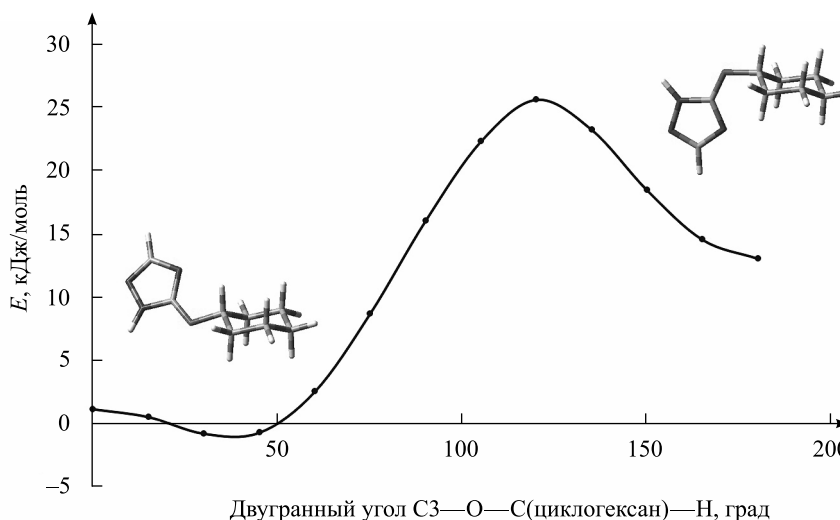


Рис. 1. Сечение ППЭ вдоль двугранного угла C3—O—C(циклогексан)—Н молекулы *1* в водном растворе

Fig. 1. The PES scan along the dihedral angle C3—O—C(cyclohexane)—H of molecule *1* in aqueous solution

На основе полученных результатов предложено строение наиболее устойчивой конформации молекулы *2*. Найденная в результате полной оптимизации геометрии структура приведена на рис. 2.

Выполненные расчеты свидетельствуют о том, что растворитель не оказывает заметного влияния на относительную устойчивость и геометрические характеристики стабильных конформаций молекул *1* и *2*.

В то же время геометрические характеристики устойчивых конформаций молекул *3* и *4* в водном растворе существенно отличаются от таковых, найденных для изолированных молекул. Так, устойчивая конформация молекулы *3* в водном растворе, в отличие от газовой фазы, имеет неплоское строение (см. рис. 2). В газовой фазе в устойчивых конформациях молекулы *4* реализуются внутримолекулярные водородные связи, образованные за счет атома водорода группы N—H триазольного цикла или атома водорода гидроксильной группы. Между тем в водном растворе устойчивой конформации молекулы *4*, в которой внутримолекулярная водородная связь образуется за счет атома водорода группы N—H триазольного цикла, найдено не было. При этом конформация *4*, в которой внутримолекулярная водородная связь отсутствует, является наиболее устойчивой в водном растворе (табл. 2).

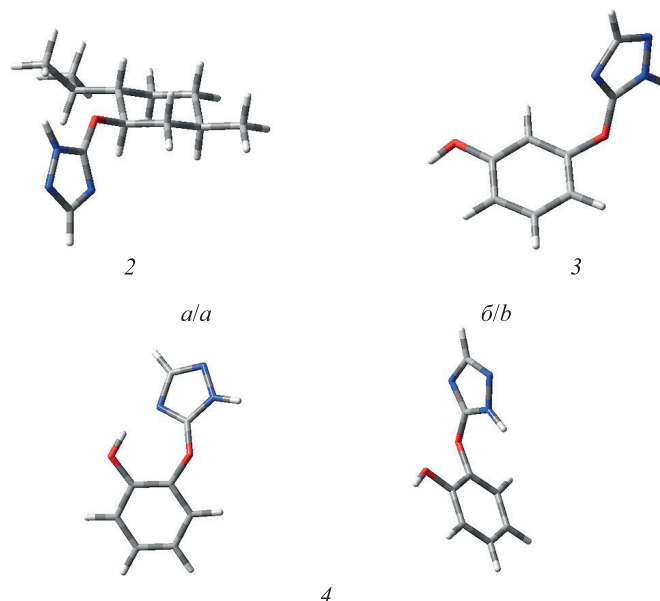


Рис. 2. Структуры, соответствующие наиболее устойчивым конформациям молекул 2, 3, 4 (а и б) в водном растворе

Fig. 2. Structures of the most stable conformations of molecules 2, 3, 4 (a and b) in aqueous solution

Таблица 2

Расчетные значения энергии Гиббса устойчивых конформаций
молекулы 4 в водном растворе (кДж/моль)

Table 2

The calculated values of standard Gibbs free energy
of the stable conformations of molecule 4 in aqueous solution (kJ/mol)

Соединение	ΔG_s
4, a	0,0
4, b	-9,5

Для оценки термодинамической возможности протекания реакций нуклеофильного замещения нитрогруппы в молекулах N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов алициклическими спиртами и многоатомными фенолами выполнены квантово-химические расчеты энергий Гиббса реакций N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов (алкил = метил, этил, *изо*-пропил, *трет*-бутил) с алициклическими спиртами (циклогексанол и ментол) и многоатомными фенолами (резорцин и пирокатехин) или соответствующими анионами в газовой фазе и водном растворе (1) и (2). Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Расчетные значения энергии Гиббса реакций, представленных на схемах (1) и (2),
в газовой фазе ($\Delta_r G_{298}^0$) и водном растворе ($\Delta_r G_s$), кДж/моль

Table 3

The calculated values of standard Gibbs free energy of the reactions shown in schemes (1) and (2)
in the gas phase ($\Delta_r G_{298}^0$) and in aqueous solution ($\Delta_r G_s$), kJ/mol

Реакция	R' и его положение в цикле	Циклогексанол		Ментол		Резорцин		Пирокатехин	
		$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_s$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_s$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_s$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_s$
(1)	1 Н	-45,4	-27,9	-44,33	-28,7	-22,4	-6,1	-24,3	5,8
(1)	2 Н	-55,6	-50,7	-53,17	-48,9	-25,9	-21,7	-30,3	-8,2
(1)	4 Н	-50,4	-44,6	-47,94	-41,3	-21,0	-16,4	-28,3	-4,0
(1)	1 CH ₃	-40,4	-25,3	-39,10	-29,1	-18,4	-6,1	-21,9	5,4
(1)	2 CH ₃	-60,1	-55,3	-56,87	-51,5	-32,0	-26,8	-37,6	-14,9

Окончание табл. 3
Ending table 3

Реакция	R' и его положение в цикле	Циклогексанол		Ментол		Резорцин		Пирокатехин	
		$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_s$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_s$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_s$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r G_s$
(1)	4 CH ₃	-57,5	-51,5	-54,44	-51,1	-28,3	-24,4	-37,1	-10,8
(1)	1 C ₂ H ₅	-39,3	-29,7	-37,88	-26,0	-17,4	-5,6	-20,9	6,9
(1)	2 C ₂ H ₅	-63,7	-56,7	-62,05	-54,3	-34,8	-28,9	-42,1	-15,0
(1)	4 C ₂ H ₅	-59,2	-53,6	-54,74	-49,1	-31,2	-26,2	-41,9	-13,6
(1)	1 <i>i</i> -C ₃ H ₇	-37,4	-27,8	-36,02	-26,1	-15,5	-5,0	-20,8	7,4
(1)	2 <i>i</i> -C ₃ H ₇	-60,1	-56,2	-58,15	-54,7	-34,6	-30,8	-39,4	-15,5
(1)	4 <i>i</i> -C ₃ H ₇	-57,2	-50,0	-51,06	-45,0	-25,2	-23,3	-35,4	-10,1
(1)	1 <i>t</i> -C ₄ H ₉	-36,4	-28,5	-35,21	-24,7	-16,7	-0,8	-19,9	8,0
(1)	2 <i>t</i> -C ₄ H ₉	-69,1	-64,5	-77,08	-70,0	-40,9	-35,7	-47,7	-26,5
(1)	4 <i>t</i> -C ₄ H ₉	-67,2	-61,0	-74,22	-65,5	-38,8	-34,9	-48,9	-22,9
(2)	1 H	-199,9	-179,3	-178,5	-190,2	-54,3	-83,4	-29,5	-62,4
(2)	2 H	-210,1	-202,0	-187,4	-210,4	-57,8	-99,0	-35,5	-76,5
(2)	4 H	-204,9	-195,9	-182,1	-202,7	-52,9	-93,7	-33,5	-72,3
(2)	1 CH ₃	-194,9	-176,7	-173,3	-190,6	-50,3	-83,4	-27,1	-62,8
(2)	2 CH ₃	-214,6	-206,7	-191,1	-213,0	-63,9	-104,1	-42,8	-83,2
(2)	4 CH ₃	-212,0	-202,9	-188,6	-212,6	-60,2	-101,7	-42,3	-79,0
(2)	1 C ₂ H ₅	-193,8	-181,0	-172,1	-187,5	-49,3	-82,9	-26,1	-61,4
(2)	2 C ₂ H ₅	-218,2	-208,0	-196,3	-215,7	-66,7	-106,3	-47,3	-83,2
(2)	4 C ₂ H ₅	-213,7	-205,0	-188,9	-210,6	-63,1	-103,5	-47,1	-81,9
(2)	1 <i>i</i> -C ₃ H ₇	-191,9	-179,1	-170,2	-187,5	-47,4	-82,4	-25,9	-60,8
(2)	2 <i>i</i> -C ₃ H ₇	-214,6	-207,6	-192,4	-216,2	-66,5	-108,1	-44,6	-83,8
(2)	4 <i>i</i> -C ₃ H ₇	-211,7	-201,3	-185,3	-206,4	-57,1	-100,6	-40,5	-78,3
(2)	1 <i>t</i> -C ₄ H ₉	-190,9	-179,8	-169,4	-186,2	-48,6	-78,1	-25,1	-60,3
(2)	2 <i>t</i> -C ₄ H ₉	-223,6	-215,8	-211,3	-231,5	-72,8	-113,0	-52,9	-94,8
(2)	4 <i>t</i> -C ₄ H ₉	-221,7	-212,4	-208,4	-227,0	-70,7	-112,2	-54,1	-91,2

Выполненные расчеты показывают, что нуклеофильное замещение нитрогруппы в триазольном цикле при взаимодействии с алициклическими спиртами по реакциям (1) и (2) является термодинамически возможным как в газовой фазе, так и в водном растворе. При этом среди изомерных N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов наименьшее значение $\Delta_r G$ соответствует N(2)-изомеру. Для N(1)-изомеров вычисленные значения $\Delta_r G_{298}^0$ в газовой фазе закономерно увеличиваются с ростом донорных свойств алкильного заместителя. В то же время для реакций, протекающих в водном растворе, природа алкильного заместителя в триазольном цикле оказывает меньшее влияние на расчетные величины $\Delta_r G_s$. В случае N(2)- и N(4)-алкилзамещенных 3-нитро-1,2,4-триазолов более значимы не электронные эффекты, а объем заместителя R': с возрастанием объема алкильного заместителя величина $\Delta_r G$ закономерно уменьшается (см. табл. 3).

При переходе от алициклических спиртов к многоатомным фенолам расчетные величины $\Delta_r G$ заметно возрастают, что может быть связано с меньшей нуклеофильностью фенолов по сравнению с алициклическими спиртами. При этом реакции 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с резорцином и пирокатехином в водном растворе характеризуются небольшими отрицательными или даже положительными значениями $\Delta_r G$ (см. табл. 3), т. е. реакции замещения нитрогруппы в молекулах 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов резорцином и пирокатехином в нейтральных средах протекают либо обратимо, либо вовсе термодинамически невозможны. Между тем при переходе от нейтральных нуклеофилов к соответствующим анионам (при проведении реакций в щелочных средах) процесс замещения нитрогруппы становится необратимым (см. табл. 3).

Результаты проведенных квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными авторами [22].

Заключение

Выполненные квантово-химические расчеты процессов нуклеофильного замещения нитрогруппы в ряду N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов алициклическими спиртами (циклогексанол, ментол) и многоатомными фенолами (пирокатехин, резорцин) в газовой фазе и водном растворе показывают, что нуклеофильное замещение нитрогруппы в положении 3 триазольного цикла при взаимодействии с алициклическими спиртами является термодинамически возможным как в газовой фазе, так и в водном растворе. Для N(1)-изомеров вычисленные значения $\Delta_r G_{298}^0$ в газовой фазе закономерно увеличиваются с ростом донорных свойств алкильного заместителя, в то время как для N(2)- и N(4)-алкилзамещенных 3-нитро-1,2,4-триазолов более значим объем алкильного заместителя, а не электронные эффекты. При переходе от алициклических спиртов к многоатомным фенолам расчетные величины $\Delta_r G$ заметно возрастают. При этом реакции 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов с нейтральными нуклеофилами в водной среде должны протекать обратимо. В то же время при переходе от нейтральных нуклеофилов к соответствующим анионам (при проведении реакций в щелочных средах) процесс замещения нитрогруппы становится необратимым.

Библиографические ссылки

1. Curtis A. D. M., Jennings N. 1,2,4-Triazoles // Compr. Heterocycl. Chem. III / ed. by A. R. Katritzky [et al.]. 2008. Vol. 5. P. 159–209. DOI: 10.1016/B978-008044992-0.00502-2.
2. Машиковский М. Д. Лекарства XX века. М.: Новая волна, 1998.
3. Larina L., Lopyrev V. Nitroazoles: Synthesis Structure and Applications. Dordrecht : Springer Science : Business Media, 2009. DOI: 10.1007/978-0-387-98070-6.
4. Ostrovskii V. A., Pevzner M. S., Kofman T. P., et al. Energetic 1,2,4-triazoles and tetrazoles synthesis, structure and properties // Targets Heterocycl. Syst.: Chem. propert. 1999. Vol. 3. P. 467–526.
5. Власов В. М. Нуклеофильное замещение нитрогруппы, фтора и хлора в ароматических соединениях // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 8. С. 764–786. DOI: 10.1070/RC2003v072n08ABEH000809.
6. Матулис Вадим Э., Григорьев Ю. В., Суханова А. Г. и др. Квантовохимическое и экспериментальное исследование реакций нуклеофильного замещения в ряду N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 6. С. 47–52.
7. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. Gaussian 09. Revision A.02. Wallingford CT : Gaussian, Inc., 2009.
8. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.
9. Gaponik P. N., Voitekhovich S. V., Lyakhov A. S., et al. Crystal structure and physical properties of the new 2D polymeric compound bis(1,5-diaminotetrazole)dichlorocopper(II) // Inorg. Chim. Acta. 2005. Vol. 358. P. 2549–2557. DOI: 10.1016/j.ica.2005.03.005.
10. Gaponik P. N., Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., et al. Bis(2-methyltetrazole)dichlorocopper(II) is a layered coordination polymer built from dinuclear chloro-bridged Cu units linked by bridging tetrazoles. The first structurally and magnetically characterized complex of 2-monosubstituted tetrazoles // Inorg. Chim. Acta. 2005. Vol. 358. P. 3949–3957. DOI: 10.1016/j.ica.2005.06.029.
11. Matulis Vadim E., Lyakhov A. S., Gaponik P. N., et al. 1,5-Diamino-1H-1,2,3,4-tetrazolium picrate: X-ray molecular and crystal structure and *ab initio* MO calculations // J. Mol. Struct. 2003. Vol. 649, issue 3. P. 309–314. DOI: 10.1016/S0022-2860(03)00081-4.
12. Матулис Вадим Э., Григорьев Ю. В., Суханов Г. Т. и др. Стандартные энтальпии образования в газовой фазе и относительная устойчивость таутомерных форм С-алкокси-1,2,4-триазолов и изомерных N-метил-С-метокси-1,2,4-триазолов: квантовохимическое исследование // Докл. НАН Беларуси. 2014. Т. 58, № 5. С. 64–69.
13. Hedidi M., Bentabed-Ababsa G., Derdour A., et al. Deprotometalation of Substituted Pyridines and Regioselectivity-Computed CH Acidity Relationship // Tetrahedron. 2016. Vol. 72, issue 17. P. 2196–2205. DOI: 10.1016/j.tet.2016.03.022.
14. Cancès M. T., Mennucci B., Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107, issue 8. P. 3032–3041. DOI: 10.1063/1.474659.
15. Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н., Матулис Вадим Э. и др. Квантовохимическое исследование относительной устойчивости изомеров N-замещенных тетразолов // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, вып. 2. С. 296–303. DOI: 10.1023/A:1024704408142.
16. Matulis Vad. E., Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., et al. Theoretical Study of Gas-Phase Formation Enthalpies and Isomerism for 4(5)-nitro-1,2,3-triazole and its N-alkyl Derivatives and Experimental Determination of Formation Enthalpy for 2-methyl-4-nitro-1,2,3-triazole // J. Mol. Struct. (Theochem). 2008. Vol. 854. P. 18–25. DOI: 10.1016/j.theochem.2007.12.009.
17. Ивашкевич О. А., Матулис В. Э., Гапоник П. Н. и др. Квантово-химическое исследование некоторых физико-химических свойств С-нитро-1,2,3-триазола и N-алкил-4(5)-нитро-1,2,3-триазолов // Химия гетероцикл. соед. 2008. № 12. С. 1816–1828. DOI: 10.1007/s10593-009-0210-1.
18. Wong M. W., Leung-Toung R., Wentrup C. Tautomeric Equilibrium and Hydrogen Shifts of Tetrazole in the Gas Phase and in Solution // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 2465–2472. DOI: 10.1021/ja00059a048.
19. Mazurek A. P., Sadlej-Sosnowska N. Studies on Tautomerism in Tetrazole: Comparison of Hartree-Fock and Density Functional Theory Quantum Chemical Methods // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 330, issue 1. P. 212–218. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)01060-5.
20. Matulis Vadim E., Halaiko Y. S., Ivashkevich O. A., et al. CH acidity of five-membered nitrogen-containing heterocycles: DFT investigation // J. Mol. Struct. (Theochem). 2009. Vol. 909. P. 19–24. DOI: 10.1016/j.theochem.2009.05.024.

21. Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., Ivashkevich L. S., et al. Copper(II) tetrafluoroborate complexes with the N3,N4-bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1H-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 18518–18526. DOI: 10.1039/C5DT02871J.
22. Крупнова И. А., Суханов Г. Т. Синтез и свойства продуктов нуклеофильного замещения нитрогруппы 1-метил-5-нитро-3R-1,2,4-триазолов О-нуклеофилами // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2017. Т. 25, № 5. С. 557–563. DOI: 10.15372/khUR20170511.

References

1. Curtis A. D. M., Jennings N. 1,2,4-Triazoles. *Compr. Heterocycl. Chem. III.* 2008. Vol. 5. P. 159–209. DOI: 10.1016/B978-008044992-0.00502-2.
2. Mashkovskii M. D. [Medicines of the XX century]. Moscow : Novaya volna, 1998 (in Russ.).
3. Larina L., Lopyrev V. Nitroazoles: Synthesis Structure and Applications. Dordrecht : Springer Science : Business Media, 2009. DOI: 10.1007/978-0-387-98070-6.
4. Ostrovskii V. A., Pevzner M. S., Kofman T. P., et al. Energetic 1,2,4-triazoles and tetrazoles synthesis, structure and properties. *Targets Heterocycl. Syst.: Chem. propert.* 1999. Vol. 3. P. 467–526.
5. Vlasov V. M. Nucleophilic substitution of nitro group, fluorine and chlorine in aromatic compounds. *Uspekhi khimii* [Russ. Chem. Rev.]. 2003. Vol. 72, No. 8. P. 764–786 (in Russ.). DOI: 10.1070/RC2003v072n08ABEH000809.
6. Matulis Vadim E., Grigoriev Y. V., Sukhanova A. G., et al. Quantum-chemical and experimental study of nucleophilic substitution reactions of N-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles. *Dokl. Natl. Acad. Sci. Belarus.* 2014. Vol. 58, No. 6. P. 47–52 (in Russ.).
7. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. Gaussian 09. Revision A.02. Wallingford CT : Gaussian, Inc., 2009.
8. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913.
9. Gaponik P. N., Voitekhovich S. V., Lyakhov A. S., et al. Crystal structure and physical properties of the new 2D polymeric compound bis(1,5-diaminotetrazole)dichlorocopper(II). *Inorg. Chim. Acta.* 2005. Vol. 358. P. 2549–2557. DOI: 10.1016/j.ica.2005.03.005.
10. Gaponik P. N., Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., et al. Bis(2-methyltetrazole)dichlorocopper(II) is a layered coordination polymer built from dinuclear chloro-bridged Cu units linked by bridging tetrazoles. The first structurally and magnetically characterized complex of 2-monosubstituted tetrazoles. *Inorg. Chim. Acta.* 2005. Vol. 358. P. 3949–3957. DOI: 10.1016/j.ica.2005.06.029.
11. Matulis Vadim E., Lyakhov A. S., Gaponik P. N., et al. 1,5-Diamino-1H-1,2,3,4-tetrazolium picrate: X-ray molecular and crystal structure and *ab initio* MO calculations. *J. Mol. Struct.* 2003. Vol. 649, issue 3. P. 309–314. DOI: 10.1016/S0022-2860(03)00081-4.
12. Matulis V. E., Grigoriev Yu. V., Sukhanov G. T., et al. Standard gas-phase formation enthalpies and relative stability of C-alkoxy-1,2,4-triazoles tautomeric forms and isomeric N-methyl-C-methoxy-1,2,4-triazoles: quantum-chemical calculations. *Dokl. Natl. Acad. Sci. Belarus.* 2014. Vol. 58, No. 5. P. 64–69 (in Russ.).
13. Hedidi M., Bentabed-Ababsa G., Derdour A., et al. Deprotometalation of Substituted Pyridines and Regioselectivity-Computed CH Acidity Relationship. *Tetrahedron.* 2016. Vol. 72, issue 17. P. 2196–2205. DOI: 10.1016/j.tet.2016.03.022.
14. Cancés M. T., Mennucci B., Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107, issue 8. P. 3032–3041. DOI: 10.1063/1.474659.
15. Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Matulis Vadim E., et al. Quantum-chemical study of the relative stability of N-substituted tetrazole isomers. *Zh. obshchei khim.* [Russ. J. Gen. Chem.]. 2003. Vol. 73, issue 2. P. 296–303 (in Russ.). DOI: 10.1023/A:1024704408142.
16. Matulis Vad. E., Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., et al. Theoretical Study of Gas-Phase Formation Enthalpies and Isomerism for 4(5)-nitro-1,2,3-triazole and its N-alkyl Derivatives and Experimental Determination of Formation Enthalpy for 2-methyl-4-nitro-1,2,3-triazole. *J. Mol. Struct. (Theochem).* 2008. Vol. 854. P. 18–25. DOI: 10.1016/j.theochem.2007.12.009.
17. Ivashkevich O. A., Matulis V. E., Gaponik P. N., et al. Quantum-chemical investigation of certain physicochemical properties of C-nitro-1,2,3-triazole and N-alkyl-4(5)-nitro-1,2,3-triazoles. *Chem. Heterocycl. Compounds.* 2008. No. 12. P. 1816–1828 (in Russ.). DOI: 10.1007/s10593-009-0210-1.
18. Wong M. W., Leung-Toung R., Wentrup C. Tautomeric Equilibrium and Hydrogen Shifts of Tetrazole in the Gas Phase and in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115. P. 2465–2472. DOI: 10.1021/ja00059a048.
19. Mazurek A. P., Sadlej-Sosnowska N. Studies on Tautomerism in Tetrazole: Comparison of Hartree-Fock and Density Functional Theory Quantum Chemical Methods. *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 330, issue 1. P. 212–218. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)01060-5.
20. Matulis Vadim E., Halaiko Y. S., Ivashkevich O. A., et al. CH acidity of five-membered nitrogen-containing heterocycles: DFT investigation. *J. Mol. Struct. (Theochem).* 2009. Vol. 909. P. 19–24. DOI: 10.1016/j.theochem.2009.05.024.
21. Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., Ivashkevich L. S., et al. Copper(II) tetrafluoroborate complexes with the N3,N4-bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1H-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 18518–18526. DOI: 10.1039/C5DT02871J.
22. Krupnova I. A., Sukhanov G. T. Synthesis and properties of products of nucleophilic substitution of the nitro group in 1-methyl-5-nitro-3R-1,2,4-triazoles with O-nucleophiles. *Chem. Sustain. Dev.* 2017. Vol. 25, No. 5. P. 557–563 (in Russ.). DOI: 10.15372/khUR20170511.

Статья поступила в редколлегию 09.11.2017.
Received by editorial board 09.11.2017.

УДК 538.945;548:537.611-44;539.23;539.216.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРАВ. А. ЛОМОНОСОВ¹⁾, А. Л. ХОЛМЕЦКИЙ¹⁾, Л. В. МАХНАЧ¹⁾, А. В. АЛДУШЕНКОВ²⁾,
О. В. ГЕРАЩЕНКО²⁾, И. С. ОКУНЕВ²⁾, М. МАШЛАН³⁾, Т. ЯРМАН⁴⁾¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь²⁾Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, 1, 123098, г. Москва, Россия³⁾Университет Палацкого, 511/8 Křižkovského, 77141, г. Оломоуц, Чехия⁴⁾Университет Окан, Akfirat – Tuzla, 34959, г. Стамбул, Турция

Представлены результаты синтеза и исследования корреляции структуры и электромагнитных свойств нового класса железосодержащих сверхпроводников состава $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ ($x = 0,11 \dots 0,15$) при совместном анализе данных мёссбауэровских, рентгеновских, магнитных и электрофизических измерений в широком интервале температур ($T = 4,2 \dots 300,0$ К). Показано возникновение высокотемпературного эффекта Кондо в образце с $x = 0,15$ при $T < 40$ К и его дальнейшим переходом в область высокотемпературной сверхпроводимости при $T < 25$ К для

Образец цитирования:

Ломоносов В. А., Холмецкий А. Л., Махнач Л. В., Алдушенков А. В., Геращенко О. В., Окунев И. С., Машлан М., Ярман Т. Исследование структуры и свойств высокотемпературных сверхпроводников $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ с помощью эффекта Мёссбауэра // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 43–53.

For citation:

Lomonosov V. A., Kholmetskii A. L., Makhnach L. V., Alduchonkov A. V., Gerashchenko O. V., Okunev I. S., Mashlan M., Yarman T. Investigation of structure and properties of high-temperature superconductors $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ by means of the Mössbauer effect. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 43–53 (in Russ.).

Авторы:

Владимир Александрович Ломоносов – кандидат химических наук; заведующий научно-исследовательской лабораторией физической химии конденсированных сред химического факультета.

Александр Леонидович Холмецкий – доктор технических наук, доцент; заведующий научно-исследовательской лабораторией научного приборостроения физического факультета.

Леонид Викторович Махнач – кандидат химических наук; старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физической химии конденсированных сред химического факультета.

Алексей Васильевич Алдушенков – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова.

Олег Васильевич Геращенко – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова.

Игорь Сергеевич Окунев – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова.

Мирослав Машлан – профессор; проректор по научной работе.

Толга Ярман – профессор.

Authors:

Vladimir A. Lomonosov, PhD (chemistry); head of the research laboratory of physical chemistry of condensed systems, faculty of chemistry.

lva_minsk@tut.by

Alexander L. Kholmetskii, doctor of science (engineering), doцент; head of the research laboratory of scientific instrument making, faculty of physics.

alkholmetskii@gmail.com

Leonid V. Makhnach, PhD (chemistry); senior researcher at the research laboratory of physical chemistry of condensed systems, faculty of chemistry.

lva_minsk@tut.by

Aleksey V. Alduchonkov, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov.

aldushchenkov_av@pnpi.nrcki.ru

Oleg V. Gerashchenko, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov.

gerashchenko_ov@pnpi.nrcki.ru

Igor S. Okunev, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the Petersburg Nuclear Physics Institute named by B. P. Konstantinov.

okunev_is@pnpi.nrcki.ru

Miroslav Mashlan, full professor; vice-rector for scientific research.

miroslav.maslan@upol.cz

Tolga Yarman, full professor.

tolgayarman@gmail.com

составов с $x = 0,11 \dots 0,14$. Обнаруженные эффекты позволяют предположить, что взаимодействие магнитных моментов электронов проводимости с магнитными моментами примесей может вносить существенный вклад в формирование куперовских пар железосодержащих сверхпроводников.

Ключевые слова: железосодержащие сверхпроводники; мёссбауэровская спектроскопия; высокотемпературный эффект Кондо; магнитные и электрофизические характеристики.

INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ BY MEANS OF THE MÖSSBAUER EFFECT

V. A. LOMONOSOV^a, A. L. KHOLMETSKII^a, L. V. MAKHNACH^a, A. V. ALDUCHENKOV^b,
O. V. GERASHCHENKO^b, I. S. OKUNEV^b, M. MASHLAN^c, T. YARMAN^d

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

^bNational Research Center «Kurchatov Institute», 1 Academician Kurchatov Square, Moscow 123098, Russia

^cPalacky University, 511/8 Křižkovského, Olomouc 77141, Czech Republic

^dTepeören Mahallesi, Okan Üniversitesi Tuzla Kampüsü, Akfırat – Tuzla 34959, Tuzla, Istanbul, Turkey

Corresponding author: V. A. Lomonosov (lva_minsk@tut.by)

The results of investigation of iron-containing superconductors $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ ($x = 0,11 \dots 0,15$) are presented, based on joint analysis of Mössbauer spectroscopy, XRD, magnetic and electrophysical methods. A full suppression of magnetic order in these samples with the appearance of the Kondo effect is shown at $x = 0,15$ and $T < 40$ K, as well as the transformation of Kondo effect into high-temperature superconductivity at $x = 0,11 \dots 0,14$ and $T < 25$ K. The revealed effects allow assuming a significant contribution of interaction between magnetic moments of conducting electrons and impurities in the Cooper pair formation for iron-containing superconductors.

Key words: iron-containing superconductors; Mössbauer spectroscopy; high-temperature Kondo effect; magnetic and electrophysical property.

Введение

В классических высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) механизм сверхпроводимости объясняется через образование куперовских электронных пар, которые распространяются без потери энергии [1–4]. Согласно общепризнанной теории Бардина – Купера – Шриффера пары удерживаются вместе посредством колебания через основу материала из положительно заряженных ионов [5]. Однако полагается, что этот механизм не объясняет явления высокотемпературной сверхпроводимости в купратных ВТСП (в состав почти всех открытых ВТСП до 2008 г. входил оксид меди), где температура перехода в сверхпроводящее состояние достигает 138 К. В этих соединениях имеются плоскости, содержащие кислород и ионы меди, упакованные в квадратные структуры. Проводимость в них осуществляется путем перескока электрона с одного иона меди на другой, при этом они образуют пару (механизм до настоящего времени остается невыясненным). Новые ВТСП на основе арсенидов железа также имеют аналогичную структуру, т. е. являются многослойными материалами, содержат плоскости железа и мышьяка, вдоль которых электроны, вероятно, и скользят. Тем не менее между этими типами соединений имеется ряд существенных отличий. Качественные расчеты показывают, что механизмы высокотемпературной сверхпроводимости в них не могут быть тождественны друг другу. В частности, обнаружено, что новые ВТСП способны генерировать магнитное поле, на порядок превышающее значения, достигнутые в купратных сверхпроводниках [4]. Это открывает новые перспективы для практического использования сверхпроводников на основе арсенида железа.

С точки зрения новых возможностей в проведении структурно-аналитических исследований FeAs -сверхпроводники также являются интересными объектами, поскольку представляют собой соединения, богатые железом, т. е. обладающие магнитными свойствами, а переход в сверхпроводящее состояние наблюдается у них на границе магнитной неустойчивости, чего ранее не обнаруживали в классических сверхпроводящих материалах. Кроме того, наличие железа в структуре соединения позволяет

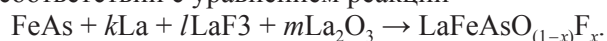
дополнить набор традиционных структурно-аналитических методов, используемых в исследовании ВТСП, новым методом мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{57}Fe . Эффект Мёссбауэра потенциально может стать тем методом исследования, с помощью которого можно получить качественно новую информацию о механизме высокотемпературной сверхпроводимости и разработке технологий для целенаправленного повышения критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Одним из представителей вышеуказанного класса ВТСП-материалов выступают оксиарсениды железа и лантана – LaFeAsO . Данное соединение является парамагнитным при комнатной температуре и переходит в антиферромагнитное состояние при температуре около 140 К, оставаясь в нем до температуры 4,2 К [6–8]. Легирование фтором при $x \geq 0,10$ ($\text{LaFeAsO}_{0,89}\text{F}_{0,11}$) приводит к разрушению антиферромагнетизма: магнитное поле на ядрах железа остается равным нулю на всем температурном интервале от комнатной температуры до температуры жидкого гелия. В [6] сделан вывод о том, что разрушение антиферромагнитного состояния LaFeAsO при его легировании фтором прямо связано с проявлением этим соединением свойства сверхпроводимости: последнее наблюдалось только в тех случаях, когда магнитное поле на ядрах железа оставалось равным нулю на всем исследуемом температурном интервале. В то же время очевидно, что полученные результаты явно не исчерпывают возможностей эффекта Мёссбауэра в исследовании новых ВТСП. Таким образом, цель настоящего исследования – разработать методы и воспроизводимые технологии получения высокотемпературных сверхпроводящих соединений $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$, изучить ряд физических эффектов, которые могут влиять на свойства как ВТСП, так и наноматериалов на их основе [9–11].

Образцы и методы исследований

Синтез соединений общей формулы $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$, где $x = 0,11 \dots 0,15$, осуществлялся путем твердофазного взаимодействия (керамическая технология) с использованием прекурсора FeAs , являющегося основным компонентом при дальнейшем получении высокотемпературного сверхпроводника. Для получения арсенида железа брали мелкодисперсные порошки карбонильного железа и металлического мышьяка (марки «ос. ч.»). Синтез проводился в соответствии с реакцией $\text{Fe} + \text{As} \rightarrow \text{FeAs}$ (с 0,3 мас. % избытком мышьяка). Перетертую смесь порошков прессовали, заворачивали в танталовую фольгу и помещали в кварцевую пробирку. Затем ее запаивали, предварительно откачав из нее воздух и продув водородом (для удаления адсорбированного кислорода). Обжиг осуществляли в две стадии: в течение 4 ч при температуре 400–450 °С и в течение 20 ч при температуре 600–650 °С со скоростью нагрева 50 град/ч.

Синтез сверхпроводящего соединения $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ ($x = 0,11 \dots 0,15$) осуществлялся также методом твердофазного спекания в соответствии с уравнением реакции



Взаимодействие реагентов протекало в вакууме по следующей схеме: 1 – медленный нагрев реагентов до 900 °С (при скорости не более 50 град/ч) и выдержка в течение 10 ч; 2 – нагрев до 1100 °С и выдержка в течение 50 ч; 3 – перетирание, вакуумирование и медленный нагрев до 1150 °С с выдержкой в течение 20 ч. Конечные образцы представляли собой тороиды с внешним диаметром 12 мм, внутренним – 9,5 мм и высотой 5,0 мм. Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) и мёссбауэровских исследований образцы (в частности, составы $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ и $\text{LaFeAsO}_{0,88}\text{F}_{0,12}$) перетирались в порошок.

Образование фаз и полноту протекания реакций контролировали с помощью РФА, который проводился при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре HZG 4A компании *Carl Zeiss* (Йена, Германия) с излучением CoK_α и марганцевым фильтром при токе 30 мА и напряжении 40 кВ.

Магнитные и электрофизические свойства ВТСП-образцов на основе арсенида железа исследовались на тороидальных образцах по стандартной 4-контактной схеме. Образец разрезался пополам, на полученное полукольцо наносились токовые и потенциальные контакты, внешнее постоянное магнитное поле прикладывалось перпендикулярно электрическому току. Плотность критического тока определялась по линейному участку вольт-амперной характеристики при $j > j_c$, экстраполяцией к $E = 0$, а удельное сопротивление находилось по наклону вольт-амперной характеристики.

Сопротивление образцов R измерялось прямым методом с фиксацией разности потенциалов V на их краях при токе $I = 24,7$ мА. Тогда по закону Ома $R = \frac{V}{I}$.

Для проведения измерений при низких температурах образец помещался в сосуд Дьюара с жидким гелием. Температура измерялась германиевым термометром сопротивления ТПК-51 с точностью до 0,01 К, нагрев термометра измерительным током отсутствовал.

Измерения мёссбауэровских спектров проводились с источником резонансного излучения ^{57}Co (Rh) активностью 0,6 ГБк в геометрии пропускания. При мёссбауэровских измерениях в области низких температур образцы помещались в рабочую камеру криогенной системы *Oxford Instruments*. Внешнее магнитное поле величиной до 5 Тл прикладывалось в параллельном направлении по отношению к оси распространения пучка гамма-квантов. Для определения спектров использовался высокоэкспрессный мёссбауэровский спектрометр MS-2000 [12]. Время измерения на каждом образце составляло ≈ 10 ч.

Экспериментальные результаты

В настоящем разделе представлены экспериментальные результаты, полученные для образцов $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ при значениях $x = 0,12$ и $x = 0,15$. Такой выбор обусловлен тем, что данные по образцам в интервале $x = 0,11 \dots 0,14$ близки друг к другу с незначительным отличием в критической температуре перехода образцов в сверхпроводящее состояние. Образец со значением $x = 0,15$ занимает особое место в этом ряду, поскольку на нем впервые наблюдался высокотемпературный эффект Кондо [10].

Образец $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$. Дифрактограмма РФА для этого образца приведена на рис. 1. Измерения проводились с излучением CoK_α в диапазоне углов 2θ от 10° до 70° . Для анализа дифрактограмм использовалась программа *TREOR 90* [13]. Результаты подтвердили образование твердого раствора на основе легированного фтором соединения LaFeAsO , содержание которого составляет $\approx 98\%$. Рефлексов исходных реагентов или примесных фаз не обнаружено (в рамках возможностей прибора вероятно наличие следовых количеств LaOF). Установлено, что соединение $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ кристаллизуется в тетрагональную кристаллическую структуру, состоящую из чередующихся слоев Fe-As и La-O, со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 0,3998$ нм; $c = 0,8735$ нм. Этот результат согласуется с данными [14]. Атомы железа и кислорода расположены в центре слегка искаженных As- и La-тетраэдров. При этом As-тетраэдры сжимаются в c -направлении, расстояние Fe-As равно 0,241 нм (0,234 нм по данным [14]), а углы As-Fe-As имеют значения $107,5^\circ$ ($105,8^\circ$ по [16]) и $113,5^\circ$ ($117,1^\circ$ по [14]). Каждый атом железа также связан с соседними атомами железа вдоль плоскости квадратной решетки размером 0,285 нм (0,283 нм по [14]).

Измерение сопротивления образца проводилось в интервале температур от 4,2 до 300,0 К. Наиболее интересная область зависимости сопротивления от температуры ($T < 80$ К) представлена на рис. 2.

Результаты магнитных измерений и ход кривой магнитной индукции в зависимости от температуры приведены на рис. 3.

На рис. 4 представлены мёссбауэровские спектры образца $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$, измеренные при температурах $T = 5$ К (рис. 4, а) и $T = 300$ К (рис. 4, б).

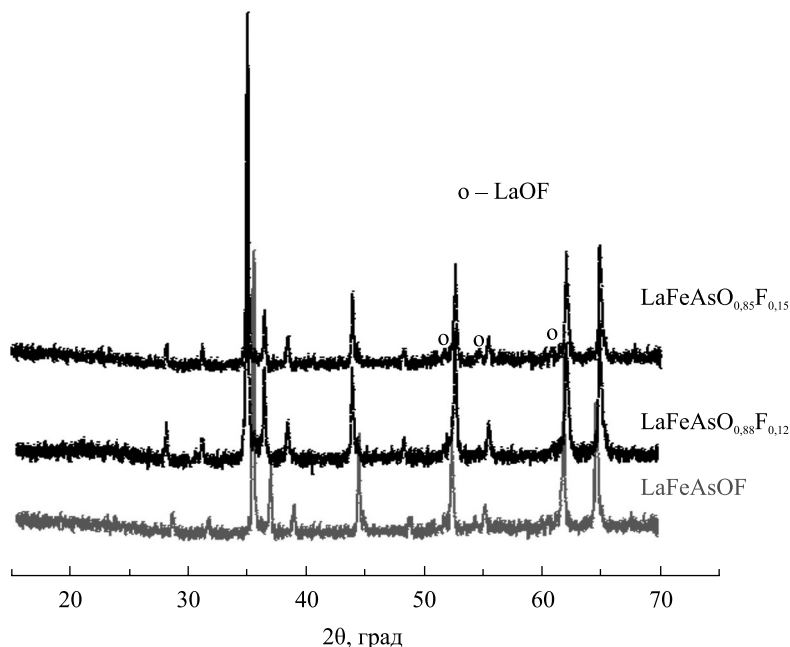


Рис. 1. Дифрактограмма соединений LaFeAsOF (для сравнения), $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ и $\text{LaFeAsO}_{0,88}\text{F}_{0,12}$

Fig. 1. XRD patterns of the samples LaFeAsOF (for comparison), $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ and $\text{LaFeAsO}_{0,88}\text{F}_{0,12}$

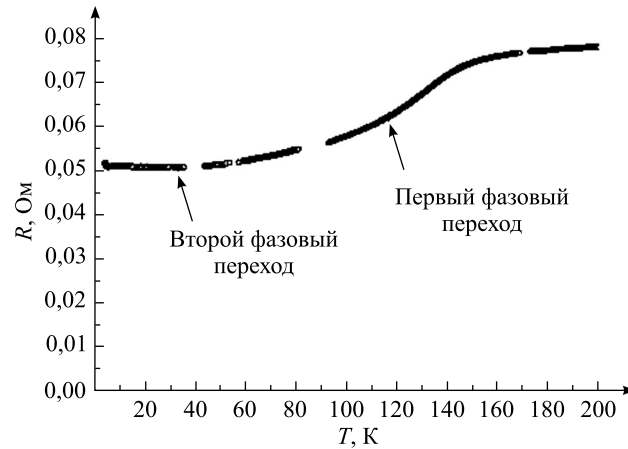
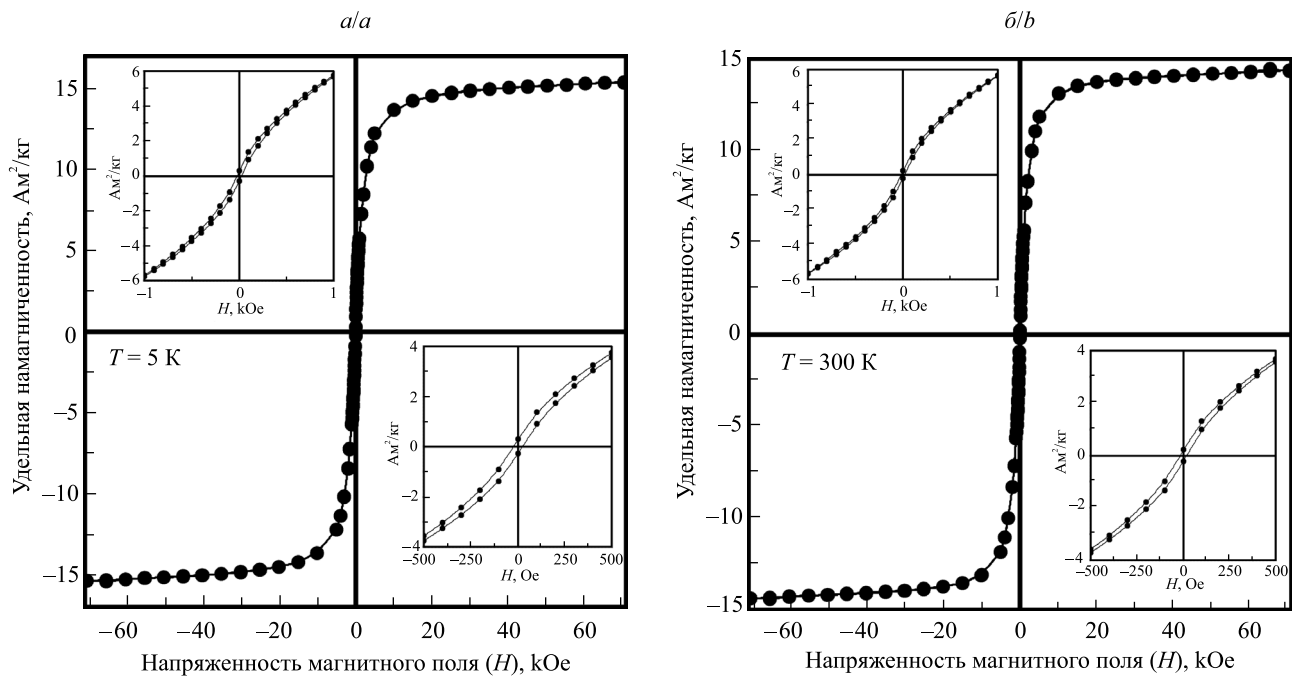


Рис. 2. Зависимость сопротивления R от температуры T в диапазоне температур от 5 до 80 К для образца $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$
Fig. 2. Dependence of resistance R on temperature T at the temperature range 5...80 K for the sample $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$



Образец	T , К	$M_{\max+}$, Ам ² /кг	$M_{\max-}$, Ам ² /кг	H_{C+} , Ое	H_{C-} , Ое	M_{R+} , Ам ² /кг	M_{R-} , Ам ² /кг
$\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$	5	15,3770	-15,3783	-25	24	0,2966	-0,2886
$\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$	300	14,3657	-14,3626	-18	15	0,2218	-0,2183

Рис. 3. Кривые гистерезиса образца $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ при $T = 5$ К и $T = 300$ К (б) и их параметры:
 $M_{\max+}$ (7 Тл) – максимальная намагниченность при 7 Тл; $M_{\max-}$ (-7 Тл) – минимальная намагниченность при -7 Тл;
 H_{C+} – положительная коэрцитивная сила; H_{C-} – отрицательная коэрцитивная сила;
 M_{R+} – положительная остаточная намагниченность; M_{R-} – отрицательная остаточная намагниченность

Fig. 3. Hysteresis loops for sample $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ at $T = 5$ К (a) and $T = 300$ К (b), and their parameters:
 $M_{\max+}$ (7 T) is a maximum magnetization at 7 T; $M_{\max-}$ (-7 T) is a maximum magnetization at -7 T; H_{C+} is a positive coercivity;
 H_{C-} is negative coercivity; M_{R+} is a positive remanent magnetization; M_{R-} is a negative remanent magnetization

Образец $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$. Дифрактограмма РФА для этого образца практически не отличается от дифрактограммы для рассмотренного состава $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ и характеризуется идентичными параметрами значений элементарной ячейки (см. рис. 1). Измерение сопротивления данного образца также проводилось в широком интервале температур – от 4,2 до 300,0 К. Наиболее интересная область зависимости сопротивления от температуры ($T < 80$ К) приведена на рис. 5.

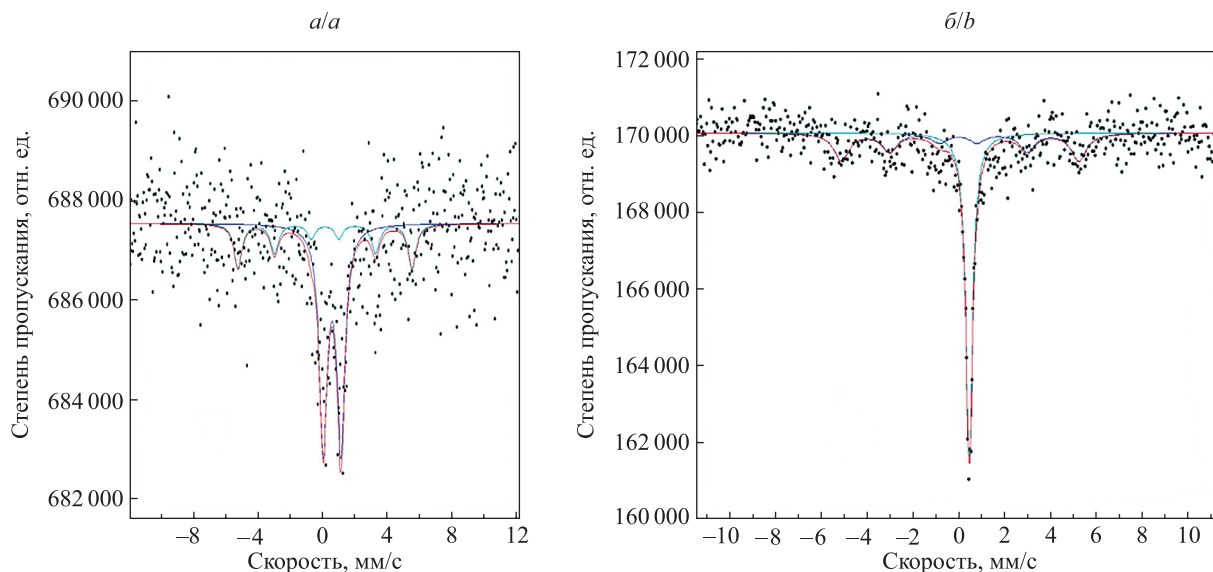


Рис. 4. Мёссбауэровский спектр образца $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$, измеренный при $T = 5$ К (а) и $T = 300$ К (б).

Появление квадрупольного расщепления линий при $T = 5$ К специфично для данного образца и не наблюдалось при других значениях $x = 0,11 \dots 0,14$

Fig. 4. Mössbauer spectra of $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ at $T = 5$ K (a) and $T = 300$ K (b).

The emergence of quadruple splitting of resonant lines at $T = 5$ K represents a specific effect for this sample, which was not observed at other values of $x = 0.11 \dots 0.14$

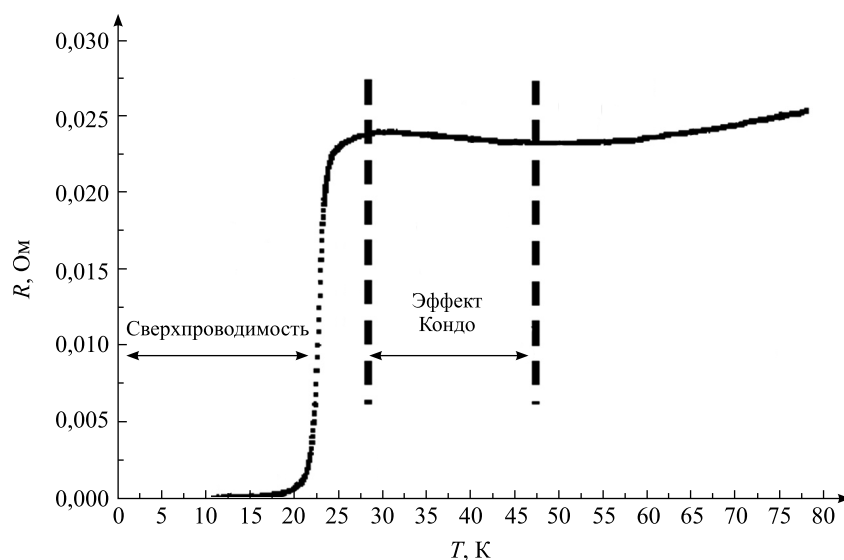


Рис. 5. Зависимость сопротивления R от температуры T в диапазоне температур от 5 до 80 К для образца $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$. Вертикальные пунктирные линии показывают температурные области эффекта Кондо и сверхпроводимости

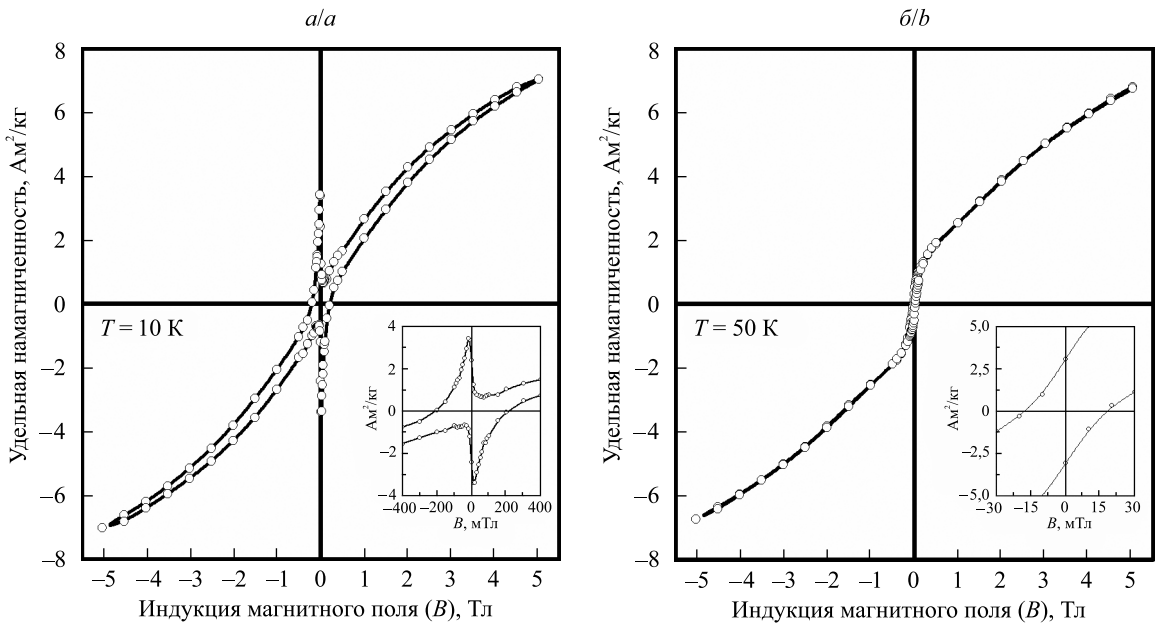
Fig. 5. Dependence of resistance R on temperature T at the temperature range 5...80 K for the $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ sample.

Vertical dot lines show the temperature ranges for the Kondo effect and high-temperature superconductivity, correspondingly

На рис. 6 представлены результаты магнитных измерений для образцов состава $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$.

Мёссбауэровские спектры образца $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$, измеренные в температурном интервале от 5 до 300 К, содержат одиночную линию в районе нулевой относительной скорости, параметры которой близки к параметрам линии $\Gamma = (0,32 \pm 0,01)$ мм/с, полученным для образца $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$. Параметры спектров практически не зависят от температуры и характеризуются величиной изомерного сдвига $\delta = (0,58 \pm 0,01)$ мм/с и шириной линии $\Gamma = (0,32 \pm 0,01)$ мм/с. Эти результаты соответствуют данным [15], согласно которым образцы $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ при $x > 0,10$ представляют собой парамагнетики в широком температурном интервале – от 4,2 до 300,0 К.

Дополнительно к проведенным измерениям нами исследовалась трансформация мёссбауэровских параметров спектра образца при наложении внешнего магнитного поля, показывающих возникновение магнитной сверхтонкой структуры (рис. 7).



T, K	$M_{\max+}(5 \text{ Тл}), \text{ Ам}^2/\text{кг}$	$M_{\max-}(-5 \text{ Тл}), \text{ Ам}^2/\text{кг}$	$B_{C+}, \text{ мТл}$	$B_{C-}, \text{ мТл}$	$M_{R+}, \text{ Ам}^2/\text{кг}$	$M_{R-}, \text{ Ам}^2/\text{кг}$
10	0,70	-0,70	211,79	-209,47	0,24	-0,24
50	0,68	-0,67	17,75	-17,80	0,03	-0,03

Рис. 6. Кривые гистерезиса тороидального образца $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ при $T = 10 \text{ K}$ (a) и $T = 50 \text{ K}$ (б) и их параметры. Обозначения соответствуют приведенным на рис. 3

Fig. 6. Hysteresis loops for the sample $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ at $T = 10 \text{ K}$ (a) and $T = 50 \text{ K}$ (b) and their parameters. The designations correspond to fig. 3

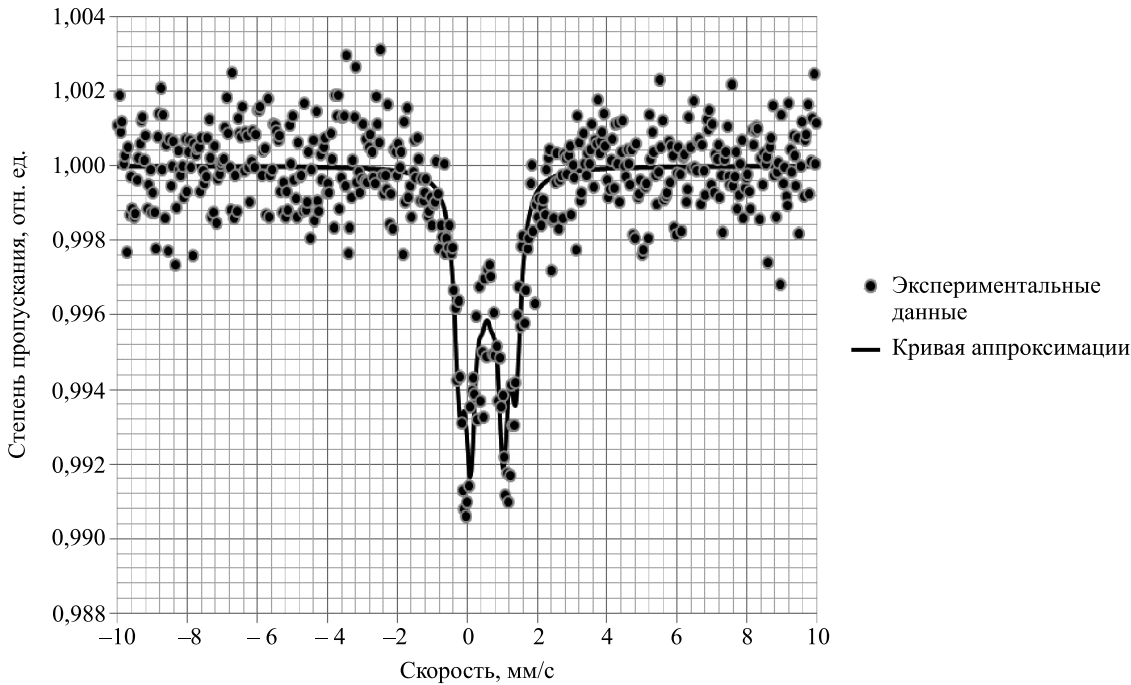


Рис. 7. Мёссбауэровский спектр образца $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$, измеренный при $T = 5 \text{ K}$ при наложении внешнего магнитного поля $B = 5 \text{ Тл}$. Магнитное сверхтонкое расщепление резонансных линий показывает появление дальнего магнитного порядка со значением эффективного магнитного поля на резонансных ядрах $H_{ef} = 45,5 \pm 0,5 \text{ kOe}$

Fig. 7. Mössbauer spectrum of the $\text{LaFeAsO}_{0.88}\text{F}_{0.12}$ sample at $T = 5 \text{ K}$ obtained in the presence of external magnetic field $B = 5 \text{ T}$. The magnetic hyperfine splitting of resonant lines indicates the appearance of long-range magnetic ordering with the effective magnetic field on resonant nuclei $H_{ef} = 45.5 \pm 0.5 \text{ kOe}$

Анализ и интерпретация данных

При анализе полученных данных для образца $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ выявлена специфическая зависимость сопротивления образца от температуры, показывающая, что при температуре ≈ 50 К классическая зависимость (т. е. снижение сопротивления образца с уменьшением его температуры) приобретает инверсный характер, при котором дальнейшее снижение температуры приводит к возрастанию сопротивления. Этот результат наглядно продемонстрирован на рис. 8, представляющем собой укрупненный фрагмент рис. 2 при $T < 50$ К.

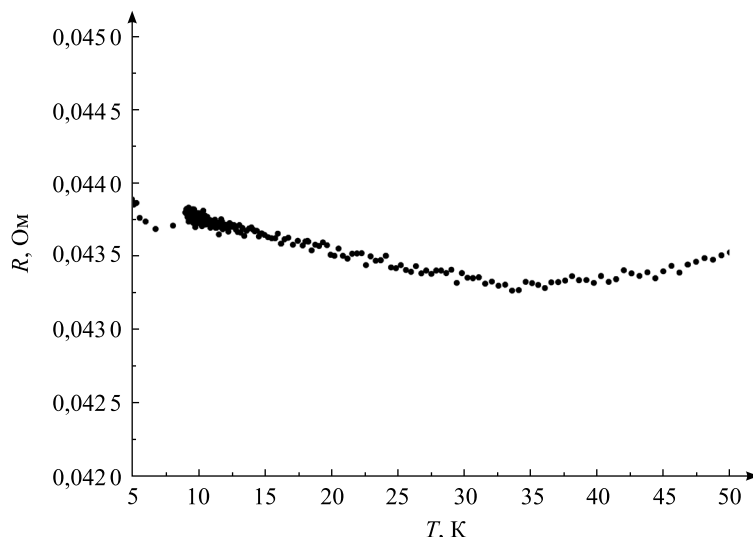


Рис. 8. Ход кривой удельного сопротивления тороидального образца $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ в зависимости от температуры при $T < 50$ К

Fig. 8. Resistivity of the toroidal sample $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ versus the temperature at $T < 50$ К

Подобный эффект, предсказанный Кондо [16], действительно наблюдался другими авторами, но только при низких температурах (близких к температуре жидкого гелия). В то же время наблюдаемый нами высокотемпературный эффект Кондо, по-видимому, обнаружен впервые. Как известно, данный эффект имеет место при определенной зависимости удельного сопротивления образца от температуры согласно уравнению

$$\rho(T) = \rho_0 + aT^2 + bT^5 + c \ln \frac{d}{T},$$

где ρ_0 – остаточное удельное сопротивление; a , b , c и d – константы.

Член aT^2 описывает ферми-вклад, bT^5 – вибрации решетки, последний член в правой части уравнения – эффект Кондо, который возникает при низких температурах и сильной связи между магнитными моментами примеси и электронов проводимости. Как видно из уравнения, при доминирующем вкладе этого слагаемого производная $d\rho/dT$ становится отрицательной, что означает увеличение удельного сопротивления образца при уменьшении его температуры согласно полученным нами данным (см. рис. 8).

Обнаруженная зависимость (см. рис. 8) свидетельствует об аномально сильном взаимодействии между спинами электронов проводимости и спинами примесей при $x = 0.15$. В [10] было предположено, что появление сильной спиновой связи – специфический эффект, возникающий в результате фазового перехода второго рода для образца $\text{LaFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ при температурах около 40 К (см. рис. 2), впервые обнаруженного нами для этого образца, и приводящий к квадрупольному расщеплению резонансной линии в его мессбауэровском спектре (см. рис. 4, а). Это свидетельствует о структурной перестройке исследуемого соединения с появлением градиента электрического поля на резонансных ядрах. Однако возникновение эффекта Кондо также наблюдалось и для других образцов $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ в интервале значений $x = 0.11 \dots 0.14$, для которых не зафиксирован фазовый переход второго рода при температурах около 40 К. Поэтому логично предположить, что природа эффекта Кондо в исследуемых образцах достаточно универсальна и не связана с возможной модификацией решетки $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ при различных температурах, а полностью определяется интенсивностью взаимодействия магнитных моментов электронов проводимости и примесных центров. При этом следует иметь в виду, что при достаточно

высокой интенсивности такого взаимодействия (в частности, для образца $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$) эффекта высокотемпературной сверхпроводимости не возникает и сопротивление образца остается конечным по крайней мере до значения $T = 5$ К (см. рис. 2). Отсутствие сверхпроводимости в образце $\text{LaFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ также подтверждается данными магнитных измерений, представленными на рис. 3. В связи с этим можно сделать вывод о том, что при достаточно низкой температуре (в нашем случае при $T < 50$ К) взаимодействие магнитных моментов примесей и электронов проводимости становится настолько интенсивным, что эффект Кондо подавляет эффект сверхпроводимости.

В то же время при значениях $x = 0,11 \dots 0,14$ наблюдается качественно иная ситуация: эффект Кондо также имеет место при $T < 50$ К (см. рис. 5), однако при температуре ниже 30 К происходит его трансформация в высокотемпературную сверхпроводимость, и такая трансформация, по нашим данным, зафиксирована впервые в исследовании этого явления. Возникновение сверхпроводящего состояния в этих образцах также подтверждается данными магнитных измерений, представленными на рис. 6. Полученные результаты показывают, что исследуемое соединение – сверхпроводник второго рода, находящийся в состоянии Мейснера и проявляющий диамагнетизм ниже критического поля $B_{C1} \approx 20$ мТл. Из экстраполяции петли магнитного гистерезиса при $T = 10$ К, приведенной на рис. 6, можно оценить величину второго критического поля $B_{C2} \approx 500$ мТл. Магнитные вихри в сверхпроводнике формируются между двумя указанными значениями критических магнитных полей. Плотность вихрей повышается с возрастанием напряженности магнитного поля. При величине поля выше критического значения B_{C2} сверхпроводимость разрушается и парамагнитный характер доминирует в магнитной петле гистерезиса.

Таким образом, наблюдаемая трансформация эффекта Кондо в высокотемпературную сверхпроводимость позволяет сделать принципиальный вывод о том, что взаимодействие между спинами электронов и магнитными моментами примесей может играть важную роль в формировании куперовских пар в железосодержащих сверхпроводниках. Это обстоятельство стимулировало наши исследования по взаимодействию магнитных моментов как в свободном состоянии, так и в твердых телах, а также в квантовом [17] и квазиклассическом [18; 19] пределах, которые качественно подтверждают правильность данного вывода.

Дополнительным экспериментальным подтверждением этого предположения служит и то, что появление высокотемпературной сверхпроводимости в составах $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ строго коррелирует с разрушением дальнего магнитного порядка в образцах вплоть до температуры жидкого гелия, наблюдаемым при $x > 0,10$. Этот результат был обнаружен ранее другими авторами [6–8] и подтвержден нашими исследованиями, в частности отсутствием сверхтонкого магнитного расщепления мёссбауэровских линий на рис. 4. Объяснение данного результата становится очевидным в силу того, что при наличии дальнего магнитного порядка взаимодействие между магнитными моментами электронов проводимости и примесными элементами было бы пренебрежимо малым в сравнении с другими магнитными эффектами в образце.

В то же время при наложении внешнего магнитного поля на парамагнитные образцы $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ дальний порядок снова появляется с возникновением локального магнитного поля на резонансных ядрах $H_{ef} = 45,5 \pm 0,5$ кОе (рис. 7). В этом случае можно предположить, что индуцируемый внешним магнитным полем дальний магнитный порядок обусловлен поляризацией магнитных моментов примесных центров в наложенном магнитном поле, что служит еще одним подтверждением сильной магнитной связи между магнитными моментами примесных центров и электронами проводимости.

Вместе с тем необходимо иметь в виду, что слишком высокая интенсивность эффекта Кондо может подавлять эффект сверхпроводимости, что, в частности, наблюдается при значении $x = 0,15$, которое близко к пределу растворимости фтора. Это позволяет предположить, что интенсивность эффекта Кондо возрастает с приближением к этому пределу. При этом уменьшение величины эффекта Кондо будет способствовать повышению критической температуры ВТСП на основе арсенида железа, и, по нашему заключению, с этой целью следует использовать легирующие элементы с более высокой растворимостью, чем у фтора (в частности, водород [15]). В то же время обнаруженная трансформация высокотемпературного эффекта Кондо в ВТСП свидетельствует о том, что сильное взаимодействие между спинами электронов и магнитными моментами примесей играет важную роль в формировании куперовских пар в железосодержащих сверхпроводниках, поэтому полное подавление эффекта Кондо может также привести к исчезновению эффекта высокотемпературной сверхпроводимости.

Заключение

В результате выполненного исследования методом твердофазного спекания синтезированы однофазные образцы состава $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ ($x = 0,11 \dots 0,15$) с содержанием сверхпроводящей фазы до 98 %. При измерении полного импеданса синтезированных образцов обнаружен высокотемператур-

ный эффект Кондо (инверсная зависимость сопротивления образца от температуры), свидетельствующий о сильной связи магнитных моментов примесных центров с магнитными моментами электронов проводимости. Наблюдается трансформация данного эффекта в ВТСП в образцах $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ с $x = 0,11 \dots 0,14$ при температуре ≈ 25 К. На основе известной физической интерпретации эффекта Кондо, предполагающей существенное взаимодействие спинов электронов проводимости с магнитными моментами примесей в кристалле и определяющей дальний магнитный порядок в образце при наложении внешнего магнитного поля, подтверждается предварительный вывод о значительном вкладе указанного эффекта в механизм высокотемпературной сверхпроводимости. При сравнительном анализе экспериментальных данных мёссбауэровской спектроскопии, рентгеновских, магнитных и электрических измерений для ВТСП $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ при значениях $x = 0,11 \dots 0,15$ показано, что с приближением x к пределу растворимости фтора в указанных образцах возрастает вероятность возникновения эффекта Кондо, что вызывает резкое снижение критической температуры перехода (T_c) образцов в сверхпроводящее состояние. Для повышения значения T_c на основе арсенида железа необходим выбор легирующих элементов с более высоким пределом растворимости по сравнению с фтором, например водорода.

Полученные результаты играют важную роль в понимании механизма высокотемпературной сверхпроводимости в некупратных сверхпроводниках, а также вносят вклад в дальнейшую разработку методов повышения критической температуры сверхпроводников этого типа.

Библиографические ссылки

1. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., et al. Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130, issue 11. P. 3296–3297. DOI: 10.1021/ja800073m.
2. Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride // Nature. 2001. Vol. 410. P. 63–64. DOI: 10.1038/35065039.
3. Chen X. H., Wu T., Wu G., et al. Superconductivity at 43 K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ // Nature. 2008. Vol. 453. P. 761–762. DOI: 10.1038/nature07045.
4. Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З. Высокотемпературные сверхпроводники на основе FeAs-соединений. Москва ; Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2009.
5. Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R. Microscopic theory of superconductivity // Phys. Rev. 1957. Vol. 106, issue 1. P. 162–164. DOI: 10.1103/PhysRev.106.162.
6. Kitao S., Kobayashi Y., Higashitaniguchi S., et al. Spin Ordering in LaFeAsO and its Suppression in Superconductor $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ Probed by Mössbauer Spectroscopy // J. Phys. Soc. Jpn. 2008. Vol. 77, № 10. Article ID: 103706. DOI: 10.1143/JPSJ.77.103706.
7. Klauss H.-H., Luetkens H., Klingeler R., et al. Commensurate Spin Density Wave in LaFeAsO : A Local Probe Study // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101. Article ID: 077005. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.077005.
8. Nowik I., Felner I., Awana V. P. S., et al. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic measurement studies of oxygen deficient LaFeAsO // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20, № 29. Article ID: 292201. DOI: 10.1088/0953-8984/20/29/292201.
9. Окунев И. С., Алдушенков А. В., Холмецкий А. Л. и др. Исследование новых высокотемпературных сверхпроводящих соединений на основе арсенида железа мессбауэровскими методами. СПб. : ПИЯФ № 2855, 2011.
10. Alduschenkov A. V., Geraschenko O. V., Kholmetskii A. L., et al. Mössbauer investigation of superconductors $\text{LaFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{As}$ and high-temperature Kondo effect // J. Supercond. Nov. Magn. 2014. Vol. 27, issue 8. P. 1825–1829. DOI: 10.1007/s10948-014-2531-2.
11. Alduschenkov A. V., Geraschenko O. V., Kholmetskii A. L., et al. Mössbauer study of superconductors $\text{LaFeO}_{0.88}\text{F}_{0.12}\text{As}$ // J. Supercond. Nov. Magn. 2015. Vol. 28, issue 9. P. 2657–2662. DOI: 10.1007/s10948-015-3088-4.
12. Kholmetskii A. L., Evdokimov V. A., Mashlan M., et al. Mössbauer instrument package MS-2000IP // Hyperfine Interact. 2004. Vol. 156, issues 1–4. P. 3–8. DOI: 10.1023/B:HYPE.0000043200.50133.5c.
13. Werner P.-E., Eriksson L., Westdahl M. TREOR, a Semi-Exhaustive Trial-and-Error Powder Indexing Program for All Symmetries // J. Appl. Cryst. 1985. Vol. 18. P. 367–370. DOI: 10.1107/S0021889885010512.
14. Boeri L., Dolgov O. V., Golubov A. A. Is $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ an Electron-Phonon Superconductor? // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.026403.
15. Kondo J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys // Prog. Theor. Phys. 1964. Vol. 32, issue 1. P. 37–49. DOI: 10.1143/PTP.32.37.
16. Kholmetskii A. L., Missevitch O. V., Yarman T. Hyperfine spin-spin interaction and Zeeman effect in the pure bound field theory // Eur. Phys. J. Plus. 2012. Vol. 127, issue 4. DOI: 10.1140/epjp/i2012-12044-8.
17. Kholmetskii A. L., Missevitch O. V., Yarman T. Force law in material media and quantum phases // EPL. 2016. Vol. 113, № 1. Article ID: 14003.
18. Kholmetskii A. L., Missevitch O. V., Yarman T. Force law in material media, hidden momentum and quantum phases // Ann. Phys. 2016. Vol. 369. P. 139–160. DOI: 10.1016/j.aop.2016.03.004.
19. Геращенко О. В., Холмецкий А. Л., Машилан М. и др. Критическое состояние и низкополевая электродинамика в поликристаллических сверхпроводниках $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$ // Журн. эксперим. теор. физики. 2015. Т. 147, вып. 6. С. 1196–1203. DOI: 10.7868/S0044451015060142.

References

1. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., et al. Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, issue 11. P. 3296–3297. DOI: 10.1021/ja800073m.
2. Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*. 2001. Vol. 410. P. 63–64. DOI: 10.1038/35065039.
3. Chen X. H., Wu T., Wu G., et al. Superconductivity at 43 K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Nature*. 2008. Vol. 453. P. 761–762. DOI: 10.1038/nature07045.
4. Izyumov Y. A., Kurmaev E. Z. [High temperature superconductors based on iron arsenide composition]. Moscow ; Izhevsk : NITs «Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika», 2009 (in Russ.).
5. Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R. Microscopic theory of superconductivity. *Phys. Rev.* 1957. Vol. 106, issue 1. P. 162–164. DOI: 10.1103/PhysRev.106.162.
6. Kitao S., Kobayashi Y., Higashitaniguchi S., et al. Spin Ordering in LaFeAsO and its Suppression in Superconductor $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ Probed by Mössbauer Spectroscopy. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008. Vol. 77, No. 10. Article ID: 103706. DOI: 10.1143/JPSJ.77.103706.
7. Klauss H.-H., Luetkens H., Klingeler R., et al. Commensurate Spin Density Wave in LaFeAsO : A Local Probe Study. *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. Article ID: 077005. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.077005.
8. Nowik I., Felner I., Awana V. P. S., et al. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic measurement studies of oxygen deficient LaFeAsO . *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. Vol. 20, No. 29. Article ID: 292201. DOI: 10.1088/0953-8984/20/29/292201.
9. Okunev I. S., Alduschenkov A. V., Kholmetskii A. L., et al. [Investigation of new high-temperature superconductors-containing by means of the Mössbauer effect]. Saint Petersburg : PIYAF No. 2855, 2011 (in Russ.).
10. Alduschenkov A. V., Geraschenko O. V., Kholmetskii A. L., et al. Mössbauer investigation of superconductors $\text{LaFeO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{As}$ and high-temperature Kondo effect. *J. Supercond. Nov. Magn.* 2014. Vol. 27, issue 8. P. 1825–1829. DOI: 10.1007/s10948-014-2531-2.
11. Alduschenkov A. V., Geraschenko O. V., Kholmetskii A. L., et al. Mössbauer study of superconductors $\text{LaFeO}_{0.88}\text{F}_{0.12}\text{As}$. *J. Supercond. Nov. Magn.* 2015. Vol. 28, issue 9. P. 2657–2662. DOI: 10.1007/s10948-015-3088-4.
12. Kholmetskii A. L., Evdokimov V. A., Mashlan M., et al. Mössbauer instrument package MS-2000IP. *Hyperfine Interact.* 2004. Vol. 156, issues 1–4. P. 3–8. DOI: 10.1023/B:HYPE.0000043200.50133.5c.
13. Werner P.-E., Eriksson L., Westdahl M. TREOR, a Semi-Exhaustive Trial-and-Error Powder Indexing Program for All Symmetries. *J. Appl. Cryst.* 1985. Vol. 18. P. 367–370. DOI: 10.1107/S0021889885010512.
14. Boeri L., Dolgov O. V., Golubov A. A. Is $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ an Electron-Phonon Superconductor? *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.026403.
15. Kondo J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Prog. Theor. Phys.* 1964. Vol. 32, issue 1. P. 37–49. DOI: 10.1143/PTP.32.37.
16. Kholmetskii A. L., Missevitch O. V., Yarman T. Hyperfine spin-spin interaction and Zeeman effect in the pure bound field theory. *Eur. Phys. J. Plus.* 2012. Vol. 127, issue 4. DOI: 10.1140/epjp/i2012-12044-8.
17. Kholmetskii A. L., Missevitch O. V., Yarman T. Force law in material media and quantum phases. *EPL*. 2016. Vol. 113, No. 1. Article ID: 14003.
18. Kholmetskii A. L., Missevitch O. V., Yarman T. Force law in material media, hidden momentum and quantum phases. *Ann. Phys.* 2016. Vol. 369. P. 139–160. DOI: 10.1016/j.aop.2016.03.004.
19. Gerashchenko O. V., Kholmetskii A. L., Mashlan M., et al. [Critical state and low-field electrodynamics in $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$ superconductor polycrystals]. *Zh. eksp. teor. fiz.* [J. Exp. Theor. Phys.]. 2015. Vol. 147, issue 6. P. 1196–1203 (in Russ.). DOI: 10.7868/S0044451015060142.

Статья поступила в редколлегию 31.10.2017.
Received by editorial board 31.10.2017.

УДК 621.357.7

МИКРОТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛ-МАТРИЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ, ВЫПОЛНЯЮЩИХ ФУНКЦИЮ НАНОКОНТЕЙНЕРНЫХ СТРУКТУР

А. С. ЛОГВИНОВИЧ¹⁾, Т. В. СВИРИДОВА¹⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾, А. В. КАПАРИХА¹⁾

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

С использованием электрохимического соосаждения никеля и дисперсного триоксида молибдена слоистого строения получены металл-матричные композиты, в которых фаза внедрения может играть роль контейнера, удерживающего во внутреннем объеме интеркалированные органические соединения. Показано, что интеркаляция бензотриазола (ингибитора коррозии) в межслоевое пространство оксида обеспечивает эффективное подавление трибокоррозии никелевой матрицы.

Ключевые слова: металл-матричные композиты; триоксид молибдена; бензотриазол; микротрибология; атомно-силовая микроскопия; контейнерные системы.

Благодарность. Работа выполнена частично в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X17PM-073).

MICROTRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF METAL-MATRIX NANOCOMPOSITES BASED ON THE NANOCONTAINER-LIKE LAYERED OXIDES

A. S. LOGVINOVICH^a, T. V. SVIRIDOVA^a, D. V. SVIRIDOV^a, A. V. KAPARIKHA^a

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

Corresponding author: A. S. Logvinovich (logvinovich2357@gmail.com)

The electrochemical codeposition of nickel with the dispersed molybdenum oxide of layered structure yields metal-matrix composites in which the second phase is capable to play a role of container retaining organics in its internal volume. It is shown that the intercalation of benzotriazole (a well-known corrosion inhibitor) into the interlayer volume of MoO₃ ensures an effective suppression of tribocorrosion of matrix metal.

Key words: metal-matrix composites; molybdenum trioxide; benzotriazole; microtribology; atomic-force microscopy; container systems.

Acknowledgements. The work was carried partially out within the framework of the Belarusian Republican for Foundation for Fundamental Research project (grant No. X17PM-073).

Образец цитирования:

Логвинович А. С., Свиридова Т. В., Свиридов Д. В., Капариха А. В. Микротрибологическое поведение металл-матричных нанокompозитов на основе слоистых оксидов, выполняющих функцию наноконтейнерных структур // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 54–60.

For citation:

Logvinovich A. S., Sviridova T. V., Sviridov D. V., Kaparikha A. V. Microtribological behavior of metal-matrix nanocomposites based on the nanocontainer-like layered oxides. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 54–60 (in Russ.).

Авторы:

Александр Сергеевич Логвинович – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Т. В. Свиридова.

Татьяна Викторовна Свиридова – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Дмитрий Вадимович Свиридов – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук; декан химического факультета.

Алексей Владимирович Капариха – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета.

Authors:

Alexander S. Logvinovich, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

logvinovich2357@gmail.com

Tatsiana V. Sviridova, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sviridova@bsu.by

Dmitri V. Sviridov, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); dean of the faculty of chemistry.

sviridov@bsu.by

Alexei V. Kaparikha, PhD (chemistry); leading researcher at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

logvinovich2357@gmail.com

Введение

Использование дисперсных оксидов ламеллярного строения (в частности, триоксида молибдена гексагональной модификации) в качестве фазы внедрения для электрохимического осаждения металл-матричных композитов открывает возможность получения антифрикционных покрытий, способных выдерживать значительные механические нагрузки и функционировать при высоких температурах [1; 2]. В то же время указанные оксиды слоистого строения за счет образования интеркалятов органических соединений могут выступать в качестве контейнерных систем, способных дозированно высвобождать инкапсулированные в межплоскостных пространствах функциональные соединения (в том числе ингибиторы коррозии), что должно обеспечить подавление коррозии матричного металла в режиме отрицательной обратной связи. Это, в свою очередь, может создать условия для подавления трибокоррозии при высоких механических нагрузках.

Целью настоящей работы является микротрибологическое исследование электрохимически осажденных композиционных покрытий никель – дисперсный триоксид молибдена, в которых оксидная фаза внедрения в силу присущего ей слоисто-канального строения способна выполнять функцию наноконтейнерной системы – депо для ингибиторов коррозии.

Методика эксперимента

Электрохимическое осаждение композитных покрытий проводили в электролитической ячейке при фиксированной плотности катодного тока 2 А/дм^2 . В качестве подложки использовали медную фольгу. Роль анода играл никелевый электрод. Осаждение вели из стандартного сульфатного электролита никелирования следующего состава: NiSO_4 (200 г/л), NiCl_2 (50 г/л), H_3BO_3 (200 г/л), pH 4,5–5,0, в котором был суспендирован дисперсный оксид молибдена (0,5 г/л).

Дисперсный триоксид молибдена получен с использованием сольвотермического метода [3]. При этом прекурсором служила молибденовая кислота (получена путем ионного обмена), в которую в качестве инкапсулируемого ингибитора коррозии был добавлен бензотриазол (БТА) в количестве 15 г/л. Синтезированная таким образом дисперсная оксид-молибденовая фаза, содержащая интеркалированный БТА, многократно промывалась в дистиллированной воде в целях удаления физически сорбированного БТА. По данным спектроскопического исследования, количество БТА в оксидной фазе при этом падало с 61 до 35 мас. %.

Анализ морфологии поверхности полученных композитных покрытий выполнен с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (Германия) и атомно-силового микроскопа NT-206 (Беларусь) в режиме сканирования. Кроме того, микротрибологическое исследование проводилось с применением атомно-силового микроскопа в контактно-статическом режиме трибометрической линии (в качестве зонда использовался шарик из сплава ВК6 диаметром 700 мкм, количество циклов прочерчивания линии достигало 500), а также исходя из торсионного закручивания кантилевера в результате контакта с изучаемой поверхностью.

Общую износостойкость пленок осажденного металл-матричного композита устанавливали по потере массы образца в условиях сухого трения при нагрузке $1,1 \text{ кг/см}^2$ в течение 2 ч (площадь дорожки трения составляла $1,8 \text{ см}^2$).

Коррозионную устойчивость композитных пленок оценивали по результатам гравиметрических коррозионных испытаний, проведенных в среде 0,5 моль/л H_2SO_4 при температуре 70°C . Поляризационные кривые и спектры импеданса в контакте с коррозионной средой получены с помощью потенциостата Autolab PGSTAT204 (Нидерланды) с функцией спектрометра электрохимического импеданса.

Результаты исследований и их обсуждение

По данным рентгенографического исследования, триоксид-молибденовая фаза, синтезированная в присутствии БТА, представляла собой смесь гексагонального MoO_3 и его моноклинного дигидрата $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, причем в дифрактограммах наблюдался сдвиг всех рефлексов в сторону больших углов как следствие интеркалирования бензотриазола в межслоевое пространство фазы без нарушения кристаллической структуры оксида-носителя. В то же время в соответствии с ИК-спектроскопией (рис. 1) основные частоты колебаний для БТА (в частности, валентные колебания $\nu(\text{CN})$ в области 1210 см^{-1}) при интеркаляции в MoO_3 практически не изменяются и, значит, внедрение БТА в оксидную матрицу не сопровождается химическим связыванием ингибитора в межслоевом объеме. Электрохимическое соосаждение никеля и триоксида молибдена приводит к формированию металл-матричного композита, содержащего до 0,7 мас. % оксида [4]. При этом внедрение частиц оксидной фазы в металлическую

матрицу не влияет на кристаллизацию металла и не приводит к изменению размеров областей когерентного рассеяния, которое, как и в случае исходного гальванического никеля, составляет 7 нм, что позволяет отнести композиты Ni-MoO₃ к нанокompозитам.

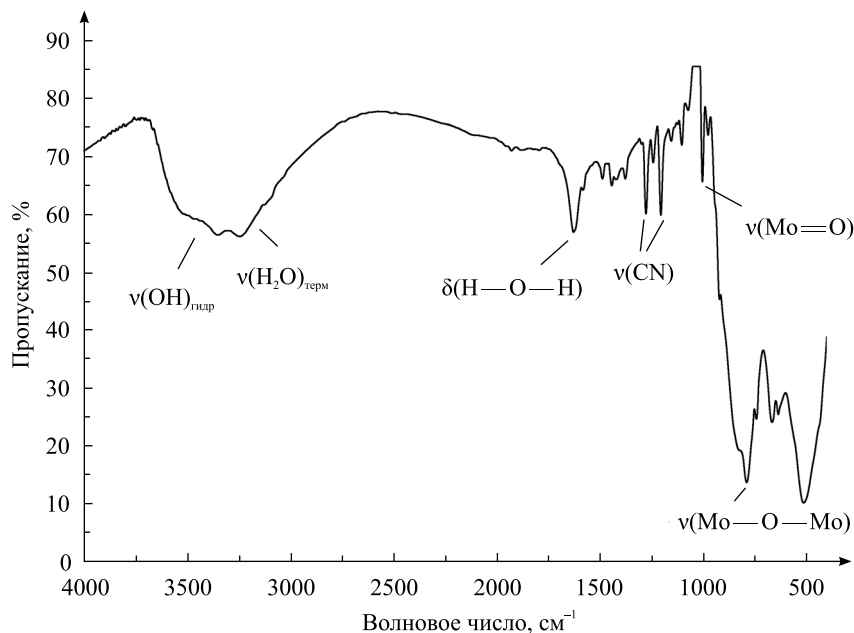


Рис. 1. ИК-спектр частиц дисперсного триоксида молибдена, допированного БТА.

$\nu(\text{OH})_{\text{гидр}}$ – частота колебаний для гидратной воды;

$\nu(\text{OH})_{\text{терм}}$ – частота колебаний для терминальных гидроксильных групп

Fig. 1. IR spectra of dispersed molybdenum trioxide doped with benzotriazole.

$\nu(\text{OH})_{\text{гидр}}$ is the frequency of oscillations of hydration water;

$\nu(\text{OH})_{\text{терм}}$ – frequency of oscillations for terminal hydroxyl groups

Результаты исследований, выполненных методом атомно-силовой микроскопии, свидетельствуют о том, что шероховатость поверхности никеля при внедрении в его объем частиц триоксида молибдена повышается (рис. 2) и среднее отклонение профиля поверхности увеличивается с 432,8 до 648,8 нм. При этом новые структурные элементы, формирующие поверхность, по размеру и форме соответствуют частицам инкорпорированной оксид-молибденовой фазы. Такая морфология поверхности обусловлена протеканием процесса осаждения по редокс-механизму [1; 2; 5], обеспечивающему перелокализацию данного процесса непосредственно на оксид-молибденовую фазу и эффективное инкапсулирование частиц оксида матричным металлом.

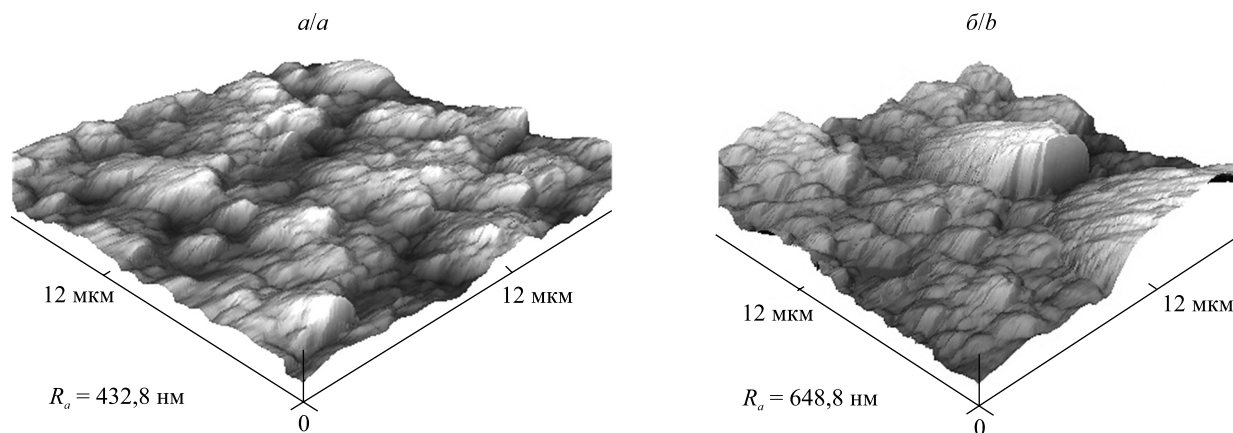


Рис. 2. 3D-изображения поверхности гальванически осажденного никеля (а) и электрохимически сформированного композита Ni-MoO₃ : БТА (б)

Fig. 2. AFM images of the surface of galvanic nickel (a) and electrochemically derived Ni-MoO₃ : BTA composite (b)

Выполненное электрохимическое исследование (рис. 3) показало, что переход к композитному покрытию Ni-MoO₃ приводит к снижению эффективности окисления электродной поверхности в кислой коррозионной среде. В свою очередь, согласно гравиметрическим измерениям инкорпорирование частиц триоксида молибдена значительно (5-кратно) снижает скорость коррозии никелевой матрицы. Такое пассивирующее действие инкорпорированной оксид-молибденовой фазы связано прежде всего с тем обстоятельством, что она может выступать в качестве источника молибдат-ионов, обладающих ингибирующим действием [5; 6]. Инкорпорирование в никелевый носитель частиц оксида с интеркалированным бензотриазолом способствует дальнейшему снижению скорости коррозии (см. таблицу) и подавлению эффективности анодного окисления никеля (см. рис. 3), что является результатом действия ингибирующей добавки.

**Результаты гравиметрического коррозионного исследования пленок
гальванического никеля и композитов на его основе**

**Results of gravimetric corrosion testing
of galvanic nickel films and nickel-based composites**

Содержание оксида в электролите, г/л	Содержание оксида в композите, мас. %	Средняя скорость коррозии, мг/(см ² · ч)
Ni	—	4,6
Ni-MoO ₃	0,7	1,7
Ni-MoO ₃ : БТА	0,6	1,4

На рис. 4 видно, что в контакте с коррозионной средой (3 % NaCl) спектр электрохимического импеданса для пленки никеля в координатах Найквиста имеет форму, близкую к правильному полукругу, и описывается простой эквивалентной схемой, состоящей из сопротивления раствора R_s , емкости двойного электрического слоя C_H и включенного параллельно сопротивлению переноса заряда R_c . Отсутствие деформаций спектра свидетельствует о незначительном вкладе в электрохимические измерения со стороны пассивной пленки на поверхности никеля. Переход к композиту Ni-MoO₃ : БТА сопровождается резким возрастанием величины импеданса, что указывает на снижение эффективности коррозионного процесса. При этом спектр приобретает более сложную форму, которая описывается эквивалентной схемой, включающей в себя дополнительно емкостный (C_a) и омический (R_a) элементы. Это подтверждает образование поверхностного плотного адсорбционного слоя (с участием сорбирующегося бензотриазола и молибдата, который также способен выступать в качестве ингибитора [5]), обеспечивающего подавление коррозии.

Выполненное комплексное трибологическое исследование (рис. 5) показало, что инкорпорирование дисперсного триоксида молибдена в осадок гальванического никеля обеспечивает формирование износостойких покрытий (износостойкость композитов превышает соответствующий показатель для пленок никеля в 4,5 раза). При этом высокая износостойкость здесь является следствием самосмазывающих свойств, сообщаемых композиту инкорпорированным слоистым оксидом: по данным микротрибологического исследования, коэффициент трения для композитов составляет 0,87 и даже меньше (0,05–0,15 при макроскопическом зондировании [5]), в то время как в случае гальванического никеля, полученного в сопоставимых условиях, значение коэффициента превышает 1 (как в процессе микротрибологических измерений, так и при макроскопическом зондировании).

Микротрибологическое исследование показало, что в случае гальванического никеля в ходе циклического механического воздействия наблюдается постепенное монотонное поднятие дна трека зонда, что свидетельствует о преобладающем значении трибокоррозии в процессе механического износа, сопровождающемся накоплением оксидных продуктов. В то же время в случае инкорпорирования в никель частиц оксида молибдена, содержащих

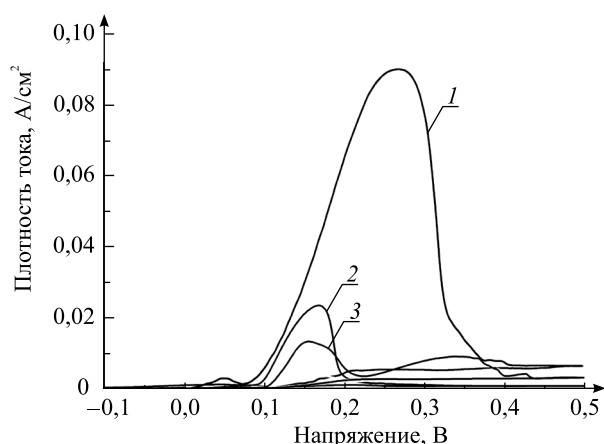


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы для пленки гальванического никеля (1), композита Ni-MoO₃ (2), композита Ni-MoO₃ : БТА (3) в 0,5 моль/л H₂SO₄. Скорость развертки потенциала – 2 мВ · с⁻¹.

Fig. 3. Cyclic voltammograms for galvanic nickel (1), Ni-MoO₃ composite (2), Ni-MoO₃ : BTA composite (3). Electrolyte: 0.5 mol/l H₂SO₄. Sweep speed of potential – 2 mV · s⁻¹.

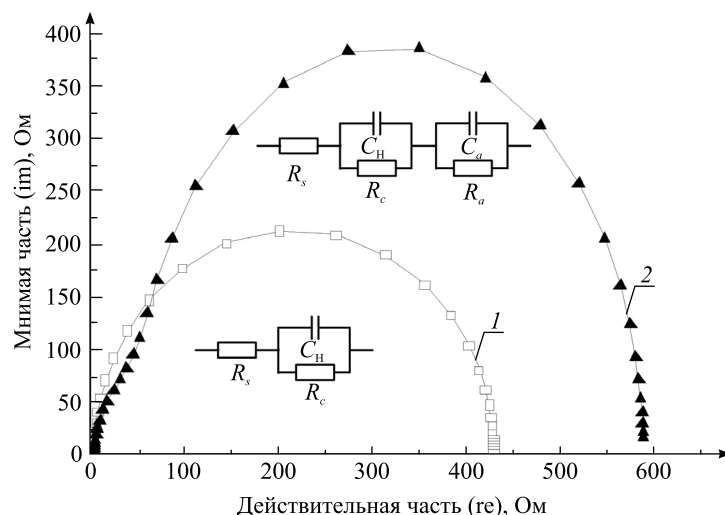


Рис. 4. Диаграммы Найквиста для пленки гальванического никеля (1) и композита Ni-MoO₃ : БТА (2) в коррозионной среде

Fig. 4. Nyquist plots for galvanic nickel film (1) and Ni-MoO₃ : BTA composite (2) in corrosive solution

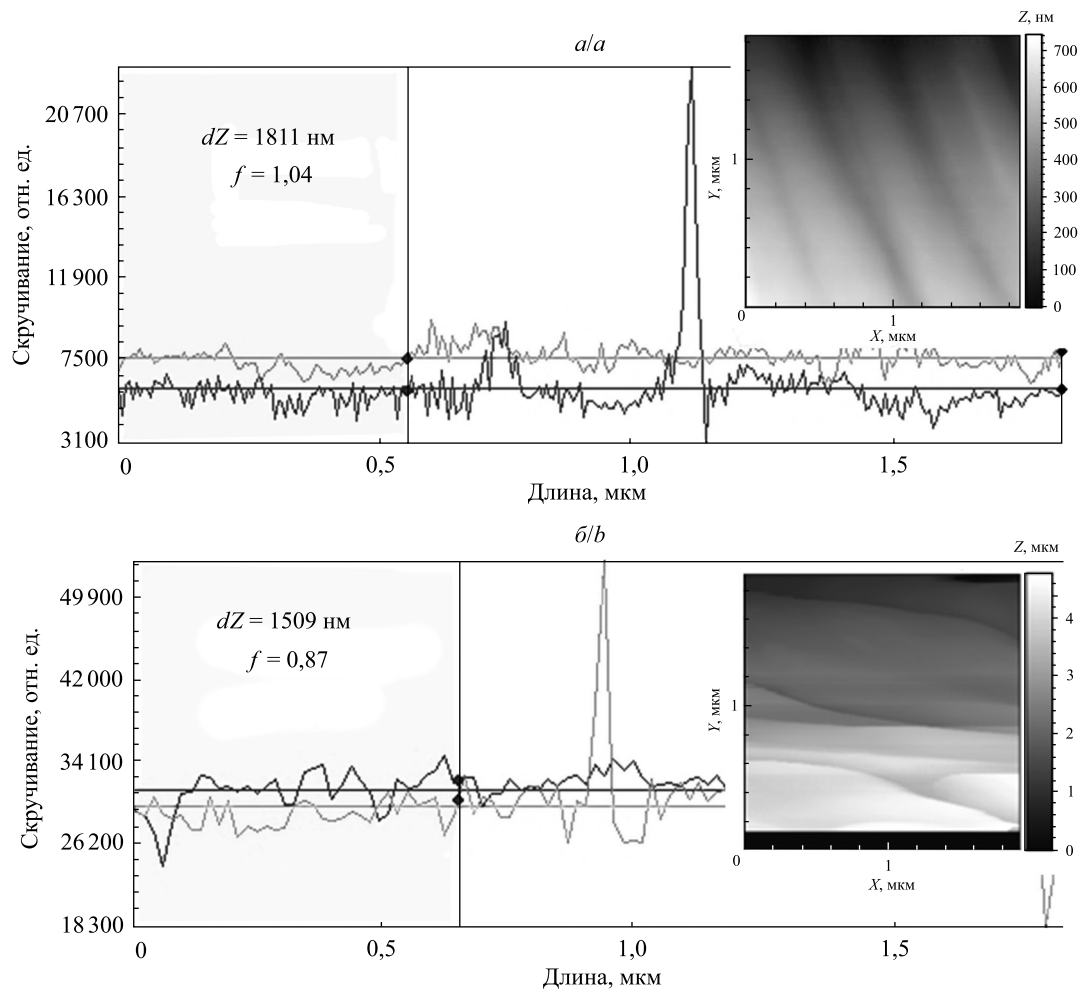


Рис. 5. Результаты микротрибологического исследования гальванического никеля (а) и композитных пленок Ni-MoO₃ : БТА (б): dZ – разность величин нормального отклонения зонда при прямом и обратном ходе; f – коэффициент трения.

Величина скручивания кантилевера дана в относительных единицах

Fig. 5. The results of microtribological study of galvanic nickel (a) and composite films Ni-MoO₃ : BTA (b): dZ – the difference between the normal deviation of the probe in the forward and reverse mode; f is the coefficient of friction. The twisting of the cantilever is given in arbitrary units

бензотриазол, механическое окислительное изнашивание подавляется вследствие дозированного высвобождения молекул антикоррозионного агента из частиц слоистого оксида и дно трека в ходе циклирования начинает постепенно заглубляться (рис. 6, б). Результатом действия выделяющегося ингибитора являются замедление трибокоррозии и подавление формирования оксида никеля в пределах дорожки трения.

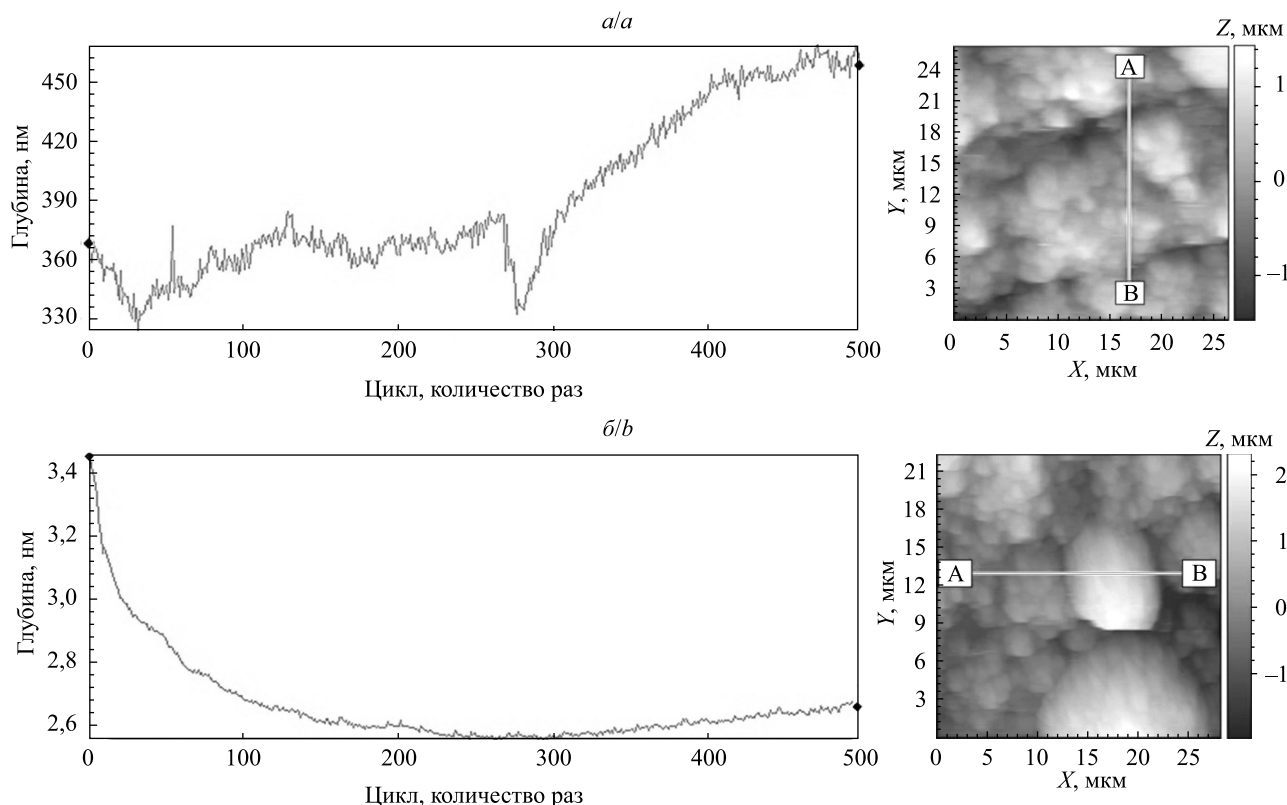


Рис. 6. Изменение положения дна трека зонда атомно-силового микроскопа вдоль координаты Z для гальванического никеля (а) и композитных пленок Ni-MoO_3 : БТА (б).

AB – направление трека движения зонда

Fig. 6. The evolution of the position of the bottom of AFM probe track along Z -coordinate for galvanic nickel (a) and composite films Ni-MoO_3 : BTA (b). AB is the direction of the track

Заключение

Выполненное исследование показывает, что внедрение в металлическую матрицу частиц слоистых оксидов, содержащих интеркалированный ингибитор коррозии, позволяет не только повысить коррозионную устойчивость получаемых металл-матричных композитов, но и подавить трибокоррозию, обеспечивая таким образом резкое повышение устойчивости по отношению к механическому износу. Принципиальным является то, что слоистые оксиды, играющие роль контейнерных структур, сохраняют способность сообщать поверхности композита самосмазывающие свойства.

Библиографические ссылки

1. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Electrochemical synthesis of Ni-MoO_3 composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite // J. Solid State Electrochem. 2012. Vol. 16, issue 12. P. 3799–3803. DOI: 10.1007/s10008-012-1816-2.
2. Свиридова Т. В. Композиционные материалы: металл-матричные композиты. Минск : БГУ, 2012.
3. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis // Molybdenum: Characteristics, Production Applications / ed. by M. Ortiz. New York, 2012. P. 147–179.
4. Свиридова Т. В., Логвинович А. С., Свиридов Д. В. Электрохимическое соосаждение никеля и частиц триоксида молибдена с регулируемой редокс-активностью // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 2. С. 68–71.
5. Sviridova T. V., Logvinovich A. S., Sviridov D. V. Electrochemical growing of Ni-MoO_3 nanocomposite coatings via redox mechanism // Surf. Coat. Technol. 2017. Vol. 319. P. 6–11. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.41.
6. Igual Muñoz A., García Antón J., Guiñón J. L., et al. Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution // Electrochim. Acta. 2004. Vol. 50. P. 957–966. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.07.048.

References

1. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Electrochemical synthesis of Ni-MoO₃ composite films: redox-mediated mechanism of electrochemical growth of metal-matrix composite. *J. Solid State Electrochem.* 2012. Vol. 16, issue 12. P. 3799–3803. DOI: 10.1007/s10008-012-1816-2.
2. Sviridova T. V. [Composition materials: metal-matrix composites]. Minsk : BSU, 2012 (in Russ.).
3. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. *Molybdenum: Characteristics, Production Applications*. New York, 2012. P. 147–179.
4. Sviridova T. V., Logvinovich A. S., Sviridov D. V. Electrochemical codeposition of nickel and molybdenum trioxide with controlled redox-activity. *Dokl. Natl. Acad. Sci. Belarus.* 2015. Vol. 59, No. 2. P. 68–71 (in Russ.).
5. Sviridova T. V., Logvinovich A. S., Sviridov D. V. Electrochemical growing of Ni-MoO₃ nanocomposite coatings via redox mechanism. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 319. P. 6–11. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.41.
6. Igual Muñoz A., García Antón J., Guiñón J. L., et al. Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution. *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 50. P. 957–966. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.07.048.

Статья поступила в редколлегию 22.11.2017.
Received by editorial board 22.11.2017.

УДК 621.762.244:678.046.82

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛОВ $YAl_3(BO_3)_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

Г. П. ШЕВЧЕНКО¹⁾, Ю. В. БОКШИЦ¹⁾, И. Ю. ИВЛИЕВА¹⁾,
Г. Е. МАЛАШКЕВИЧ²⁾, С. Е. КИЧАНОВ³⁾

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

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

³⁾ Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, 141980, г. Дубна, Московская обл., Россия

Синтезированы микрокристаллы $YAl_3(BO_3)_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$ с использованием коллоидно-химического подхода к их синтезу. Установлен эффект сенсibilизации люминесценции ионов Tb^{3+} ионами Ce^{3+} , обусловленный переносом энергии электронного возбуждения $5d$ -уровней ионов Ce^{3+} на 7F_J -уровни Tb^{3+} . Эффективность такой сенсibilизации составляет около 50 %. Увеличение концентрации Tb^{3+} в два раза (с 5 до 10 ат. %) при неизменной концентрации Ce^{3+} (1 ат. %) сопровождается приблизительно 10 % возрастанием эффективности сенсibilизированной люминесценции Tb^{3+} .

Ключевые слова: соосаждение; алюмобораты иттрия; люминесценция; сенсibilизация.

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

Образец цитирования:

Шевченко Г. П., Бокшиц Ю. В., Ивлиева И. Ю., Малашкевич Г. Е., Кичанов С. Е. Спектрально-люминесцентные свойства микрокристаллов $YAl_3(BO_3)_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$, полученных методом соосаждения // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 61–66.

For citation:

Shevchenko G. P., Bokshyts Y. V., Ivlieva I. Y., Malashkevich G. E., Kichanov S. E. The spectral-luminescent properties of microcrystalline $YAl_3(BO_3)_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$, obtaining by coprecipitation method. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 61–66 (in Russ.).

Авторы:

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

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

Ирина Юрьевна Ивлиева – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Георгий Ефимович Малашкевич – доктор физико-математических наук; заведующий лабораторией фотофизики активированных материалов.

Сергей Евгеньевич Кичанов – кандидат технических наук; старший научный сотрудник лаборатории нейтронной физики.

Authors:

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

gvidonashevchenko@gmail.com

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

gvidonashevchenko@gmail.com

Irina Y. Ivlieva, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.

gvidonashevchenko@gmail.com

Georgii E. Malashkevich, doctor of science (physics and mathematics); head of the laboratory of photophysics of activated materials.

g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by

Sergey E. Kichanov, PhD (engineering); senior researcher at the laboratory of neutron physics.

ekich@nf.jinr.ru

THE SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF MICROCRYSTALLINE $YAl_3(BO_3)_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$, OBTAINING BY COPRECIPITATION METHOD

G. P. SHEVCHENKO^a, Y. V. BOKSHYTS^a, I. Y. IVLIEVA^a, G. E. MALASHKEVICH^b, S. E. KICHANOV^c

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

^b*Institute of Physics named after B. I. Stepanov, National Academy of Sciences of Belarus,
68-2 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220072, Belarus*

^c*Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie Street, Dubna 141980, Moscow Region, Russia*

Corresponding author: G. P. Shevchenko (gvidonashevchenko@gmail.com)

$YAl_3(BO_3)_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$ microcrystals were synthesized via using colloid-chemical approach. The effect of sensitizing of Tb^{3+} ion luminescence by Ce^{3+} ions, caused by electronic excitation energy transfer of Ce^{3+} ions from $5d$ levels to 7F_j levels of Tb^{3+} , was established. The efficiency of such sensitization is about 50 %. With the concentration of Ce^{3+} being the same (1 at. %), doubling the Tb^{3+} concentration (from 5 to 10 at. %) will cause 10 % increase of sensitized luminescence efficiency of Tb^{3+} .

Key words: coprecipitation; yttrium aluminium borate; luminescence; sensitization.

Acknowledgements. The work has been supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X17Д-012).

Введение

Бораты общей формулы $RM_3(BO_3)_4$, где R – редкоземельные ионы или иттрий, а M (Al, Fe, Ga, Cr) – кристаллы со структурой хантита, обладают ярко выраженными люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами и характеризуются высокой термической, химической и механической устойчивостью [1–3]. Кроме того, они демонстрируют аномально низкое концентрационное тушение люминесценции редкоземельных элементов (РЗЭ), обусловленное межионным переносом возбуждений, из-за рекордно большого расстояния между ближайшими ионами Ln–Ln, равного 0,59 нм [4]. Это связано со структурой хантита, в которой полиэдры $[RO_6]$ разделены полиэдрами $[BO_3]$. Среди боратов наиболее перспективным является алюмоборат иттрия ($YAl_3(BO_3)_4$, YAB), который характеризуется оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн – от 200 до 7000 нм [5; 6]. Замещая полностью или частично ион Y^{3+} ионами РЗЭ, можно получать люминесцирующие материалы с требуемыми параметрами. Так, YAB : Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} могут использоваться для получения твердотельных лазеров, излучающих в видимой области, YAB : Nd^{3+} , Er^{3+} – твердотельных лазеров, излучающих в ближней инфракрасной области, YAB : Ce^{3+} , Tb^{3+} – высокоэффективных УФ-визуализаторов, востребованность которых в биологических и медицинских исследованиях постоянно растет [7–11].

Цель настоящей работы – исследование фазового состава, морфологии и люминесценции серии микрокристаллических образцов YAB, активированных ионами Ce^{3+} , Tb^{3+} и полученных методом соосаждения, который обеспечивает высокое гомогенное распределение ионов-активаторов в решетке хозяина.

Методика эксперимента

Образцы алюмобората иттрия, активированного церием и тербием, получали по ранее запатентованной методике [12] путем соосаждения гидроксидов из водных растворов соответствующих солей в присутствии борной кислоты. Для совместного осаждения использовали растворы нитратов иттрия и алюминия в концентрации 1 моль/л, полученные путем растворения их оксидов в воде в присутствии HNO_3 , растворы аммиака ($\rho = 0,982$ г/см³) и борной кислоты в концентрации 1 моль/л. В качестве солей-активаторов применяли нитраты тербия и церия, которые добавляли к смеси растворов нитратов иттрия и алюминия из расчета 5 ат. % Tb, а также 1 ат. % Ce и 5 или 10 ат. % Tb по замещаемому иону Y^{3+} . В эксперименте использовались реактивы марки «х. ч.». Исходные реагенты в виде растворов азотнокислых солей иттрия и алюминия смешивали в соответствии со стехиометрией $Y_2O_3 : 3Al_2O_3$, добавляли нитраты тербия и церия и 10 % избыток H_3BO_3 (по сравнению со стехиометрическим количеством). Осаждение проводили при перемешивании, медленно прикапывая полученный раствор исходных реагентов к раствору аммиака до pH 7,5–8,0. Полученные суспензии совместно осажденных гидроксидов оставляли на сутки, затем отделяли осадки путем центрифугирования, промывали спиртом и высушивали на воздухе при температуре 60–80 °С. Образующиеся ксерогели термообработывали

на воздухе 2 ч при температуре 600 °С для удаления из ксерогелей структурно связанной воды и кислотных остатков и 2 ч при температуре 1150 °С для формирования алюмобората иттрия.

Для серии полученных образцов проведены структурные исследования в Объединенном институте ядерных исследований на дифрактометре Empyrean PANalytical с интенсивным потоком рентгеновского излучения (CuK_α -излучение). Морфологию и размер частиц определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборах LEO-1420. Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) записывались при температуре 298 К на спектрофлуориметре СДЛ-1.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены рентгенограммы полученных образцов, кристаллическая структура которых соответствует $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (JCPDS-2002, PDF72-1978). Пики четкие и узкие, что свидетельствует о хорошей закристаллизованности образцов. Ионы Ce^{3+} и Tb^{3+} замещают Y^{3+} . Вследствие малого различия в ионных радиусах их влияние на положение дифракционных рефлексов незначительно. Однако для образцов с тербием характерно небольшое смещение дифракционных пиков в сторону больших углов, что может указывать на замещение ионов иттрия церием и тербием (№ 1, 3, 4) в решетке $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с эффектом ее сжатия, более выраженным для содержания 5 % Tb, поскольку ионный радиус Tb^{3+} заметно меньше, чем Ce^{3+} : $\text{Ce}^{3+} - 0,114$ нм, $\text{Tb}^{3+} - 0,092$ нм (координационное число – 6). Для образца № 2 с максимальным содержанием тербия (10 % Tb, 1 % Ce) отмеченное смещение пиков отсутствует, и можно предполагать формирование других фаз с тербием с менее значительным включением в кристаллическую решетку $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, что требует дополнительного исследования.

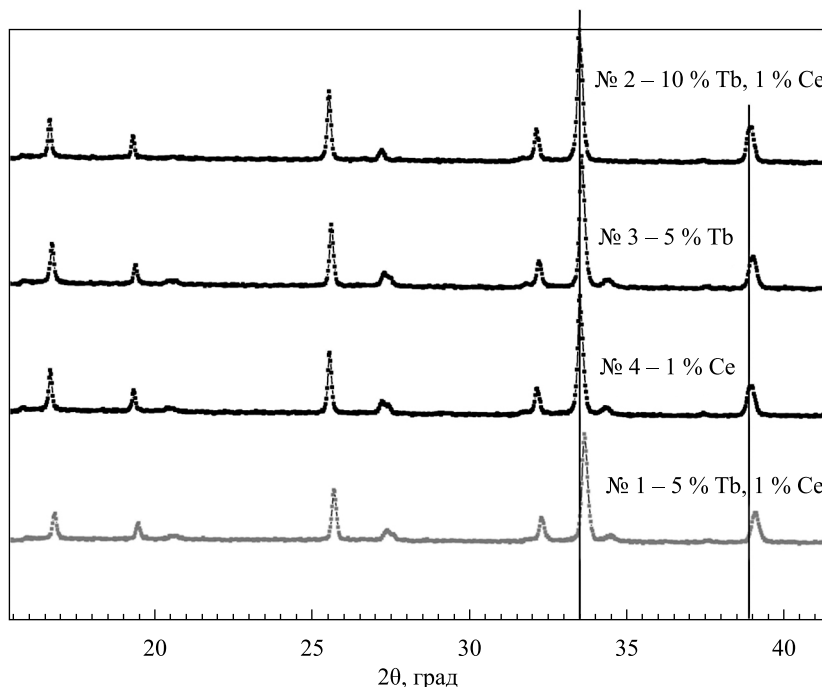


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$,
одноактивированных и соактивированных Ce и Tb (CuK_α -излучение)

Fig. 1. XRD patterns for $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ samples,
activated and co-activated by Ce and Tb (CuK_α -radiation)

Образцы $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, активированные Ce и Tb, по данным СЭМ (рис. 2), состоят из частиц размером от 0,2 до 2,0 мкм. Средний размер частиц образца YAB, содержащего 1 % Ce и 5 % Tb, составляет около 0,5 мкм, а образца YAB, содержащего 1 % Ce и 10 % Tb, – около 1,0 мкм. Частицы имеют как многоугольную форму с числом граней от четырех до шести, так и палочкообразную форму. Размер палочкообразных частиц колеблется от 0,2 до 1,0 мкм, размер наиболее часто встречающихся достигает 0,3 мкм.

Спектры люминесценции ионов Tb^{3+} в Tb- и Tb + Ce-активированных образцах YAB при $\lambda_{\text{возб}} = 310$ нм, близкой к максимальной интенсивности полосы возбуждения иона Ce^{3+} , представленные на рис. 3, а, в основном обусловлены люминесценцией ионов Tb^{3+} в исследуемой области спектра при длинах волн

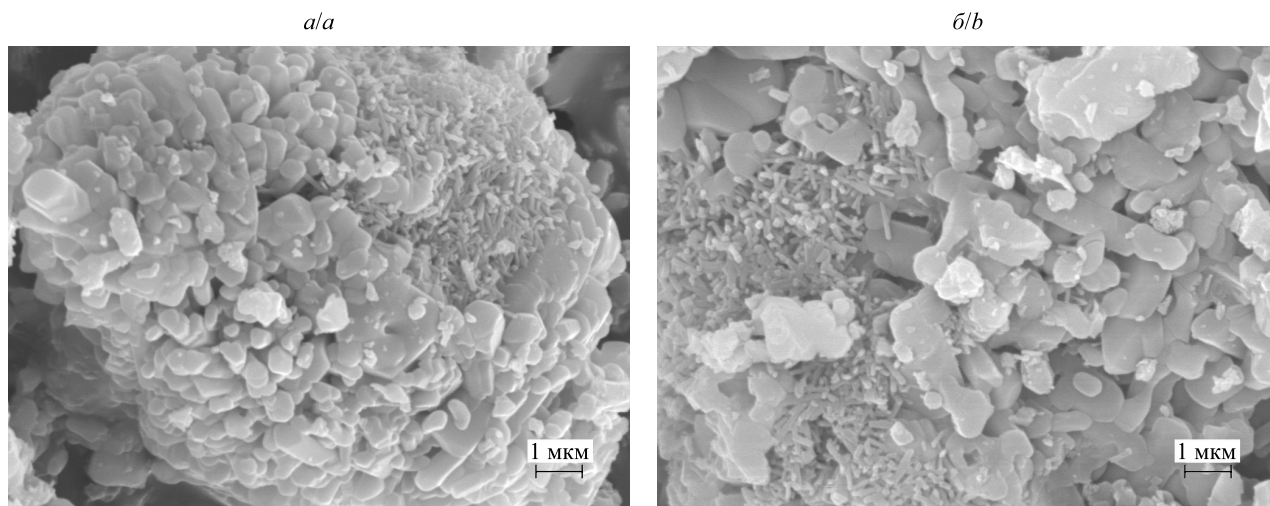


Рис. 2. СЭМ образцов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, активированных: *a* – 1 % Ce + 5 % Tb; *б* – 1 % Ce + 10 % Tb

Fig. 2. SEM for $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ samples, activated: *a* – 1 % Ce + 5 % Tb; *b* – 1 % Ce + 10 % Tb

350–700 нм за счет $f-f$ -переходов с возбужденного уровня $^5\text{D}_4$ на уровни $^7\text{F}_j$ (рис. 4). Наиболее интенсивная полоса люминесценции ионов Tb^{3+} с максимумами при 545 и 550 нм вызывается переходом $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. Расщепление эмиссионных линий серии переходов $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$, которое наблюдается как в случае образцов, активированных только ионами Tb^{3+} , так и в случае Tb + Ce-соактивированных, может быть обусловлено разными кристаллографическими позициями тербия при замещении ионов иттрия. Как видно из рис. 3, *a* (кривые 2 и 3), спектры люминесценции практически не зависят от концентрации ионов Tb^{3+} , что, по-видимому, является следствием достаточно большого минимального расстояния (Ln–Ln) в YAB и заглубленного положения состояния $^5\text{D}_4$. Люминесценция ионов Ce^{3+} в соактивированных образцах проявляется в виде малоинтенсивной полосы, расщепленной на две компоненты ($\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм и $\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм), которые соответствуют переходам из метастабильного состояния смешанной $4f^05d^1$ -конфигурации в состояния $^2\text{F}_{5/2}$ и $^2\text{F}_{7/2}$ основного терма. В Tb + Ce-соактивированных образцах при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 310$ нм интенсивность люминесценции Tb^{3+} примерно на два порядка выше, чем в образце, активированном только Tb^{3+} , что свидетельствует о значительном эффекте сенсibilизации люминесценции ионов Tb^{3+} ионами Ce^{3+} .

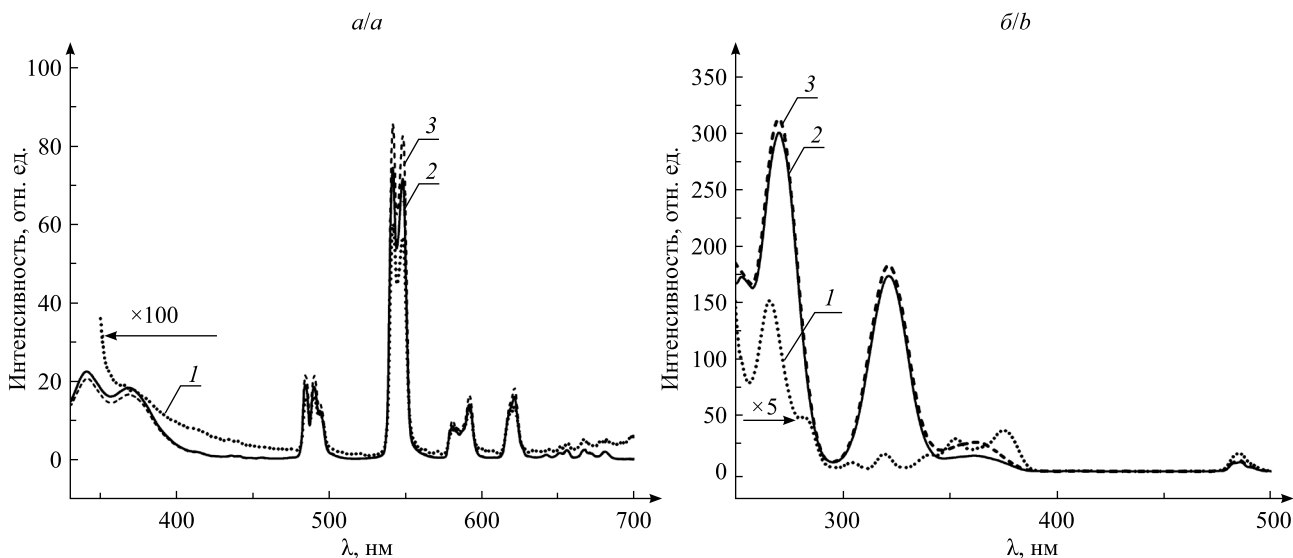


Рис. 3. СЛ (*a*) и СВЛ (*б*) для образцов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, активированных:

1 – 5 % Tb^{3+} ; 2 – 1 % Ce^{3+} + 5 % Tb^{3+} ; 3 – 1 % Ce + 10 % Tb;

$\lambda_{\text{возб}} = 310$ нм (*a*); $\lambda_{\text{рег}} = 545$ нм (*б*)

Fig. 3. Luminescence (*a*) and excitation luminescence (*b*) spectra for $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ samples, activated:

1 – 5 % Tb^{3+} ; 2 – 1 % Ce^{3+} + 5 % Tb^{3+} ; 3 – 1 % Ce + 10 % Tb;

$\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm (*a*); $\lambda_{\text{reg}} = 545$ nm (*b*)

Эффективность такой сенсibilизации, судя по отношению парциальной интенсивности люминесценции Tb^{3+} к интегральной, включающей в себя дополнительно полосу люминесценции Ce^{3+} (двугорбая полоса при $\lambda < 400$ нм), составляет около 50 %. Увеличение концентрации Tb^{3+} до 10 ат. % при неизменной концентрации Ce^{3+} (1 ат. %) сопровождается приблизительно 10 % возрастанием эффективности сенсibilизированной люминесценции Tb^{3+} (см. рис. 3, а, кривые 2 и 3).

Реализация описанной сенсibilизации люминесценции подтверждается также спектрами возбуждения люминесценции (рис. 3, б, кривые 2 и 3), на которых отчетливо видно появление двух интенсивных УФ-полос при длинах волн 270 и 320 нм, характерных для ионов Ce^{3+} в YAB [13]. Следует также отметить, что при $\lambda_{\text{возб}} = 375$ нм, характерной для ионов Tb^{3+} , интенсивность люминесценции образца $YAl_3(BO_3)_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$ возрастает всего примерно в 2 раза.

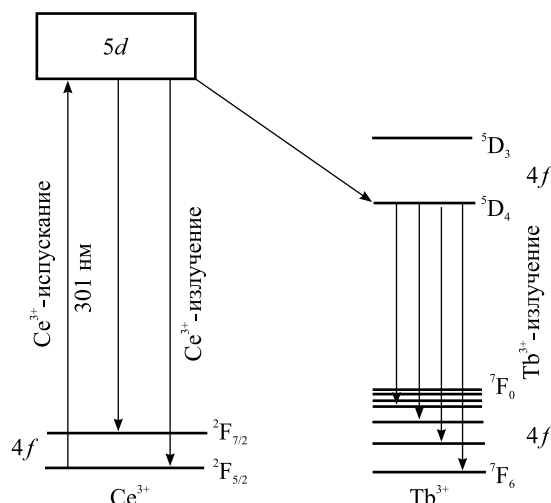


Рис. 4. Схема энергетических уровней ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} и переноса энергии при реализации эффекта сенсibilизации люминесценции тербия

Fig. 4. Scheme of energy levels of Ce^{3+} and Tb^{3+} ions and energy transfer during the realization of the terbium luminescence sensitization effect

Таким образом, синтезированные с использованием коллоидно-химического метода микрокристаллы $YAl_3(BO_3)_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$ со средними размерами частиц от 0,2 до 1,0 мкм характеризуются эффективной (50 % и выше) сенсibilизацией ионами Ce^{3+} люминесценции ионов Tb^{3+} , интенсивность которой усиливается на два порядка по сравнению с несенсibilизированными образцами. Данный эффект обусловлен переносом энергии электронного возбуждения $5d$ -уровней ионов Ce^{3+} на $7F_j$ -уровни Tb^{3+} . За счет высокой концентрации активатора без явного тушения люминесценции можно достичь высокой интенсивности излучения. Установленные люминесцентные свойства активированных алюмоборатов дают возможность использовать такие материалы в целях разработки новых люминофоров для преобразования УФ-излучения в излучение видимого спектра.

Библиографические ссылки

1. Dutta D. P., Tyagi A. K. Inorganic phosphor materials for solid state white light generation // Solid State Phenom. 2009. Vol. 155. P. 113–143. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.155.113.
2. Maia L. J. Q., Fick J., Bouchard C., et al. Elaboration and optimization of (Y,Er) $Al_3(BO_3)_4$ glassy planar waveguides through the sol-gel process // Opt. Mat. 2010. Vol. 32, issue 3. P. 484–490.
3. Kaporulina E. V., Leonyuk N. I., Hansen D., et al. Flux growth and luminescence of Ho : $YAl_3(BO_3)_4$ and Pr $Al_3(BO_3)_4$ crystals // J. Cryst. Growth. 1998. Vol. 191, issue 4. P. 767–773. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00347-9.
4. Hong H. Y.-P., Dwight K. Crystal structure and fluorescence lifetime of Nd $Al_3(BO_3)_4$, a promising laser material // Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 9, issue 12. P. 1661–1665. DOI: 10.1016/0025-5408(74)90158-5.
5. Wang P., Dawes J., Dekker P., et al. Highly efficient diode-pumped ytterbium-doped yttrium aluminium borate laser // Opt. Commun. 2000. Vol. 174, issues 5/6. P. 467–470. DOI: 10.1016/S0030-4018(99)00686-0.
6. Mazzera M., Baraldi A., Buffagni E., et al. Spectroscopic analysis of Pr $^{3+}$ crystal-field transitions in $YAl_3(BO_3)_4$ // Appl. Phys. B. 2011. Vol. 104, issue 3. P. 603–617. DOI: 10.1007/s00340-011-4421-7.
7. Leonyuk N. I., Leonyuk L. I. Growth and characterization of RM $_3(BO_3)_4$ crystals // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 1995. Vol. 31, issues 3/4. P. 179–278. DOI: 10.1016/0960-8974(96)83730-2.

8. Jung S. T., Yoon J. T., Chung S. J. Phase transition of neodymium yttrium aluminium borate with composition // *Mater. Res. Bull.* 1996. Vol. 31, issue 8. P. 1021–1027. DOI: 10.1016/S0025-5408(96)00059-1.
9. Jaque D., Capmany J., Molero F., et al. Up-conversion luminescence in the Nd^{3+} : YAB self frequency doubling laser crystal // *Opt. Mater.* 1998. Vol. 10, issue 3. P. 211–217.
10. Watterich A., Aleshkevych P., Borowiec M. T., et al. Optical and magnetic spectroscopy of rare-earth-doped yttrium aluminium borate $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals // *J. Phys.: Cond. Matter.* 2003. Vol. 15, № 19. P. 3323–3331. DOI: 10.1088/0953-8984/15/19/331.
11. Liu Y., Yang Z., Yu Q., et al. Luminescence properties of $\text{Ba}_2\text{LiB}_5\text{O}_{10}$: Dy^{3+} phosphor // *Mater. Lett.* 2011. Vol. 65. P. 1956–1958. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.04.002.
12. Способ получения поликристаллического алюмобората иттрия со структурой хантита : пат. 16458 Респ. Беларусь, МПК С 09 К 11/80, С 09 К 11/63 / Г. Е. Малашкевич, Г. П. Шевченко, Е. В. Третьяк, Г. В. Шишко ; заявитель Ин-т физики НАН Беларуси. № а 20101690 ; заявл. 10.11.2010.
13. Бокшиц Ю. В., Брежнева Н. Ю., Шевченко Г. П. Влияние химической природы осадителя на формирование ультрадисперсных порошков $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$: Ce // *Неорг. материалы.* 2016. Т. 52, № 11. С. 1217–1222.

References

1. Dutta D. P., Tyagi A. K. Inorganic phosphor materials for solid state white light generation. *Solid State Phenom.* 2009. Vol. 155. P. 113–143. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.155.113.
2. Maia L. J. Q., Fick J., Bouchard C., et al. Elaboration and optimization of (Y,Er) $\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ glassy planar waveguides through the sol-gel process. *Opt. Mat.* 2010. Vol. 32, issue 3. P. 484–490.
3. Koporulina E. V., Leonyuk N. I., Hansen D., et al. Flux growth and luminescence of Ho : $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and Pr $\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals. *J. Cryst. Growth.* 1998. Vol. 191, issue 4. P. 767–773. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00347-9.
4. Hong H. Y.-P., Dwight K. Crystal structure and fluorescence lifetime of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, a promising laser material. *Mater. Res. Bull.* 1974. Vol. 9, issue 12. P. 1661–1665. DOI: 10.1016/0025-5408(74)90158-5.
5. Wang P., Dawes J., Dekker P., et al. Highly efficient diode-pumped ytterbium-doped yttrium aluminium borate laser. *Opt. Commun.* 2000. Vol. 174, issues 5/6. P. 467–470. DOI: 10.1016/S0030-4018(99)00686-0.
6. Mazzeri M., Baraldi A., Buffagni E., et al. Spectroscopic analysis of Pr^{3+} crystal-field transitions in $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. *Appl. Phys. B.* 2011. Vol. 104, issue 3. P. 603–617. DOI: 10.1007/s00340-011-4421-7.
7. Leonyuk N. I., Leonyuk L. I. Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 1995. Vol. 31, issues 3/4. P. 179–278. DOI: 10.1016/0960-8974(96)83730-2.
8. Jung S. T., Yoon J. T., Chung S. J. Phase transition of neodymium yttrium aluminium borate with composition. *Mater. Res. Bull.* 1996. Vol. 31, issue 8. P. 1021–1027. DOI: 10.1016/S0025-5408(96)00059-1.
9. Jaque D., Capmany J., Molero F., et al. Up-conversion luminescence in the Nd^{3+} : YAB self frequency doubling laser crystal. *Opt. Mater.* 1998. Vol. 10, issue 3. P. 211–217.
10. Watterich A., Aleshkevych P., Borowiec M. T., et al. Optical and magnetic spectroscopy of rare-earth-doped yttrium aluminium borate $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals. *J. Phys.: Cond. Matter.* 2003. Vol. 15, No. 19. P. 3323–3331. DOI: 10.1088/0953-8984/15/19/331.
11. Liu Y., Yang Z., Yu Q., et al. Luminescence properties of $\text{Ba}_2\text{LiB}_5\text{O}_{10}$: Dy^{3+} phosphor. *Mater. Lett.* 2011. Vol. 65. P. 1956–1958. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.04.002.
12. [A method for producing polycrystalline yttrium aluminoborate with a chantite structure] : пат. 16458 of the Repub. of Belarus, МПК С 09 К 11/80, С 09 К 11/63. G. E. Malashkevich, G. P. Shevchenko, E. V. Tret'yak, G. V. Shyshko ; appl. Inst. of Phys. of Natl. Acad. of Sci. of Belarus. No. а 20101690 ; declar. 10.11.2010 (in Russ.).
13. Bokshyts Y. V., Brezhneva N. Y., Shevchenko G. P. Effect of the Chemical Nature of Precipitant on the Formation of Ultrafine $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$: Ce Powders. *Neorgan. materialy* [Inogr. Neorgan. Mater.]. 2016. Vol. 52, No. 11. P. 1217–1222 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 22.11.2017.
Received by editorial board 22.11.2017.

СИНТЕЗ И ТЕРМОЛИЗ
ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛАТА МЕДИА. В. ЗУРАЕВ¹⁾, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ¹⁾, И. М. ГРИГОРЬЕВА¹⁾,
Л. И. ПАНЬКО¹⁾, Л. С. ИВАШКЕВИЧ¹⁾, А. С. ЛЯХОВ¹⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ²⁾¹⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Разработан метод получения медной соли поли-5-винилтетразола, основанный на взаимодействии водных растворов поли-5-винилтетразолат натрия и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. При использовании растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией ниже 0,3 моль/л получаемая полимерная соль формируется преимущественно в виде линейных структур с образованием поперечных ионных сшивок, в то время как применение более концентрированных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,6 моль/л и выше) приводит к формированию глобулярных структур за счет реализации в последних внутримолекулярных сшивок ионом металла и различного рода координационных взаимодействий. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что характер и энергетические параметры термического разложения медной соли существенно зависят от условий ее получения. Продукт, образующийся в результате термического разложения медной соли, представляет собой полимерную рентгеноаморфную матрицу с инкорпорированными наночастицами меди, которая проявляет высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания фенилацетилена и клик-синтеза труднодоступных 1,4- и 1,4,5-замещенных 1H-1,2,3-триазолов.

Ключевые слова: поли-5-винилтетразол; поли-5-винилтетразолат меди(II); наночастицы меди; клик-синтез 1H-1,2,3-триазолов; реакции кросс-сочетания фенилацетилена.

Образец цитирования:

Зураев А. В., Григорьев Ю. В., Григорьева И. М., Панько Л. И., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С., Ивашкевич О. А. Синтез и термоллиз поли-5-винилтетразолат меди // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 67–75.

For citation:

Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Grigorieva I. M., Pan'ko L. I., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Ivashkevich O. A. Synthesis and thermolysis of copper poly-5-vinyltetrazolate. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 67–75 (in Russ.).

Авторы:

Александр Викторович Зураев – младший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

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

Инна Михайловна Григорьева – научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Любовь Ивановна Панько – ведущий химик-инженер.

Людмила Сергеевна Ивашкевич – кандидат химических наук; заведующий лабораторией физико-химических методов исследования.

Александр Семенович Ляхов – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

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

Authors:

Alexander V. Zuraev, junior researcher at the laboratory of chemistry of condensed systems.

alex.zuraev@gmail.com

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

azole@bsu.by

Inna M. Grigorieva, researcher at the laboratory of chemistry of condensed systems.

azole@bsu.by

Lyubov I. Pan'ko, leading chemist-engineer.

azole@bsu.by

Ludmila S. Ivashkevich, PhD (chemistry); head of the laboratory of physico-chemical investigations.

Alexander S. Lyakhov, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of chemistry of condensed systems.

lyakhov@bsu.by

Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; deputy vice chancellor.

ivashkevich@bsu.by

SYNTHESIS AND THERMOLYSIS OF COPPER POLY-5-VINYLTETRAZOLATE

*A. V. ZURAEV^a, Y. V. GRIGORIEV^a, I. M. GRIGORIEVA^a,
L. I. PAN'KO^a, L. S. IVASHKEVICH^a, A. S. LYAKHOV^a, O. A. IVASHKEVICH^b*

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

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

Corresponding author: A. V. Zuraev (alex.zuraev@gmail.com)

The method for synthesis of copper poly-5-vinyltetrazole salt (Cu-PVT) which based on interaction between the aqueous solutions of sodium poly-5-vinyltetrazolate and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ was developed. By using of the solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ with a concentration below then 0.3 mol/l, the polymer salt represents as a linear structures with a transverse ionic crosslinks, while the using of more concentrated solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.6 mol/l and higher) leads to the formation of globular structures due to the realization in obtained salts intramolecular crosslinks by the metal ion and various kind of coordination interactions. Using differential scanning calorimetry method, it was established that character and energetic parameters of thermal decomposition of Cu-PVT are highly dependent on it preparation conditions. Obtained in the result of thermal decomposition of Cu-PVT product have X-ray amorphous polymeric matrix with copper nanoparticles which show high catalytic activity in phenylacetylene cross-coupling reaction and click-synthesis of difficult to approach 1,4- and 1,4,5-substituted 1H-1,2,3-triazoles.

Key words: poly-5-vinyltetrazole; copper(II) poly-5-vinyltetrazolate; copper nanoparticles; click-synthesis of 1H-1,2,3-triazoles; phenylacetylene cross-coupling reactions.

Введение

Благодаря высоким энтальпиям образования, удовлетворительной чувствительности к удару и трению, а также высокой доле азота в продуктах разложения полиазотистые гетероциклические соединения находят широкое применение в качестве высокоэнергетических компонентов в составе рецептур твердых ракетных топлив, газогенерирующих и взрывчатых составов и др. [1–7]. Тетразолсодержащие полимеры являются перспективными компонентами связующих в различных энергетических составах [8–13].

Способы получения тетразолсодержащих полимеров и их термохимические свойства изучены достаточно хорошо [14], однако, несмотря на высокую комплексообразующую способность тетразольного цикла [14], исследованию методов синтеза и термолizu поли-5-винилтетразолатов переходных металлов, которые потенциально могут быть использованы в качестве компонентов различных пиротехнических составов, регуляторов горения твердых ракетных топлив и др., должного внимания до нынешнего времени не уделялось.

Настоящая работа посвящена разработке метода синтеза поли-5-винилтетразолата меди (Cu-ПВТ), а также исследованию процесса его термолizu и изучению состава и свойств образующихся при этом продуктов.

Материалы и методы исследований

Внимание! Поли-5-винилтетразол и его медная соль являются энергоемкими соединениями, при работе с которыми обязательно использование повышенных мер безопасности и средств индивидуальной защиты.

Поли-5-винилтетразол (ПВТ). К раствору, содержащему 25 г (0,47 моля) полиакрилонитрила в 500 мл диметилформамида, при перемешивании при комнатной температуре добавляли 32,5 г (0,5 моля) азида натрия и 27 г (0,5 моля) хлорида аммония. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при 70–80 °С, затем температуру поднимали до 100 °С и в течение 30 мин, не прекращая перемешивания, прикапывали 80 мл дистиллированной воды. Перемешивание продолжали при 100 °С в течение 2 ч, после чего поднимали температуру до 110 °С, добавляли 3,25 г (0,05 моля) NaN_3 и 2,7 г (0,05 моля) NH_4Cl и продолжали перемешивание в течение 2 ч. Затем температуру поднимали до 115–120 °С, добавляли еще 3,25 г (0,05 моля) NaN_3 и 2,7 г (0,05 моль/л) NH_4Cl , реакцию смесь перемешивали при этой температуре в течение 20 ч. По окончании процесса реакцию смесь после охлаждения до комнатной температуры фильтровали, фильтрат разбавляли в два раза дистиллированной водой и полу-

ченный раствор прикапывали к перемешиваемому раствору, содержащему 300 мл концентрированной HCl в 3 л дистиллированной воды. Выпавший в осадок ПВТ отделяли от растворителя, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при 100 °С до постоянного веса. Получили 42,8 г (95 %) ПВТ. Содержание тетразолильных фрагментов, определенное методом неводного кислотно-основного титрования, составило в полученном продукте 97–98 % от теоретически возможного.

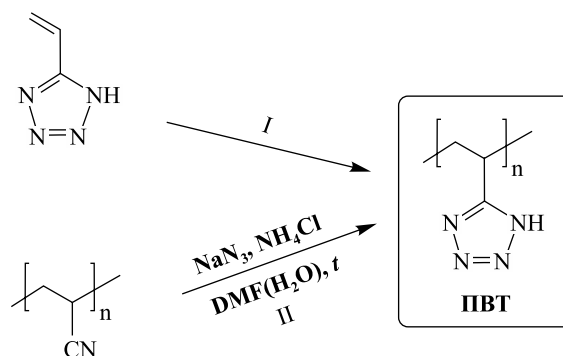
Поли-5-винилтетразолат меди (Cu-ПВТ). К раствору с 2,68 г (0,067 моля) NaOH в 200 мл дистиллированной воды добавляли 6,5 г (0,067 моля) ПВТ. Полученный раствор Na-ПВТ прикапывали при перемешивании при комнатной температуре к водным растворам, содержащим 0,0135 моля нитрата, хлорида или бромида меди(II). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего осадок отфильтровывали, тщательно промывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах NO_3^- , Cl^- или Br^- , затем этиловым спиртом и сушили в вакууме при температуре 80 °С до постоянного веса.

Термолиз поли-5-винилтетразолат меди. Термолиз Cu-ПВТ проводили путем выдерживания навески образца (не более 5 г) в течение 5 мин в предварительно разогретой до 300 °С муфельной печи. В результате термического разложения Cu-ПВТ получали порошок черно-коричневого цвета с содержанием меди около 53 %.

Материалы и методы. Инфракрасные спектры записывали на фурье-ИК-спектрометре Nicolet Thermo Avatar 330 FT-IR (США) в диапазоне от 4000 до 600 cm^{-1} , число сканирований – 16. Термогравиметрию со сканирующей дифференциальной калориметрией проводили с использованием термоанализатора Netzsch STA429 (Германия) в атмосфере азота (скорость нагрева составляла 10 °С/мин, применялся корундовый тигель, масса навески равнялась 1–3 мг, температурный диапазон нагрева – от 25 до 500 °С). Морфологию поверхности продуктов термолиза Cu-ПВТ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO-1420 (Нидерланды). Фазовый состав продуктов термолиза устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Emperian (PANalytical, Нидерланды) с использованием CuK_α -излучения (Ni-фильтр). Содержание тетразолильных групп в синтезированном ПВТ устанавливали путем неводного кислотно-основного титрования [15]. Определение количественного содержания меди в образцах Cu-ПВТ и продуктах их термолиза проводили методом иодометрического титрования [16]. Для выполнения исследований применялись коммерческие реактивы и растворители без дополнительной очистки. Для получения ПВТ использовали промышленно выпускаемый сополимер акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (93 : 6 : 1 мол. %), применяющийся для производства полиакрилонитрильного волокна (ПАН) «Нитрон Д-5».

Результаты исследований и их обсуждение

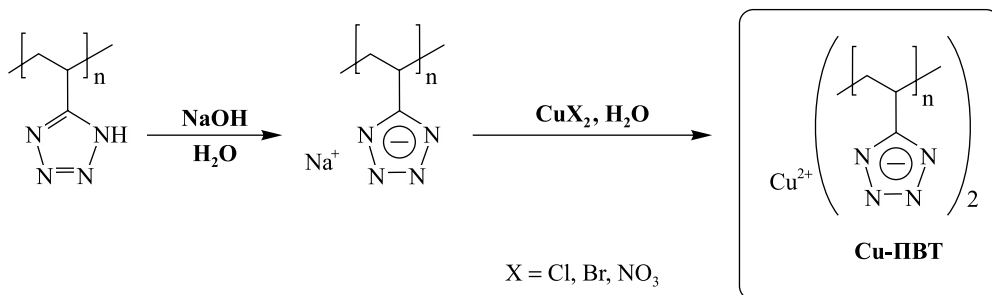
Поли-5-винилтетразол может быть получен двумя методами: полимеризации (I) 5-винилтетразола [14] и азидирования полиакрилонитрила (II) [17]:



Поскольку синтез 5-винилтетразола достаточно сложен и требует использования труднодоступных реагентов, в настоящей работе ПВТ получали посредством полимераналогичной трансформации ПАН. Достоинством данного способа является также то, что в процессе синтеза не происходит заметного изменения молекулярно-массового распределения (ММР) [17]. Это обеспечивает возможность получения продукта с требуемыми молекулярно-массовыми характеристиками путем подбора исходного ПАН с заданным ММР. Последнее обстоятельство представляется весьма важным, так как получение ПВТ с определенным ММР является отдельной и достаточно сложной проблемой, требующей проведения специальных исследований, тогда как синтез ПАН с различными молекулярно-массовыми характеристиками изучен достаточно хорошо [2].

В связи с тем что ПВТ нерастворим в органических растворителях, за исключением диметилформамида и диметилсульфоксида, нами была изучена возможность получения Cu-ПВТ путем осаждения раствора ПВТ в диметилформамиде в водные растворы CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или NO_3). В результате проведенных исследований установлено, что независимо от соотношения используемых реагентов и концентрации их растворов этот подход позволяет получать Cu-ПВТ с массовой долей меди не более 24 %, что составляет около половины от максимально возможного и свидетельствует о неполном протекании процесса замещения ионов водорода в тетразолильных фрагментах ПВТ ионами Cu^{2+} .

Cu-ПВТ с содержанием меди, близким к теоретически возможному, удалось получить путем взаимодействия Na-ПВТ, получаемого *in situ* при растворении ПВТ в водном растворе NaOH, с водными растворами CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или NO_3). При этом максимальный выход Cu-ПВТ (95 %) достигается при использовании мольного соотношения ПВТ и CuX_2 , равного 1 : 2.



Следует отметить, что из исследованных солей меди для получения Cu-ПВТ наиболее предпочтительным является применение $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, поскольку только в этом случае после промывки дистиллированной водой в получаемом продукте полностью отсутствует примесь исходного нитрата меди(II). При использовании хлорида и бромиды меди(II) полностью освободить получаемый Cu-ПВТ от примесей исходных галогенидов меди не удастся. В связи с этим дальнейшие исследования проводили на образцах Cu-ПВТ, полученных с применением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

При детальном изучении процесса образования Cu-ПВТ обнаружено, что окраска и внешний вид получаемой соли существенно зависят от концентраций используемых растворов, а также от мольного соотношения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и Na-ПВТ (табл. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и мольного соотношения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и Na-ПВТ на характеристики получаемого Cu-ПВТ*

Table 1

The influence of concentration of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution of and molar ratio $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: Na-PVT on characteristics of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate

№ образца Cu-ПВТ	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$		Внешний вид полученного Cu-ПВТ	Массовая доля меди, %**
	$V_{\text{раств}}, \text{мл}$	$n, \text{моль}$		
1	10	0,013 5	Темно-синий аморфный порошок	20,65
2	20	0,013 5	Синий аморфный порошок	21,25
3	40	0,013 5	Светло-синий пластинчатый порошок	21,92
4	80	0,013 5	Изумрудно-зеленый пластинчатый порошок	21,15
5	10	0,067	Темно-синий аморфный порошок	23,64
6	10	0,013 5	Темно-синий аморфный порошок	21,06
7	10	0,006 7	Синий аморфный порошок	22,54
8	10	0,003 4	Светло-синий пластинчатый порошок	19,12
9	10	0,001 7	Изумрудно-зеленый пластинчатый порошок	20,21

*В каждом случае использовали 20 мл раствора, содержащего 0,0067 моля Na-ПВТ. **Среднее арифметическое от трех параллельных определений.

В случае одинакового мольного соотношения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и Na-ПВТ, равного $\approx 1 : 2$, как видно из табл. 1, получаемые продукты, несмотря на примерно одинаковое содержание меди, различаются окраской и внешним видом в зависимости от концентрации используемого раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Аналогичные изменения наблюдаются и при изменении мольного соотношения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и Na-ПВТ от $10 : 1$ до $0,25 : 1$. Так, образцы 1, 2 и 5–7, полученные с применением концентрированных (0,6 моль/л и выше) растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, представляют собой аморфные порошки темно-синего и синего цветов, а продукты 3, 4, 8 и 9, при получении которых использовался водный раствор нитрата меди с концентрацией ниже 0,3 моль/л, – пластинчатые порошки, имеющие светло-синюю (3, 8) и изумрудно-зеленую (4, 9) окраски. Следует отметить, что образцы 1, 2 и 5–7 выпадают в осадок из реакционной смеси непосредственно после смешивания исходных реагентов, это дает основание сделать предположение о том, что в этом случае Cu-ПВТ формируется преимущественно в глобулярной форме за счет образования внутримолекулярных ионных и координационных связей Cu^{2+} с атомами азота тетразольных циклов. При получении продуктов 3, 4, 8 и 9 в результате смешивания водных растворов Na-ПВТ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ образования осадка не происходит и наблюдается повышение вязкости реакционной смеси вплоть до полной потери ею текучести, что свидетельствует о преимущественном формировании Cu-ПВТ в виде линейных структур с образованием межмолекулярных сшивок ионом металла. Cu-ПВТ в этом случае выделяли из реакционной смеси путем осаждения этиловым спиртом.

Образцы Cu-ПВТ, полученные в различных условиях, исследованы методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Данные ТГ- и ДСК-исследования полученных образцов Cu-ПВТ

Table 2

TG and DSC data of obtained copper(II) poly-5-vinyltetrazolate samples

№ образца Cu-ПВТ	Экзоэффект 1		Экзоэффект 2		Массовая доля остатка, %
	T , °C	ΔH_1 , Дж/г	T , °C	ΔH_2 , Дж/г	
1	233,30	1021,00	360,60	520,00	44,63
2	234,00	694,00	362,10	572,30	53,60
3	227,20	442,70	360,10	450,00	53,71
4	231,00	339,70	361,60	392,50	54,50
5	232,50	1066,00	363,10	454,80	44,62
6	234,00	940,20	358,90	560,30	46,20
7	225,30	177,20	362,60	498,80	58,07
8	–	–	372,00	617,30	61,23
9	–	–	369,60	580,00	66,71

Термическое разложение всех полученных образцов Cu-ПВТ, как видно из табл. 2, протекает экзотермично, при этом для образцов 1–7 наблюдаются два экзоэффекта с максимумами в интервалах 225–234 и 359–372 °C. Интенсивность экзоэффекта 1 существенно снижается при уменьшении концентрации применяемого для получения соответствующего образца Cu-ПВТ раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, а для образцов 8 и 9, полученных с использованием 0,34 и 0,17 моль/дм³ растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, этот экзоэффект исчезает полностью. С учетом того, что содержание меди примерно равно во всех изученных образцах Cu-ПВТ, а также того факта, что для их получения использовался ПВТ с одинаковой степенью тетразолирования (97–98 %), такая зависимость энергоемкости образцов Cu-ПВТ от условий их получения может быть связана, на наш взгляд, только с особенностями строения вторичной структуры образующегося сшитого полимера и, как следствие, с различиями механизмов термического распада тетразольных циклов, входящих в его состав. По этой причине экзоэффект 1, возникающий при термоллизе Cu-ПВТ, обусловлен, по-видимому, разложением тетразольных циклов, входящих в состав глобулярных структур, в то время как экзоэффект 2 может быть связан с разложением тетразольных циклов, находящихся в линейных участках полимерной цепи. Подтверждением этого предположения могут служить результаты, полученные авторами [18] при изучении термоллиза, имеющего заведомо линейную структуру поли-5-винилтетразолата натрия, термическое разложение которого протекает одностадийно с максимумом экзоэффекта при температуре 418,8 °C.

По данным сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) образца 1, образующийся в результате термического разложения Cu-ПВТ порошок черно-коричневого цвета имеет размер частиц около 150 мк, представляет собой полимерную рентгеноаморфную матрицу с инкорпорированными наночастицами меди. На рентгенограмме этого продукта (рис. 1) в диапазоне $2\theta = 5-80^\circ$ наблюдаются брэгговские отражения (111), (200) и (220) металлической меди (PDF # 4–836). По уширению рефлексов на рентгенограмме можно заключить, что средний размер кристаллов меди составляет около 30 нм. Других кристаллических фаз не обнаружено.

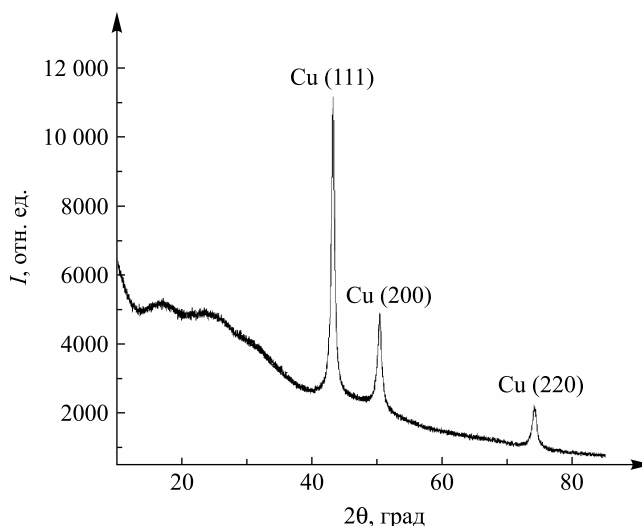


Рис. 1. Рентгенограмма порошка, полученного термолизом образца 1 (излучение CuK_α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

Fig. 1. XRD pattern of a powder, obtained by thermolysis of the first sample (CuK_α radiation, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)

На рис. 2 показано СЭМ-изображение отдельной частицы порошка продукта термолиза образца 1. Как видно, продукт термолиза представляет собой полимерную матрицу с осажденными на ее поверхности наночастицами металлической меди. При этом средний размер частиц меди не превышает 100 нм, что соответствует размерному диапазону для наночастиц. Следует отметить, что эти размеры несколько выше по сравнению с результатами, полученными методом рентгенофазового анализа (~30 нм). Поскольку изображенные на СЭМ-фотографии частицы довольно однородны, такие различия в размерах, полученных разными методами, нельзя объяснить агломерацией наночастиц. В связи с этим мы полагаем, что образующиеся в результате термолиза Cu-ПВТ наночастицы меди представляют собой поликристаллы размером ~100 нм, состоящие из нанокристаллов меди (~30 нм).

Полимерная матрица продукта термолиза Cu-ПВТ изучена методом ИК-спектроскопии. Область непрерывного поглощения $3000-3600 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре соответствует деформационным колебаниям N—H-связей. Слабые полосы поглощения в диапазоне длин волн $2800-3000 \text{ см}^{-1}$, вероятно, могут быть обусловлены наличием в продукте деформационных колебаний C—H-связей. Непрерывное поглоще-

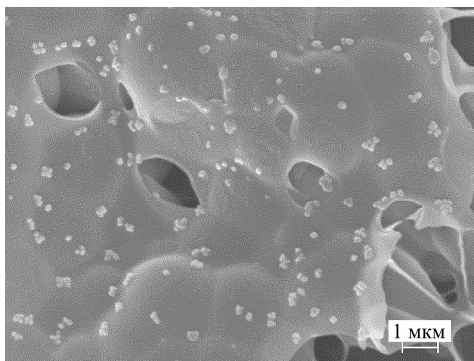
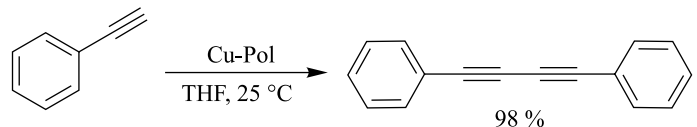


Рис. 2. СЭМ-изображение продукта термолиза образца 1 Cu-ПВТ

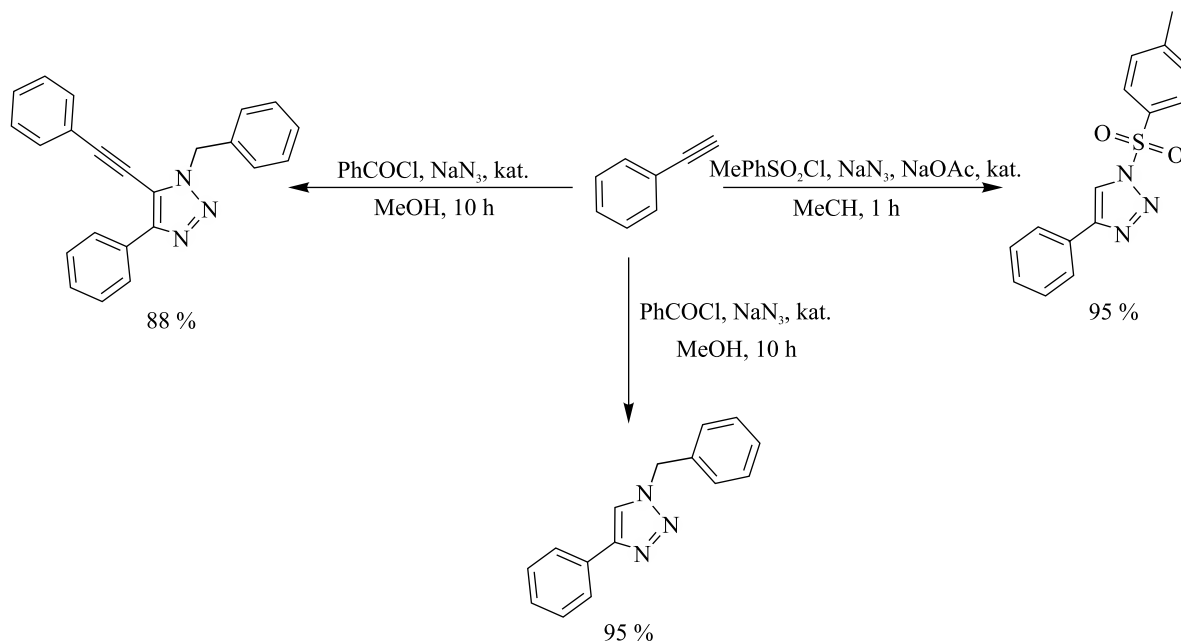
Fig. 2. SEM image of a powder, obtained by thermolysis of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate (sample 1)

ние в области $1000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям C—H ($1378, 1405\text{ см}^{-1}$) и N—H (1536 см^{-1}) связей соответственно. Слабые полосы с максимумами при $2033; 2130$ и 2185 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям нитрильной группы $\text{C}\equiv\text{N}$ или к сопряженным иминовым $\text{C}=\text{N}$ -группам.

В результате изучения каталитической активности продукта термоллиза Cu-ПВТ обнаружено, что он является эффективным катализатором реакции кросс-сочетания фенилацетилена [19; 20]:



а также катализатором клик-синтеза труднодоступных 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов [21]:



Заключение

Разработан метод получения медной соли поли-5-винилтетразола (Cu-ПВТ) с содержанием меди, близким к теоретически возможному. Установлено, что вторичная структура Cu-ПВТ существенно зависит от концентраций растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, применяемых для проведения синтеза. При использовании растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией ниже $0,3$ моль/л получаемая полимерная соль формируется преимущественно в виде линейных структур с образованием поперечных ионных сшивок, в то время как применение более концентрированных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($0,6$ моль/л и выше) приводит к формированию глобулярных структур за счет реализации в последних внутримолекулярных сшивок ионом металла и различного рода координационных взаимодействий. Методом ДСК установлено: характер и энергетические параметры термического разложения Cu-ПВТ существенно зависят от условий его получения. Обнаружено, что продукт термического разложения Cu-ПВТ представляет собой полимерную рентгеноаморфную матрицу с инкорпорированными наночастицами меди и проявляет высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания фенилацетилена и клик-синтеза труднодоступных 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов.

Библиографические ссылки

1. Polymers of substituted tetrazoles : pat. 3004959A USA / W. G. Finnegan [et al.]. № 732,780 ; declar. 29.04.1958 ; publ. 30.09.1959.
2. Polymers and copolymers of 5-vinyltetrazole : pat. 3096312A USA / R. A. Henry. № 52,310 ; declar. 26.08.1960 ; publ. 02.07.1963.
3. Островский В. А., Колдобский Г. И. Энергоемкие тетразолы // Рос. хим. журн. 1997. Т. XLI, вып. 1, № 2. С. 84–98.
4. Кижняев В. Н., Вережагин Л. И. Винилтетразолы. Синтез и свойства // Успехи химии. 2003. Т. 72, вып. 2. С. 159–182.

5. Кижняев В. Н., Покатилов Ф. А., Верещагин Л. И. Карбоцепные полимеры с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2008. Т. 50, № 7. С. 1296–1321.
6. Гапоник П. Н. Синтез и свойства N-замещенных тетразолов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. / под ред. В. В. Свиридова. Минск : БГУ, 1998. С. 185–214.
7. Ивашкевич О. А. Особенности термического разложения и горения производных тетразола // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. / под ред. В. В. Свиридова. Минск : БГУ, 1998. С. 215–236.
8. Алешиунин П. А., Дмитриева У. Н., Островский В. А. Винилтетразолы II. Синтез 1(2)-винил-5-R-тетразолов // Журн. орг. химии. 2011. Т. 47, № 12. С. 1846–1852.
9. Алешиунин П. А., Островский В. А. Синтез новых серосодержащих винильных мономеров – производных меркаптотетразолов // Журн. орг. химии. 2012. Т. 48, № 6. С. 879–880.
10. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. Квантовохимическое и спектроскопическое исследование N-замещенных тетразолов // Избранные научные труды Белорусского государственного университета : в 7 т. / отв. ред. В. В. Свиридов. Минск : БГУ, 2001. Т. 5 : Химия. С. 353–381.
11. Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н., Матулис Вад. Э. и др. Квантовохимическое исследование относительной устойчивости изомеров N-замещенных тетразолов // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 2. С. 296–303.
12. Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н., Матулис Вад. Э. и др. Квантовохимическое исследование электронного и пространственного строения винилтетразолов I. 2-замещенные 5-винилтетразолы // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 1. С. 146–152.
13. Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н., Матулис Вад. Э. и др. Квантово-химическое исследование электронного и пространственного строения 1-винилтетразолов // Химия гетероцикл. соед. 2005. № 4. С. 537–548.
14. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства // Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География. 2013. № 1. С. 3–29.
15. Зураев А. В., Григорьева И. М. Определение степени тетразолирования поли-5-винилтетразола // Аналитика РБ – 2017 : материалы V Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием (Минск, 19–20 мая 2017 г.). Минск, 2017. С. 115.
16. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М. ; Л. : Химия, 1965.
17. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Karavai V. P., et al. Polymers and copolymers based on vinyl tetrazoles, 1. Synthesis of poly(5-vinyltetrazole) by polymer-analogous conversion of polyacrylonitrile // Makromol. Materials eng. 1994. Vol. 219, issue 1. P. 77–88. DOI: 10.1002/apmc.1994.052190107.
18. Ивашкевич О. А., Левчик С. В., Гапоник П. Н. и др. Термическое разложение натриевой соли поли-5-винилтетразола // Докл. АН Беларуси. 1994. Т. 38, № 2. С. 59–62.
19. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Ivashkevich L. S., et al. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of 1,4-diphenylbutadiyne-1,3 // ZAAS. 2017. Vol. 643, issue 19. P. 1215–1219. DOI: 10.1002/zaas.201700213.
20. Zuraev A., Grigoriev Y., Grigorieva I., et al. Synthesis and thermolysis of some salts of poly-5-vinyltetrazole // Physico-chemical Methods in Coordination Chemistry : XXVII Int. Chugaev conf. coord. chem. (Nizhny Novgorod, 2–6 Oct., 2017). Nizhny Novgorod, 2017. P. 178.
21. Зураев А. В., Григорьев Ю. В. Каталитическая активность медно-полимерного нанокомпозита в синтезе 1,4- и 1,4,5-замещенных 1H-1,2,3-триазолов // XX Молодежная школа-конференция по органической химии : тез. докл. (Казань, 18–21 сент. 2017 г.). Казань, 2017. С. 138.

References

1. Polymers of substituted tetrazoles : pat. 3004959A USA. W. G. Finnegan, et al. No. 732,780 ; declar. 29.04.1958 ; publ. 30.09.1959.
2. Polymers and copolymers of 5-vinyltetrazole : pat. 3096312A USA. R. A. Henry. No. 52,310 ; declar. 26.08.1960 ; publ. 02.07.1963.
3. Ostrovskii V. A., Koldobsky G. I. [Highenergetic tetrazoles]. *Russ. khim. zh.* 1997. Vol. XLI, issue 1, No. 2. P. 84–98 (in Russ.).
4. Kizhnyaev V. N., Vereshchagin L. I. [Vinyltetrazoles. Synthesis and properties]. *Usp. khim.* [Russ. Chem. Rev.]. 2003. Vol. 72, issue 2. P. 159–182 (in Russ.).
5. Kizhnyaev V. N., Pokatilov F. A., Vereshchagin L. I. [Carbon-chain polymers with oxodiazole, triazole and tetrazole cycles]. *Vysokomol. soedin. Ser. A*. 2008. Vol. 50, No. 7. P. 1296–1321 (in Russ.).
6. Gaponik P. N. [Synthesis and properties of N-substituted tetrazoles]. In: *Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii* : collect. articles. Minsk : BSU, 1998. P. 185–214 (in Russ.).
7. Ivashkevich O. A. [Peculiarities of thermal decomposition and burning of tetrazol derivatives]. *Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii* : collect. articles. Minsk : BSU, 1998. P. 215–236 (in Russ.).
8. Aleshunin P. A., Dmitrieva U. N., Ostrovskii V. A. [Vinyltetrazoles II. Synthesis of 5-substituted 1(2)-vinyltetrazoles]. *Zh. org. khim.* [Russ. J. Org. Chem.]. 2011. Vol. 47, No. 12. P. 1846–1852 (in Russ.).
9. Aleshunin P. A., Ostrovskii V. A. [Synthesis of new sulfur-containing vinyl monomers derived from tetrazole-5-thiols]. *Zh. org. khim.* [Russ. J. Org. Chem.]. 2012. Vol. 48, No. 6. P. 879–880 (in Russ.).
10. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. [Quantum-chemical and spectroscopic study of N-substituted tetrazoles]. In: *Izbrannye nauchnye trudy Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta* : in 7 vol. Minsk : BSU, 2001. Vol. 5 : Khimiya. P. 353–381 (in Russ.).
11. Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Matulis Vad. E., et al. [Quantum-chemical study of the relative stability of N-substituted tetrazole isomers]. *Zh. obshchei khim.* [Russ. J. Gen. Chem.]. 2003. Vol. 73, No. 2. P. 296–303 (in Russ.).
12. Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Matulis Vad. E., et al. [Quantum-chemical study of electronic and steric structure of vinyltetrazoles I. 2-substituted 5-vinyltetrazoles]. *Zh. obshchei khim.* [Russ. J. Gen. Chem.]. 2004. Vol. 74, No. 1. P. 146–152 (in Russ.).
13. Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Matulis Vad. E., et al. [Quantum-chemical study of the electronic and spatial structure of 1-vinyltetrazoles]. *Khim. geterocikl. soedin.* 2005. No. 4. P. 537–548 (in Russ.).

14. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. Tetrazole-containing polymers: synthesis and properties. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khim. Biol. Geogr.* 2013. No. 1. P. 3–29 (in Russ.).
15. Zuraev A. V., Grigorieva I. M. [Determination of the degree of tetrazolization of poly-5-vinyltetrazole]. *Analitika RB – 2017 : materialy V Resp. konf. po anal. khim. s mezhdunar. uchastiem* (Minsk, 19–20 May, 2017). Minsk, 2017. P. 115 (in Russ.).
16. Charlot G. [Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds]. Moscow ; Leningrad : Khimiya, 1965 (in Russ.).
17. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Karavai V. P., et al. Polymers and copolymers based on vinyl tetrazoles, 1. Synthesis of poly(5-vinyltetrazole) by polymer-analogous conversion of polyacrylonitrile. *Makromol. Materials eng.* 1994. Vol. 219, issue 1. P. 77–88. DOI: 10.1002/apmc.1994.052190107.
18. Ivashkevich O. A., Levchik S. V., Gaponik P. N., et al. [Thermal decomposition of the sodium salt of poly-5-vinyltetrazole]. *Dokl. Akad. Nauk Belarusi.* 1994. Vol. 38, No. 2. P. 59–62 (in Russ.).
19. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Ivashkevich L. S., et al. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of 1,4-diphenylbutadiyne-1,3. *ZAAC.* 2017. Vol. 643, issue 19. P. 1215–1219. DOI: 10.1002/zaac.201700213.
20. Zuraev A., Grigoriev Y., Grigorieva I., et al. Synthesis and thermolysis of some salts of poly-5-vinyltetrazole. *Physicochemical Methods in Coordination Chemistry : XXVII Int. Chugaev conf. coord. chem.* (Nizhny Novgorod, 2–6 Oct., 2017). Nizhny Novgorod, 2017. P. 178.
21. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V. [Catalytic activity of copper-polymeric nanocomposite in synthesis 1,4- and 1,4,5-substituted 1H-1,2,3-triazoles]. *XX Molodezhnaya shkola-konferentsiya po organicheskoi khimii : abstracts* (Kazan, 18–21 Sept., 2017). Kazan, 2017. P. 138 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 20.11.2017.
Received by editorial board 20.11.2017.

УДК 541.64:536.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ И 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

Л. Б. ЯКИМЦОВА¹⁾, Д. В. КИЕВИЦКАЯ¹⁾

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

С помощью метода радикальной полимеризации в водном растворе впервые синтезированы сополимеры метакрилата натрия и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с различным содержанием мономерных звеньев. Состав сополимеров оценивали с помощью инфракрасной спектроскопии. Методами Файнмана – Росса и Келена – Тюдоса определены константы сополимеризации, установлено статистическое распределение звеньев и обеднение сополимера звеньями метакрилата натрия.

Ключевые слова: радикальная сополимеризация; метакрилат натрия; 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат натрия; константы сополимеризации; методы Файнмана – Росса и Келена – Тюдоса.

DETERMINATION OF COPOLYMERIZATION CONSTANTS OF SODIUM METHACRYLATE AND SODIUM 2-ACRYLAMIDO-2- METHYLPROPANESULFONATE

L. B. YAKIMTSOVA^a, D. V. KIEVITSKAYA^a

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

Corresponding author: L. B. Yakimtsova (yakimtsova@bsu.by)

Copolymers of sodium methacrylate and sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate with different content of monomeric units were synthesized by radical polymerization in aqueous solution for the first time. The composition of the copolymers was evaluated by infrared spectroscopy. The Finemann – Ross and Kelen – Tüdös methods have been used to determine the copolymerization constants, the statistical distribution of units and reduction of the copolymer with sodium methacrylate units were established.

Key words: radical copolymerization; sodium methacrylate; sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate; copolymerization constants; Finemann – Ross and Kelen – Tüdös methods.

Образец цитирования:

Якимцова Л. Б., Киевицкая Д. В. Определение констант сополимеризации метакрилата натрия и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 76–82.

For citation:

Yakimtsova L. B., Kievitskaya D. V. Determination of copolymerization constants of sodium methacrylate and sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 76–82 (in Russ.).

Авторы:

Людмила Борисовна Якимцова – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета.

Дарья Владимировна Киевицкая – студентка химического факультета. Научный руководитель – Л. Б. Якимцова.

Authors:

Liudmila B. Yakimtsova, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of high-molecular compounds, faculty of chemistry.

yakimtsova@bsu.by

Darya V. Kievitskaya, student at the faculty of chemistry.

daryakievitskaya@gmail.com

Введение

Водорастворимые сополимеры (СП) акрилата натрия (ANa) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (АМПСNa) являются эффективными антистатическими агентами, флокулянтами, стабилизаторами дисперсных систем, они перспективны для различных отраслей промышленности [1]. Как было установлено ранее [2], водные растворы СП ANa и АМПСNa в присутствии триацетата хрома под действием повышенной температуры способны образовывать полиэлектролитные гидрогели, что обуславливает возможность их использования в нефтедобывающей промышленности, в частности в технологиях ограничения водопритоков в нефтяных пластах.

Сополимеризация АМПСNa с ANa в водных растворах приводит к значительному обогащению СП звеньями ANa [3], что нежелательно, поскольку сшивание сополимеров в результате взаимодействия катионов Cr(III) с карбоксилатными группами происходит именно за счет звеньев ANa [4]. Высокое содержание звеньев ANa способствует увеличению густоты сшивки и снижению степени набухания полиэлектролитных гидрогелей.

Решить проблему обогащения СП акрилатными звеньями пытались проведением сополимеризации ANa и АМПСNa в твердой фазе. Твердофазная сополимеризация протекала в азеотропном режиме, при котором соотношение звеньев в СП такое же, как в мономерной смеси, однако этот способ не позволял достигнуть глубоких степеней конверсии мономеров [5]. В то же время известно [6], что совместная полимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (АМПС) с метакриловой кислотой (МАК) приводит к получению сополимера, обедненного звеньями метакриловой кислоты. Для увеличения длины цепей СП и снижения концентрации карбоксилатных групп сополимеризацию проводили в концентрированном водном растворе, а вместо ANa использовали натриевую соль метакриловой кислоты (MANa). Данные о синтезе СП MANa с АМПСNa и константах сополимеризации этих мономеров в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – синтезировать сополимеры MANa и АМПСNa свободнорадикальной полимеризацией в концентрированном водном растворе и определить константы сополимеризации методами Файнмана – Росса и Келена – Тьюдоша.

Материалы и методы исследований

В работе использовали АМПС с содержанием основного вещества 98 % (производство *Alfa Aesar*, *A Johnson Matthey Company*, США) с температурой плавления 185 °С без предварительной очистки. Для синтеза полиметакрилата натрия (ПМАНa), СП MANa и АМПСNa применяли перегнанную при пониженном давлении МАК плотностью 1,015 г/см³ в соответствии с ТУ 6-02-59-89 ЗАО «Вектон», представляющую собой бесцветную жидкость с резким запахом с $T_{пл} = 16$ °С и $T_{кип} = 162–163$ °С. Для нейтрализации кислот использовали гидроксид натрия марки «ч. д. а.» по ГОСТ 4328–77 без дополнительной очистки. Воду применяли дистиллированную, остальные реагенты – марки «х. ч.». Инициатором полимеризации служила окислительно-восстановительная система, состоящая из персульфата аммония (NH₄)₂S₂O₈ (ПСА) и сульфита натрия Na₂SO₃ (СН). ПСА очищали перекристаллизацией из водного раствора при $T = 40–45$ °С и сушили при комнатной температуре под вакуумом. Сульфит натрия, производимый ОАО «Гомельский химический завод», использовали без дополнительной очистки.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и охлаждаемую в водяной бане со льдом, помещали 0,1 моля одной из мономерных кислот или их смеси и растворяли в определенном объеме дистиллированной воды. Отдельно растворяли в воде 0,1 моля NaOH и медленно при охлаждении и перемешивании приливали раствор щелочи в колбу до получения водородного показателя реакционной смеси pH 7. По окончании нейтрализации в раствор мономеров вводили предварительно смешанные 10 % растворы ПСА и СН и поднимали температуру водяной бани до 60–65 °С. Состав СП для расчета констант сополимеризации определяли на образцах, полученных при малой конверсии мономеров (5–7 %). Для этого, как только СП начинал образовываться в течение первых 5 мин по достижении необходимой температуры, 5 мл реакционного раствора осаждали в ацетон, очищали переосаждением и сушили при температуре 50 °С до постоянной массы. Оставшуюся реакционную смесь продолжали нагревать в течение 4 ч, затем раствор полимера оставляли охлаждаться до следующего утра. Выход полимера составлял 97–99 %, концентрация полимера в воде была равна 40 %. По завершении синтеза полимер также очищали двойным переосаждением из водного раствора в ацетон и сушили в шкафу при 50 °С.

Состав СП определяли методом ИК-спектроскопии [7] с помощью спектрометра Bruker Alpha с приставкой Platinum-ATR (Германия). Предварительно на основе спектров смесей эталонных образцов

гомополимеров MANa и АМПСNa, взятых в определенном мольном соотношении, была построена калибровочная зависимость отношения оптических плотностей полос пропускания 1544 и 1041 см⁻¹ (D_{1544}/D_{1041}) от мольной доли гомополимера MANa. Затем по значениям D_{1544}/D_{1041} для сополимера по калибровочной зависимости определяли мольную долю звеньев MANa в СП.

Константы сополимеризации (или относительные активности мономеров) оценивали по методу Файнмана – Росса [8]:

$$\left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) \frac{f_1}{f_2} = r_2 - r_1 \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1}, \quad (1)$$

где F_1 и F_2 – мольные доли звеньев MANa и АМПСNa в СП; f_1 и f_2 – мольные доли мономеров MANa и АМПСNa в исходной мономерной смеси; r_1 – константа сополимеризации MANa; r_2 – константа сополимеризации АМПСNa. Уравнение состава СП в соответствии с этим методом приобретает вид формулы (1).

Константы сополимеризации были определены также по методу Келена – Тьюдоша [9], основанному на линеаризации уравнения состава сополимера с учетом степени разброса экспериментальных данных с помощью фактора α [9]:

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi), \quad (2)$$

где

$$\eta = \frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right) \left\{ \left(\frac{[m_1]}{[m_2]}\right) - 1 \right\}}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} : \left(\alpha + \frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \right), \quad (3)$$

$$\xi = \frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} : \left(\alpha + \frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \right), \quad (4)$$

$$\alpha = \sqrt{\left[\frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \right]_{\min} \left[\frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \right]_{\max}}, \quad (5)$$

где в уравнениях (3) – (5) $[M_1]$ и $[M_2]$ – мольные доли f мономеров M_1 и M_2 в мономерной смеси; $[m_1]$ и $[m_2]$ – мольные доли звеньев M_1 и M_2 в СП; min и max – экстремальные значения отношений величин из ряда опытных данных.

По уравнениям (3), (4), (5) рассчитывали величины η , ξ , α и согласно уравнению (2) строили график зависимости η от ξ . Для определения r_1 находили по графику соответствующее значение ординаты при $\xi = 1$. Константу r_2 определяли по значению ординаты при $\xi = 0$.

Результаты исследований и их обсуждение

Синтез СП MANa и АМПСNa осуществляли в условиях, аналогичных приводимым в работах [1; 3], при соотношении мономеров 1 : 4, 3 : 7, 1 : 1, 7 : 3. На рис. 1 представлена структурная формула образующегося СП.

Количество реагентов, используемых при получении СП с разным мольным соотношением звеньев MANa и АМПСNa, а также их гомополимеров, приведено в табл. 1.

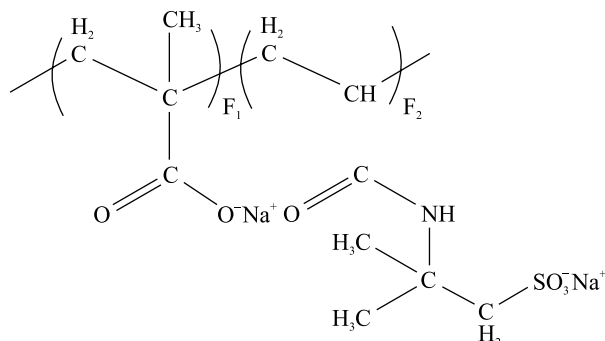


Рис. 1. Структурная формула сополимера MANa и АМПСNa
Fig. 1. Structural formula of the copolymer of sodium methacrylate (MANa) and sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate (AMPSNa)

Таблица 1

Условия синтеза гомо- и сополимеров MANa и АМПСNa

Table 1

Conditions for the synthesis of homo- and copolymers of MANa and AMPSNa

f_1	МАК, г/(моль)	АМПС, г/(моль)	NaOH, г/(моль)	ПСА, г/(моль/л)	СН, г/(моль/л)	Вода, г
0	0	20,7/(0,1)	4,0/(0,1)	0,035 5/ (5,0 · 10 ⁻³)	0,0100/ (2,0 · 10 ⁻³)	29,1
0,2	1,72/(0,02)	16,56/(0,08)	4,0/(0,1)	0,035 5/ (5,1 · 10 ⁻³)	0,0100/ (2,1 · 10 ⁻³)	28,9
0,3	2,58/(0,03)	14,49/(0,07)	4,0/(0,1)	0,035 5/ (5,4 · 10 ⁻³)	0,0100/ (2,2 · 10 ⁻³)	27,1
0,5	4,30/(0,05)	10,35/(0,05)	4,0/(0,1)	0,035 5/ (8,1 · 10 ⁻³)	0,0100/ (3,3 · 10 ⁻³)	17,5
0,7	6,02/(0,07)	6,21/(0,03)	4,0/(0,1)	0,035 5/ (7,2 · 10 ⁻³)	0,0100/ (2,9 · 10 ⁻³)	19,9
1,0	8,6/(0,1)	0	4,0/(0,1)	0,035 5/ (9,6 · 10 ⁻³)	0,0100/ (3,85 · 10 ⁻³)	14,4

Фрагменты инфракрасных спектров гомополимеров АМПСNa, MANa, а также их сополимеров, полученных при соотношении MANa и АМПСNa 3 : 7 и 1 : 1, приведены на рис. 2.

В спектре гомополимера MANa (см. рис. 2) полоса пропускания с максимумом в области 1544 см⁻¹ доминирующая, она характерна для асимметричных валентных колебаний группы COO⁻ [10]. Для спектра гомополимера АМПСNa характеристической полосой пропускания является полоса в области 1041 см⁻¹, которая соответствует симметричным валентным колебаниям сульфонатных групп O=S=O [11]. Сигналы C—N и C—NH деформационных колебаний аминогрупп в гомополимере АМПСNa и его СП проявляются при 1542 см⁻¹ и в случае сополимеров совпадают с полосой пропускания звеньев MANa 1544 см⁻¹ (см. рис. 2). Однако совпадение полос не искажает результатов определения состава СП, поскольку оно имеет место и при построении калибровочной зависимости по смесям эталонных образцов гомополимеров, взятых в фиксированном мольном соотношении. Сигналы O=S=O асимметричных валентных колебаний проявляются в области 1182 см⁻¹. Полоса пропускания при 1651 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям карбонильной группы первичного амида.

Спектры СП включают сигналы, которые содержатся в спектрах обоих гомополимеров. По мере изменения состава меняется соотношение D_{1544}/D_{1041} . Оно увеличивается с возрастанием мольной доли звеньев MANa в СП. По величинам D_{1544}/D_{1041} ИК-спектров сополимеров были определены их составы при 5–7 % конверсии мономеров в зависимости от состава мономерной смеси. Содержание звеньев метакрилата натрия в сополимерах с высоким выходом (97–99 %) было меньше такового при 5–7 % конверсии мономеров в среднем на 12 %. Результаты оценки состава СП с разной степенью завершенности реакции полимеризации были опубликованы ранее в работе [12].

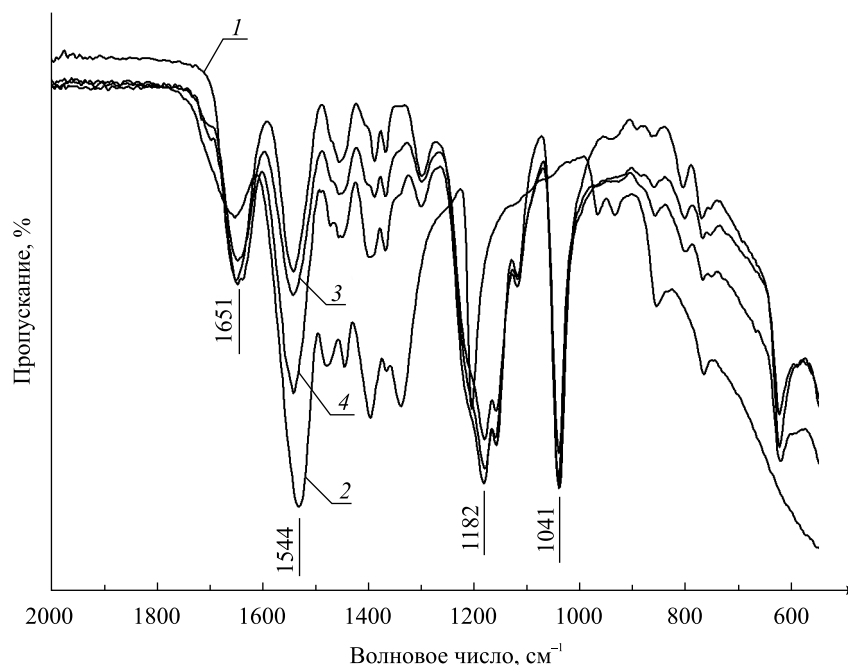


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров гомополимеров АМПСNa (1), MANa (2) и сополимеров, полученных при соотношении MANa и АМПСNa 3 : 7 (3) и 1 : 1 (4)

Fig. 2. Fragments of IR spectra for homopolymers of AMPSNa (1), MANa (2) and copolymers, obtained with the ratio of MANa and AMPSNa 3 : 7 (3) and 1 : 1 (4)

В соответствии с методом Файнмана – Росса константы сополимеризации MANa и АМПСNa определяли построением прямолинейной зависимости $\left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) \frac{f_1}{f_2}$ от $\left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1}$. Мольные доли звеньев MANa и АМПСNa в СП (F_1 и F_2) и в исходной смеси мономеров (f_1 и f_2) для построения этой зависимости, а также константы сополимеризации представлены в табл. 2. Данные табл. 2 показывают, что сополимеризация АМПСNa с натриевой солью метакриловой кислоты, в отличие от ANa [1; 3], протекает с небольшим обеднением СП звеньями MANa, что согласуется с работой [6]. Угловой коэффициент прямой дает константу сополимеризации MANa r_1 , а отрезок, отсекаемый по оси ординат – АМПСNa r_2 (рис. 3, а).

Таблица 2

Соотношения мольных долей звеньев MANa и АМПСNa в СП от мольных долей мономеров в исходной смеси для определения констант сополимеризации по методу Файнмана – Росса

Table 2

The ratio of the mole part of the units MANa and AMPSNa in the copolymer as a function of the mole part of the monomers in the initial mixture for determining the copolymerization constants using the Finemann – Ross method

f_1	f_2	F_1	F_2	$(f_1/f_2)^2 \cdot (F_2/F_1)$	$(F_2/F_1 - 1) \cdot (f_1/f_2)$	r_1	r_2
0,2	0,8	0,20	0,80	0,25	0,75	$0,50 \pm 0,05$	$0,87 \pm 0,09$
0,3	0,7	0,27	0,73	0,50	0,73	То же	То же
0,5	0,5	0,47	0,53	1,15	0,15	»	»
0,7	0,3	0,61	0,39	3,48	-0,84	»	»

Исходные данные о составе СП, константах сополимеризации, а также рассчитанные величины для их нахождения по методу Келена – Тьюдоша представлены в табл. 3. По этому методу для установления констант сополимеризации из данных по составу СП рассчитывали значения величин η_i и ξ_i по формулам (3)–(5) и строили график зависимости η от ξ , показанный на рис. 3, б. По графику определяли

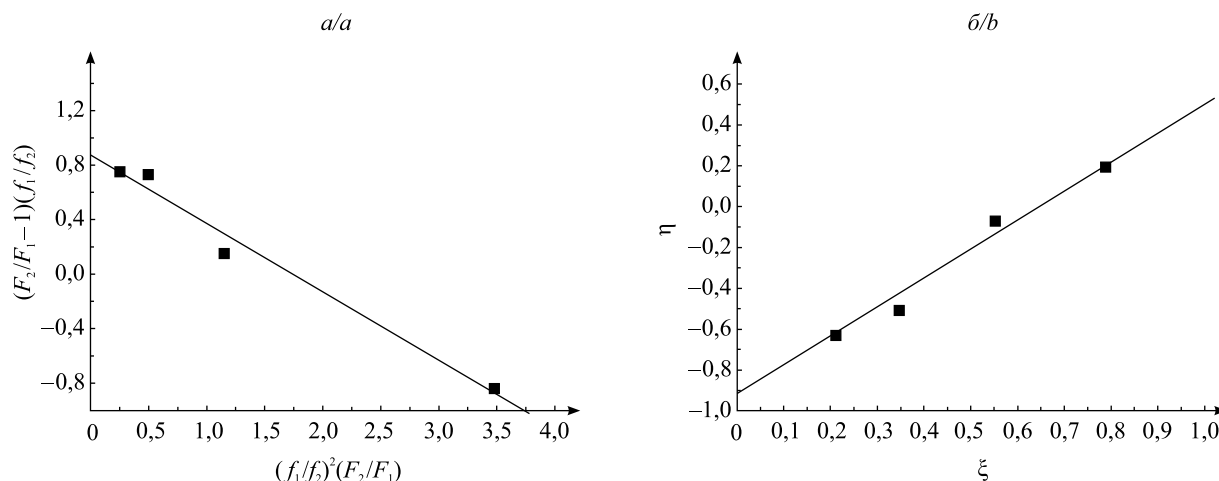


Рис. 3. Определение констант сополимеризации MANa и АМПСNa методами Файнмана – Росса (а) и Келена – Тюдоса (б)

Fig. 3. Determination of the copolymerization constant MANa and AMPSNa using Finemann – Ross (a) and Kelen – Tüdös (b) methods

константу сополимеризации MANa r_1 нахождением соответствующего значения ординаты при $\xi = 1$, а константу сополимеризации АМПСNa r_2 – по значению ординаты при $\xi = 0$.

Таблица 3

Соотношения мольных долей звеньев MANa и АМПСNa в СП от мольных долей мономеров в исходной смеси для определения констант сополимеризации по методу Келена – Тюдоса

Table 3

The ratio of the mole part of the units MANa and AMPSNa in the copolymer as a function of the mole part of the monomers in the initial mixture for determining the copolymerization constants using the Kelen – Tüdös method

$[M_1]$	$[M_2]$	$[m_1]$	$[m_2]$	ξ	η	α	r_1	r_2
0,2	0,8	0,20	0,80	0,21	-0,63	0,93	$0,53 \pm 0,24$	$0,91 \pm 0,08$
0,3	0,7	0,27	0,73	0,35	-0,51	То же	То же	То же
0,5	0,5	0,47	0,53	0,55	-0,07	»	»	»
0,7	0,3	0,61	0,39	0,79	0,19	»	»	»

Константы сополимеризации, рассчитанные разными методами, близки по значениям, а их произведение меньше единицы, что свидетельствует о статистическом распределении звеньев в цепи. Константа сополимеризации MANa r_1 , рассчитанная по двум указанным методам (0,50 и 0,53), ниже константы АМПСNa r_2 (0,87 и 0,91), т. е. синтезированный сополимер обеднен звеньями MANa.

Заключение

Таким образом, методами Файнмана – Росса и Келена – Тюдоса определены константы радикальной сополимеризации в водном растворе метакрилата натрия и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия. Величины констант свидетельствуют об обеднении сополимера метакрилатными звеньями и их статистическом распределении в цепи макромолекулы.

Библиографические ссылки

1. Куренков А. В. Радикальная сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия в растворах : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06. Казань, 2011.
2. Якимцова Л. Б., Сакович О. К. Гелеобразование композиций гомо- и сополимеров акрилата натрия и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия // Проблемы и перспективы развития химии, нефтехимии и нефтепереработки : материалы Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 50-летию Нижнекам. технол. ин-та (Нижнекамск, 25 апр. 2014 г.) : в 2 т. Нижнекамск, 2014. Т. 1. С. 320–323.

3. Куренков В. Ф., Куренков А. В., Лобанов Ф. И. Сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия в концентрированных водных растворах // *Высокомогл. соед. Сер. Б.* 2009. Т. 51, № 8. С. 1554–1558.
4. Шахно О. В., Гринюк Е. В., Круль Л. П. Состав макромолекулярных металлокомплексов в полиэлектролитных гидрогелях на основе функционализированных полиакриламидов, сшитых ацетатом хрома(III) // *Докл. НАН Беларуси.* 2013. Т. 57, № 3. С. 63–69.
5. Якимцова Л. Б., Шейпак Т. М. Твердофазная сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и акрилата натрия // *Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География.* 2016. № 3. С. 29–35.
6. Rivas B., Martinez E., Pereira E., Geckeler K. Synthesis, characterization and polychelatogenic properties of poly[(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid)-co-(methacrylic acid)] // *Polymer International.* 2001. Vol. 50. P. 456–462. DOI: 10.1002/pi.657.
7. Данилович Т. Г., Якимцова Л. Б., Гринюк Е. В. и др. Влияние способа полимеризации на состав сополимеров акрилата натрия и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия // *Полимерные композиты и трибология : материалы Междунар. науч.-техн. конф. (Гомель, 23–26 июня 2015 г.).* Гомель, 2015. С. 161.
8. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учеб. для вузов. М. : ИЦ «Академия», 2003.
9. Дерябина Г. И. Соплимеризация : учеб. пособие. Самара : ИЦ «Самарский университет», 2013.
10. Grabowska B., Holtzer M. Structural examination of the cross-linking reaction mechanism of polyacrylate binding agents // *Archives of Metallurgy and Materials.* 2009. Vol. 54, № 2. P. 427–437.
11. Valle H., Sanchez J., Rivas B. L. Poly(N-vinylpyrrolidone-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate sodium) : synthesis, characterization, and its potential application for the removal of metal ions from aqueous solution // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. Vol. 132, № 2. P. 41272. DOI: 10.1002/APP.41272.
12. Якимцова Л. Б., Гринюк Е. В., Шейпак Т. М. и др. Соплимеризация метакрилата натрия и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия // *Перспективы развития и современные проблемы образования, науки и производства : материалы Всерос. науч.-практ. конф., посвящ. 50-летию г. Нижнекамска (Нижнекамск, 20 мая 2016 г.) : в 2 т.* Нижнекамск, 2016. Т. 1. С. 51–54.

References

1. Kurenkov A. V. Radical copolymerization of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate with sodium acrylate in solutions : autoabstract of diss. of the cand. of chem. sci. : 02.00.06. Kazan, 2011 (in Russ.).
2. Yakimtsova L. B., Sakovich O. K. Gelling compositions of homo- and copolymers of sodium acrylate and sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate. *Problemy i perspektivy razvitiya himii, neftehimii i neftepererabotki : materialy Mezhdunar. nauchn.-prakt. konf., posvyashch. 50-letiyu Nizhnekamskogo tekhnol. inst. (Nizhnekamsk, 25 April, 2014) : in 2 vol.* Nizhnekamsk, 2014. Vol. 1. P. 320–323 (in Russ.).
3. Kurenkov V. F., Kurenkov A. V., Lobanov F. I. Copolymerization of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate with sodium acrylate in concentrated aqueous solutions. *Vysokomol. soedin. Ser. B.* 2009. Vol. 51, No. 8. P. 1554–1558 (in Russ.).
4. Shakhno O. V., Grinyuk E. V., Krul L. P. The composition of macromolecular metal complexes in polyelectrolyte hydrogels based on functionalized polyacrylamides crosslinked with chromium(III) acetate. *Dokl. Nats. Akad. Nauk Belarusi.* 2013. Vol. 57, No. 3. P. 63–69 (in Russ.).
5. Yakimtsova L. B., Shaipak T. M. Solid-phase copolymerization of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate and sodium acrylate. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khimiya. Biol. Geogr.* 2016. No. 3. P. 29–35 (in Russ.).
6. Rivas B., Martinez E., Pereira E., Geckeler K. Synthesis, characterization and polychelatogenic properties of poly[(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid)-co-(methacrylic acid)]. *Polym. Int.* 2001. Vol. 50. P. 456–462. DOI: 10.1002/pi.657.
7. Danilovich T. G., Yakimtsova L. B., Grinyuk E. V., et al. Influence of polymerization method on composition of sodium acrylate and sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate copolymers. *Polimernye kompozity i tribologiya : materialy Mezhdunar. nauchn.-tekhn. konf. (Gomel, 23–26 June, 2015).* Gomel, 2015. P. 161 (in Russ.).
8. Semchikov Yu. D. High-molecular compounds. Moscow : Publ. center «Academia», 2003 (in Russ.).
9. Deryabina G. I. Copolymerization. Samara : Publ. center «Samarskiy Universitet», 2013 (in Russ.).
10. Grabowska B., Holtzer M. Structural examination of the cross-linking reaction mechanism of polyacrylate binding agents. *Archives of Metallurgy and Materials.* 2009. Vol. 54, No. 2. P. 427–437.
11. Valle H., Sanchez J., Rivas B. L. Poly(N-vinylpyrrolidone-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate sodium) : synthesis, characterization, and its potential application for the removal of metal ions from aqueous solution. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. Vol. 132, No. 2. P. 41272. DOI: 10.1002/APP.41272.
12. Yakimtsova L. B., Grinyuk E. V., Shaipak T. M., et al. Copolymerization of sodium methacrylate and sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate. *Perspektivy razvitiya i sovremennyye problemy obrazovaniya, nauki i proizvodstva : materialy Vseross. nauchn.-prakt. konf., posvyashch. 50-letiyu g. Nizhnekamsk (Nizhnekamsk, 20 May, 2016) : in 2 vol.* Nizhnekamsk, 2016. Vol. 1. P. 51–54 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 12.06.2017.
Received by editorial board 12.06.2017.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Sn – Ag, ПРИГОДНОГО В КАЧЕСТВЕ ПРИПОЯ

О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ¹⁾, М. А. ШИКУН²⁾, Т. Н. ВОРОБЬЕВА^{1), 2)},
А. М. РАБЕНОК³⁾, А. С. ГУНИЧ³⁾, С. Г. МЕЛЬНИКОВА³⁾

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

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

³⁾ УО «Минский государственный областной лицей», ул. Серова, 18, 220000, г. Минск, Беларусь

Предложен состав электролита для осаждения легкоплавкого сплава Sn–Ag, близкого по содержанию элементов к эвтектике, отличающийся от известного сильноокислого сульфатно-тиомочевинного раствора наличием добавок гидрохинона, 1,4-бутиндиола и цитрат-ионов. Показано, что, варьируя концентрацию добавок и плотность тока, можно управлять содержанием олова в сплаве в пределах 73–96 мас. %, скоростью роста покрытий от 2,7 до 15,6 мкм/ч, суммарным выходом металлов по току в пределах 55–99 %. Определено, что покрытия состоят из мелких зерен серебра величиной менее 0,5 мкм и пластинчатых кристаллов олова размером 3–20 мкм, возрастающим при повышении доли олова в сплаве. По данным термического анализа, максимум эндотермического пика плавления на ДСК-кривых сплавов Sn–Ag с содержанием олова более 73 мас. % приходится на 223,5 °С, что близко к $T_{\text{пл}}$ эвтектики. Площадь пика растет с увеличением доли олова в сплаве. Покрытия Sn–Ag, содержащие более 93 мас. % олова, близки по составу к эвтектике и характеризуются повышенным даже по сравнению с оловом растеканием расплава припоя, что делает их перспективными для пайки.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; сплав; олово; серебро; припой; эвтектика; добавки в электролит.

Образец цитирования:

Врублевская О. Н., Шикун М. А., Воробьева Т. Н., Рабенко А. М., Гунич А. С., Мельникова С. Г. Электрохимическое осаждение сплава Sn–Ag, пригодного в качестве припоя // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 83–91.

For citation:

Vrublevskaya O. N., Shikun M. A., Vorobyova T. N., Rabenok A. M., Gunich A. S., Melnikova S. G. Electrochemical plating of Sn–Ag alloy applicable as a solder. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 83–91 (in Russ.).

Авторы:

Ольга Николаевна Врублевская – кандидат химических наук, доцент; ученый секретарь.

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

Татьяна Николаевна Воробьева – доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник¹⁾, профессор кафедры неорганической химии химического факультета²⁾.

Анна Михайловна Рабенко – учащийся.

Ангелина Сергеевна Гунич – учащийся.

Светлана Геннадиевна Мельникова – учитель. Научный руководитель – О. Н. Врублевская.

Authors:

Olga N. Vrublevskaya, PhD (chemistry), docent; scientific secretary.

vrublevskaya.olga@gmail.com

Marina A. Shikun, masters degree student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

vrublevskaya.olga@gmail.com

Tatiana N. Vorobyova, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher^a, professor at the department of inorganic chemistry^b, faculty of chemistry.

vorobyovatn@gmail.com

Anna M. Rabenok, scholar.

Angelina S. Gunich, scholar.

Svetlana G. Melnikova, teacher.

ELECTROCHEMICAL PLATING OF Sn – Ag ALLOY APPLICABLE AS A SOLDER

*O. N. VRUBLEVSKAYA^a, M. A. SHIKUN^b, T. N. VOROBYOVA^{a,b},
A. M. RABENOK^c, A. S. GUNICH^c, S. G. MELNIKOVA^c*

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

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

^c*Minsk State Regional Lyceum, 18 Serova Street, Minsk 220000, Belarus*

The additions of hydroquinone, 1,4-butanediol and citrate ions to the known strongly acidic sulfate-thiourea solution for electrochemical deposition of Sn–Ag low-melting alloy are proposed, which provide to obtain the alloys of composition near to the eutectic one. It is shown that varying the content of the additions and current density it is possible to control tin content in the alloy in the range of 73–96 wt. %, the rate of coatings deposition from 2.7 to 15.6 $\mu\text{m/h}$, the total current yield in the range of 55–99 %. It is determined that coatings consist of fine silver grains less than 0.5 μm in size and lamellar tin crystals 3–20 μm in size, increasing with the rise of tin fraction in the alloy. According to thermal analysis data the maximum of endothermic peak in DSC curves corresponding to the melting of Sn–Ag alloy with tin content over 73 wt. % is found at 223.5 $^{\circ}\text{C}$, that is close to the melting temperature of the eutectic. The area of this peak increases with tin quota in the alloy. Sn–Ag coatings containing more than 93 wt. % of tin, similar in composition to the eutectic are characterized by high spreading of the molten solder even better as compared with tin, which makes these coatings promising for soldering.

Key words: electrochemical deposition; alloy; tin; silver; solder; additions to electrolyte.

Сплавы олова широко применяют в микроэлектронике и приборостроении в качестве припоев, антифрикционных и декоративных покрытий [1]. Особый интерес представляют бессвинцовые сплавы олова в связи с высокой токсичностью свинца [1; 2]. Сплавы олова с серебром эвтектического состава востребованы для пайки при сборке изделий электронной техники, поскольку характеризуются низкой температурой плавления в сравнении с оловом ($T_{\text{пл}}(\text{Sn}) = 231,9^{\circ}\text{C}$), а по механическим свойствам не уступают ему [2].

Сплав Sn–Ag получают методом сплавления в инертной атмосфере металлических порошков олова и серебра в требуемом соотношении в форме заготовок (шарики, прутки), для чего необходима точная дозировка порошков, а процесс выпуска заготовок является дорогостоящим [2]. Известен способ получения сплава Sn–Ag путем послойного электрохимического (гальванического) нанесения олова и серебра на подложку с последующей термообработкой в инертной атмосфере. Однако послойное осаждение металлов не позволяет воспроизводимо получать состав сплава, поверхность олова легко окисляется, а образование оксидов затрудняет процесс формирования сплавов при термообработке многослойной системы [3].

Возможно получение сплава методом совместного электрохимического восстановления Sn(II) и Ag(I). Проблемой одновременного выделения Sn и Ag на катоде с формированием сплава Sn–Ag контролируемого состава является большая разница в стандартных электродных потенциалах металлов: $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0) = -0,136\text{ В}$, $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = 0,799\text{ В}$ [4]. При таком соотношении потенциалов из растворов простых солей олова и серебра на катоде преимущественно выделяется серебро. Для получения покрытий, обогащенных оловом, применяют ряд приемов: вводят в раствор вещества, изменяющие перенапряжение выделения на катоде олова и серебра (например, столярный клей, желатину, двухатомные спирты и др.); увеличивают концентрацию соли олова(II) в сравнении с солью серебра(I) на 1–2 порядка; добавляют в раствор лиганды, образующие прочные комплексные соединения с ионами серебра [5]. Высокая склонность соединений Sn(II) и Sn(IV) к гидролизу также существенно ограничивает возможные составы растворов. К использованию пригодны растворы с $\text{pH} < 2$ или $\text{pH} > 10$ [6]. Кроме того, растворы нестабильны из-за окисления Sn(II) ионами Ag(I) с образованием коллоидного серебра.

Целью настоящего исследования является разработка состава электролита и условий электрохимического осаждения легкоплавкого сплава Sn–Ag, близкого по составу к эвтектике; определение характера влияния добавок в электролите и плотности тока на скорость осаждения покрытий, соотношение в них олова и серебра, выход металлов по току (ВТ), микроструктуру покрытий и их способность к пайке.

Методика эксперимента

Для осаждения покрытий из сплава Sn–Ag за основу был взят раствор, описанный в [7]. Его модифицировали путем добавления антиоксиданта (гидрохинона), ПАВ (1,4-бутиндиола), а также дополнительного источника лигандов – цитрата натрия (табл. 1). Выбор добавок был обусловлен тем, что гидрохинон может предотвратить окисление Sn(II) на аноде, а также восстановление ионов Ag(I) в объеме электролита; 1,4-бутиндиол может изменить перенапряжение восстановления на катоде олова(II) и серебра(I); цитрат-ионы образуют с Ag(I) комплексные соединения состава $[Ag_3(C_6H_5O_7)_{n+1}]^{3n-}$, характеризующиеся значительно большей устойчивостью ($K_{уст} = 10^{11}$) в сравнении с цитратными комплексами олова(II) состава $[Sn(C_3H_5O(COO)_3)_2]^{4-}$ ($K_{уст} = 1,9 \cdot 10^7$) [7–9].

Таблица 1

Составы растворов электрохимического осаждения сплава Sn–Ag

Table 1

Compositions of solutions for electrochemical deposition of Sn–Ag alloy

Компонент	Концентрация компонентов, моль/л				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
SnSO ₄ (сульфат олова)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
AgNO ₃ (нитрат серебра)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
SC(NH ₂) ₂ (тиомочевина)	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053
C ₆ H ₆ O ₂ (гидрохинон)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
H ₂ SO ₄ (серная кислота)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
C ₄ H ₄ (OH) ₂ (1,4-бутиндиол)	–	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	–	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (цитрат натрия)	–	–	–	0,10	0,10

Примечание. рН для компонентов № 1–3 составляет 0,5, для № 4, 5 – 2,0.

В качестве анодов использовали платиновую фольгу, покрытия осаждали в потенциостатическом режиме при температуре 20 ± 2 °С и плотности тока (j) 0,002–0,009 А/см². Катодом служила медная фольга с покрытием Ni–Р толщиной 3 мкм в качестве барьерного слоя для предотвращения диффузии олова в медь.

Для определения толщины покрытий и расчета выхода металлов по току применяли метод гравиметрии (точность измерений составила 10^{-4} г). Необходимую для расчета толщины плотность сплава вычисляли исходя из экспериментально определенных долей олова и серебра. Скорость осаждения рассчитывали как отношение толщины покрытий ко времени их осаждения (мкм/ч). Суммарный выход металлов по току определяли расчетным путем исходя из доли металлов в сплаве и значений электрохимических эквивалентов олова и серебра.

Морфологию поверхности сплава исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (Германия), элементный анализ состава покрытий проводили методом рентгеновского дисперсионного микроанализа с использованием приставки Rontec к микроскопу LEO-1420. Термическое поведение сплава Sn–Ag изучали с применением синхронного термического анализа (термоанализатор NETZSCH STA 449С, Германия) при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере азота.

Для определения способности покрытий к пайке применяли метод растекания капли припоя [10]. Для этого на поверхность подложки с покрытием из сплава Sn–Ag наносили взвешенный отрезок проволоки сплава ПОС-61 (состав сплава, мас. %: олово – 61, свинец – 37, медь – 2; $T_{пл} = 192$ °С; диаметр проволоки – 1 мм; длина – 2 мм). Подложку с припоем нагревали и выдерживали при 260 °С в течение 1 мин. При плавлении припой растекался по поверхности образца. Образовавшееся при плавлении припоя пятно после остывания образца вырезали и делали его копию из бумаги. Бумажную копию взвешивали на аналитических весах с точностью до 10^{-4} г. Растекание капли припоя (смачиваемость) сопоставляли по массе вырезанных образцов бумаги (г) в расчете на 0,01 г припоя ПОС-61, нанесенного на исследуемый образец. Образцами для определения смачиваемости служили полученный сплав Sn–Ag, медная фольга, фольга с покрытием Ni–Р, а также фольга с покрытием Ni–Р и гальваническим оловом. Опыты по растеканию расплава припоя на образцах многократно воспроизводились.

Перед тестированием все образцы выдерживали в 5 % растворе соляной кислоты в течение 1 мин для удаления пленки оксидов.

Результаты эксперимента

Из всех изученных электролитов № 1–5 при плотности тока в пределах $0,2\text{--}0,9\text{ А/дм}^2$ осаждаются равномерные серые покрытия Sn–Ag с хорошей адгезией, не отслаивающиеся при испытании скотч-тестом.

Результаты элементного анализа образцов, полученных из электролитов № 1–5 при разной плотности тока, приведены на рис. 1, *а* и *б*. При осаждении из всех растворов доля олова в сплаве нелинейно увеличивается в диапазоне от $0,5$ до $0,6\text{ А/дм}^2$. При дальнейшем увеличении плотности тока доля олова в покрытиях, получаемых из электролитов № 1–3, медленно уменьшается, а в случае электролитов № 4, 5 перестает изменяться. Максимальное содержание олова при осаждении из электролитов № 1–3 достигает $93,5\text{--}95,8\text{ мас. \%}$, а при осаждении из электролитов № 4, 5 оно немного ниже и составляет $91,9\text{--}93,3\text{ мас. \%}$. Наиболее высокое содержание олова характерно для раствора № 2 с добавкой 1,4-бутиндиола. Введение в раствор цитрат-ионов (раствор № 4) подавляет процесс восстановления олова(II), что особенно заметно при низкой плотности тока $0,2\text{--}0,4\text{ А/дм}^2$, когда обеспечивается минимальное содержание олова в сплаве ($73\text{--}77\text{ мас. \%}$). Введение в цитратный раствор 1,4-бутиндиола (раствор № 5) заметно повышает долю олова в сплаве, осаждаемом при низкой плотности тока, но мало влияет на содержание этого металла в области более высокой плотности тока.

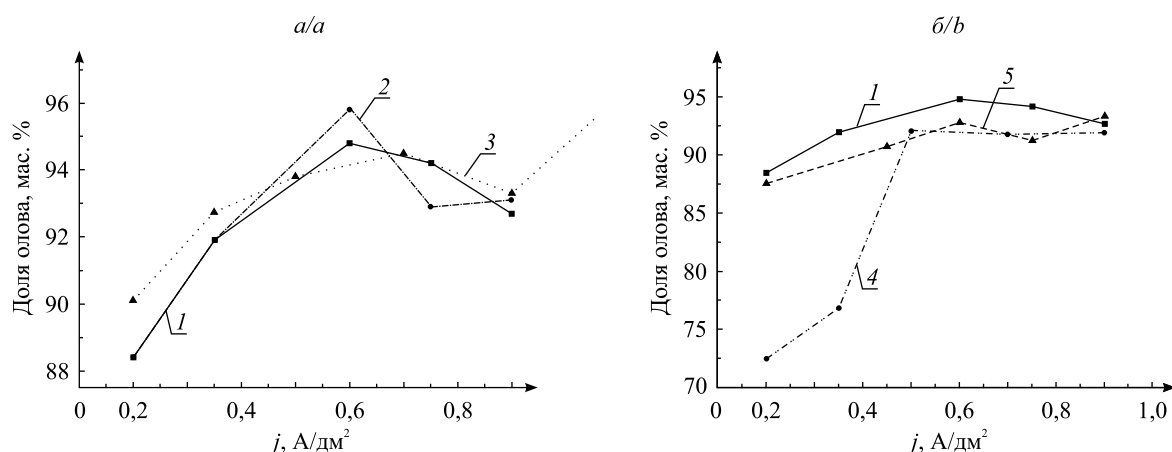


Рис. 1. Содержание олова в зависимости от плотности тока в покрытиях Sn–Ag, полученных при осаждении в течение 10 мин: кривые 1, 2, 3 – электролиты № 1, 2, 3 (*а*); кривые 1, 4, 5 – электролиты № 1, 4, 5 (*б*)

Fig. 1. The dependence of tin content on the current density in Sn–Ag coatings obtained by deposition for 10 min: curves 1, 2, 3 – electrolytes No. 1, 2, 3 (*a*); curves 1, 4, 5 – electrolytes No. 1, 4, 5 (*b*)

На рис. 2 отражены различия в скорости осаждения покрытий Sn–Ag из электролитов № 1–5 и влияние плотности тока на нее. Скорость осаждения покрытий увеличивается с $2,7$ до $13,2\text{ мкм/ч}$ в случае немодифицированного раствора № 1 с ростом плотности тока с $0,2$ до $0,9\text{ А/дм}^2$. При $j > 0,9\text{ А/дм}^2$ наблюдается образование дендритов, ухудшается адгезия покрытий. Введение в электролит 1,4-бутиндиола (растворы № 2, 3) вызывает уменьшение скорости роста покрытий в $1,5\text{--}2,5$ раза, наблюдаемое лишь при малой плотности тока ниже $0,5\text{ А/дм}^2$, и не влияет на скорость при более высокой j , но подавляет образование дендритов.

Введение в электролит цитрат-ионов (раствор № 4) или цитрат-ионов одновременно с 1,4-бутиндиолом (раствор № 5) приводит к росту скорости осаждения покрытий в $1,8$ или $1,3$ раза при малой $j \sim 0,2\text{ А/дм}^2$ и незначительно влияет на скорость при средней $j = 0,4\text{--}0,7\text{ А/дм}^2$. При более высокой плотности тока (вплоть до $0,9\text{ А/дм}^2$) ярче проявляются ускорение осаждения покрытий при введении в электролит цитрат-ионов (раствор № 4) и замедление осаждения при добавлении 1,4-бутиндиола (раствор № 5), несмотря на присутствие цитрат-ионов.

Отметим, что все испытанные электролиты № 1–5 можно эксплуатировать при максимальной плотности тока $0,9\text{ А/дм}^2$, при этом наибольшую скорость осаждения $15,6\text{ мкм/ч}$ обеспечивает цитратный раствор № 4 с pH 2. При средней плотности тока $0,6\text{ А/дм}^2$ скорость роста покрытий из разных электролитов различается несущественно и составляет $\sim 9,6\text{ мкм/ч}$.

Установлено, что добавка 1,4-бутиндиола увеличивает стабильность исходного раствора от трех-четырех недель до двух месяцев, позволяя в течение этого срока получать равномерные покрытия с хорошей адгезией к подложке и неизменной скоростью осаждения. Введение в раствор цитрат-ионов приводит к повышению его pH с $0,5$ до $2,0$ и не меняет стабильности исходного электролита. Через три

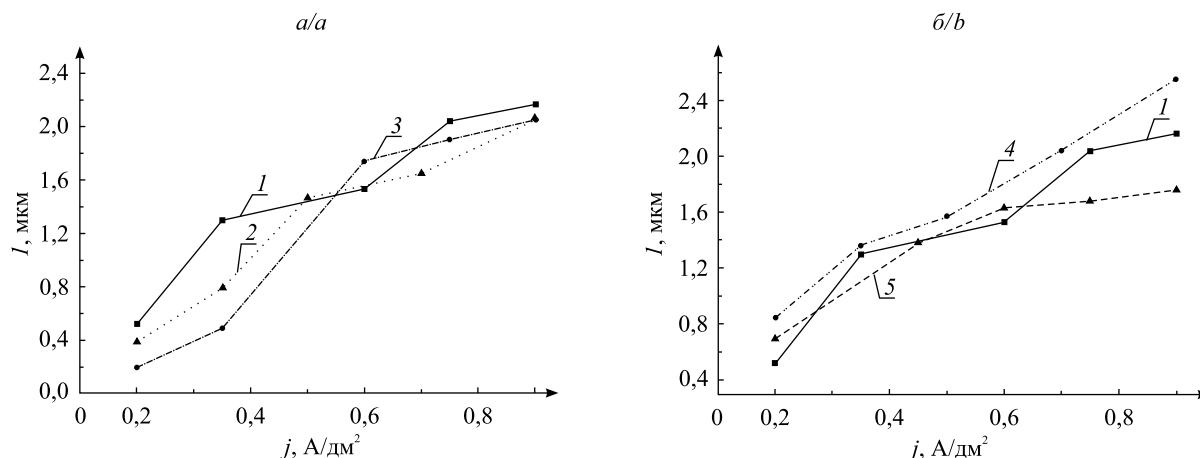


Рис. 2. Зависимость толщины покрытий Sn–Ag, осажденных в течение 10 мин, от плотности тока: кривые 1, 2, 3 – электролиты № 1, 2, 3 (а); кривые 1, 4, 5 – электролиты № 1, 4, 5 (б)

Fig. 2. The thickness dependence of Sn–Ag coatings deposited for 10 min on the current density: curves 1, 2, 3 – electrolytes No. 1, 2, 3 (a); curves 1, 4, 5 – electrolytes No. 1, 4, 5 (b)

недели после приготовления электролит мутнеет, что обусловлено образованием оксигидросоединений – продуктов гидролиза олова(II) и олова(IV).

Суммарный выход металлов по току в случае всех испытанных электролитов осаждения покрытий Sn–Ag не достигает 100 % при любой плотности тока (рис. 3). Данный факт обусловлен протеканием восстановления водорода наряду с катодным выделением металлов из электролитов с низким рН в диапазоне 0,5–2,0 (см. табл. 1).

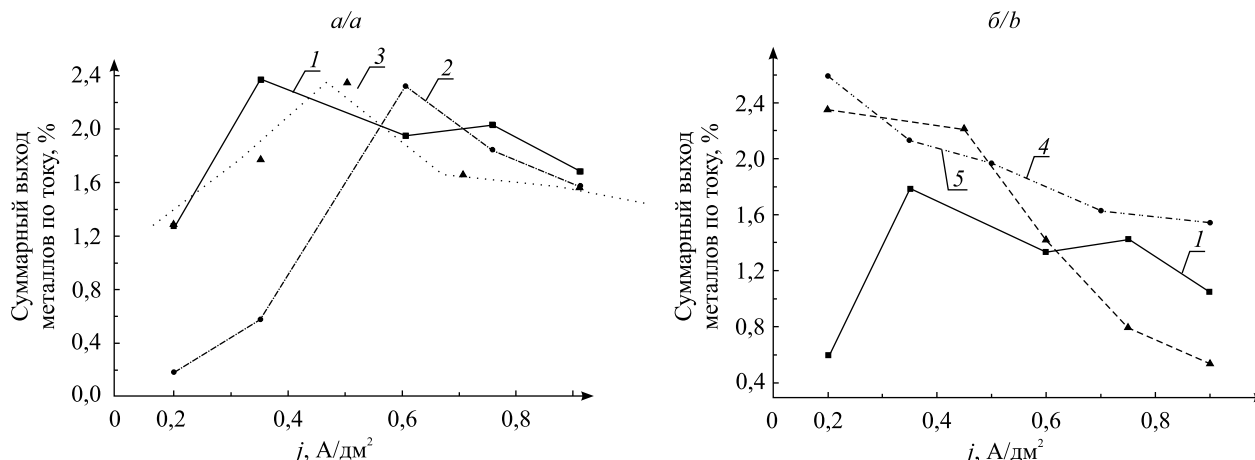


Рис. 3. Зависимость суммарного выхода металла по току от плотности тока при осаждении покрытий Sn–Ag: кривые 1, 2, 3 – электролиты № 1, 2, 3 (а); кривые 1, 4, 5 – электролиты № 1, 4, 5 (б)

Fig. 3. The dependence of total current yield of metals on current density during the deposition of Sn–Ag coatings: curves 1, 2, 3 – electrolytes No. 1, 2, 3 (a); curves 1, 4, 5 – electrolytes No. 1, 4, 5 (b)

Выход металлов по току меняется с увеличением плотности тока и проходит через максимум, равный 80 %, в диапазоне j от 0,4 до 0,6 А/дм² в случае растворов № 1–3 с рН 0,5 (см. рис. 3, а). Для цитратных растворов № 4, 5 с рН 2,0 ВТ снижается с 95–99 % при $j = 0,2$ А/дм² до 55–78 % при $j = 0,9$ А/дм² (см. рис. 3, б). Для растворов № 1–3 ВТ минимален при плотности тока 0,2 А/дм² и составляет 54; 53 и 58 % соответственно. При средней плотности тока 0,6 А/дм² выходы по току для растворов № 1–3, 5 достигают 70–75 % и на 10 % выше в случае раствора № 4.

На рис. 4 приведены микрофотографии поверхности сплавов, полученных из пяти рассмотренных в работе растворов при плотности тока 0,2 и 0,9 А/дм².

Все покрытия состоят из пластинчатых кристаллов неправильной формы размером от нескольких микрон до ~20 мкм, а также очень мелких округлых частиц размером менее 0,5 мкм, расположенных в основном между пластинчатыми кристаллами. Поскольку олово в покрытиях доминирует, а основную массу вещества составляют именно пластинки, следует предположить, что они состоят из олова, а мелкие частицы, масса которых гораздо меньше, являются серебром.

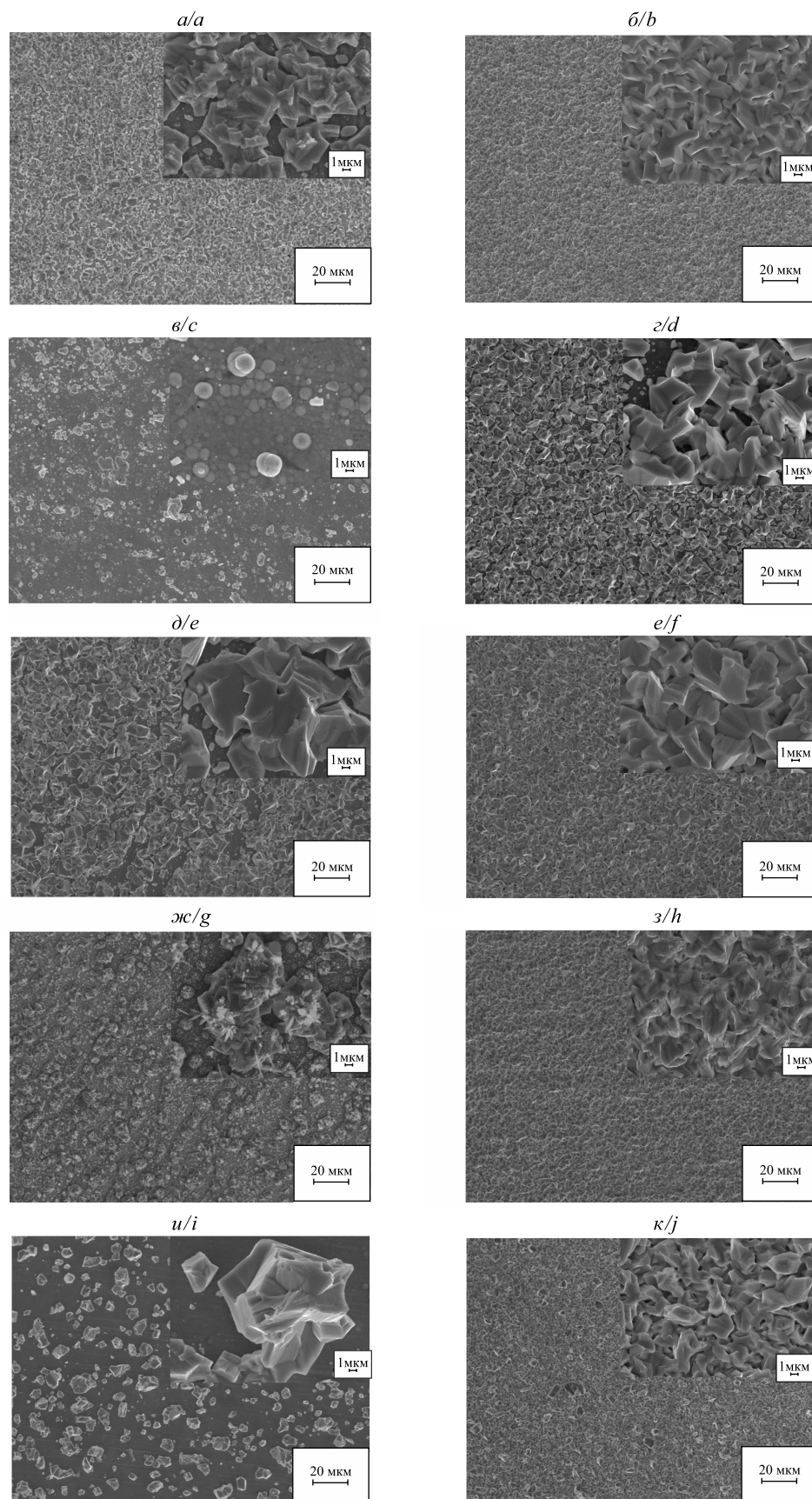


Рис. 4. Данные сканирующей электронной микроскопии фотографии поверхности покрытий Sn–Ag, полученных из растворов: № 1 (а, б); № 2 (в, г); № 3 (д, е); № 4 (ж, з); № 5 (и, κ) при $j = 0,2 \text{ A/dm}^2$ (а, в, д, ж, и) и $j = 0,9 \text{ A/dm}^2$ (б, г, е, з, κ)

Fig. 4. Scanning electron microscopy photos of the surface of Sn–Ag coatings deposited from solutions: No. 1 (a, b); No. 2 (c, d); No. 3 (e, f); No. 4 (g, h); No. 5 (i, j) at $j = 0.2 \text{ A/dm}^2$ (a, c, e, g, i) and at $j = 0.9 \text{ A/dm}^2$ (b, d, f, h, j)

Наиболее ярко различия в микроструктуре покрытий из разных электролитов проявляются при малой плотности тока – $0,2 \text{ А/дм}^2$. Введение 1,4-бутиндиола (раствор № 2) подавляет рост пластин, при этом резко уменьшаются средние размеры и число крупных кристаллов (рис. 4, *а* и *в*). С увеличением концентрации 1,4-бутиндиола (раствор № 3) замедляется рост покрытий (см. рис. 2, *а*), они становятся неплотными и рыхлыми (рис. 4, *д*).

При введении цитрат-ионов (раствор № 4) возрастает число и уменьшаются размеры частиц серебра. Пластинки олова становятся при этом более мелкими (рис. 4, *ж*). Это согласуется с резким уменьшением доли олова в сплаве (см. рис. 1, *б*).

В случае одновременного введения 1,4-бутиндиола и цитрат-ионов (рис. 4, *и*, раствор № 5) подавляются образование и рост частиц серебра, при этом размеры пластинок олова увеличиваются. Покрытия становятся неоднородными, невыровненными, неплотными. Увеличенные размеры пластинок олова объясняются повышенным содержанием этого металла в покрытиях, осажденных из электролита № 5 при $j = 0,2 \text{ А/дм}^2$.

При повышенной плотности тока формируются более мелкозернистые покрытия, что отчетливо прослеживается при сравнении фотографий левого и правого столбцов на рис. 4. Различия в структуре покрытий, осажденных из разных электролитов, сглаживаются. Все полученные покрытия состоят из плотно сросшихся агрегатов неправильной формы, между ними имеются поры размером $0,1\text{--}0,5 \text{ мкм}$, наличие которых обусловлено выделением водорода в процессе электролиза одновременно с восстановлением олова(II) и серебра(I). Стоит отметить, что в серии покрытий, осажденных при плотности тока $0,9 \text{ А/дм}^2$, наибольшие размеры пластинчатых кристаллов олова характерны для сплава, получаемого из раствора № 2 с максимальным содержанием олова (рис. 4, *з*). Прослеживается тенденция: чем больше олова, тем крупнее пластины.

Данные термического анализа сплава Sn–Ag с максимальным содержанием олова 95,8 мас. %, полученного из раствора № 2 при плотности тока $0,6 \text{ А/дм}^2$, наиболее близкого по составу к эвтектике (96,2 мас. % Sn), приведены на рис. 5, содержащем кривые термогравиметрического анализа (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Эндотермический пик на ДСК-кривой свидетельствует о начале плавления сплава при температуре $220,3^\circ\text{C}$. Максимум эндотермического пика приходится на $223,5^\circ\text{C}$, что близко к $T_{\text{пл}}$ эвтектики (221°C). Термический анализ покрытий Sn–Ag с меньшим содержанием олова в пределах 73–91 мас. % (например,

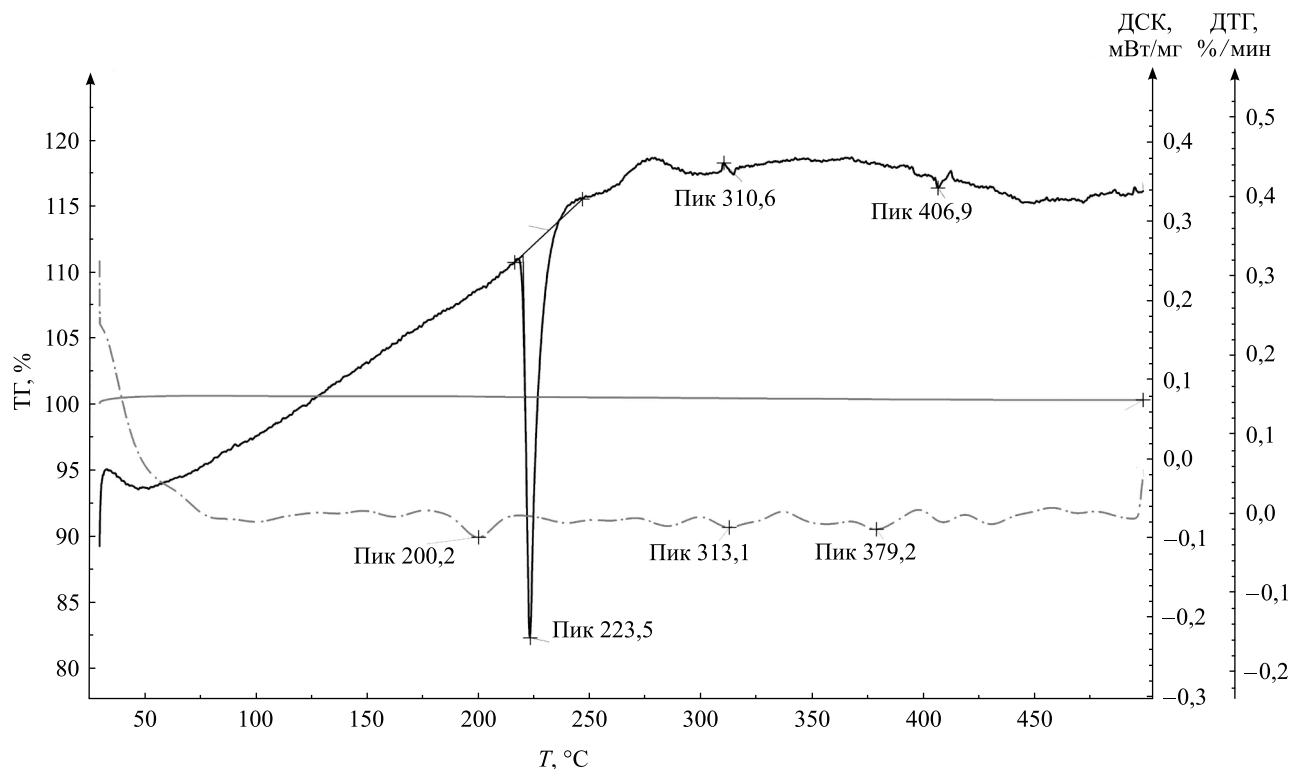


Рис. 5. Данные термического анализа сплава Sn–Ag, осажденного из раствора № 2 при плотности тока $0,6 \text{ А/дм}^2$, содержащего 95,8 мас. % олова

Fig. 5. Thermal analysis data on Sn–Ag alloy deposited from solution No. 2 at a current density of 0.6 А/дм^2 , containing 95.8 wt. % of tin

осажденных из электролита № 4 при разных плотностях тока) показывает, что во всех случаях имеется эндотермический пик, соответствующий температуре плавления эвтектики. Различаются лишь высота и площадь пика, которые тем больше, чем выше содержание олова.

Результаты сопоставления способности к пайке полученных покрытий по растеканию капли расплава припоя ПОС-61 приведены в табл. 2. В целях сравнения эксперимент проводили, испытывая подложки из медной фольги, этой фольги с покрытием Ni–P, а также этой фольги с гальваническим покрытием из олова толщиной 3,2 мкм, нанесенным поверх слоя Ni–P.

Таблица 2

Сопоставление способности к пайке образцов медной фольги, медной фольги с покрытиями Ni–P, гальванического олова и сплава Sn–Ag с различным содержанием олова

Table 2

Comparison of the ability to solder of the samples of copper foil, copper foil with Ni–P coatings, galvanic tin, Sn–Ag alloy with different tin content

Покрытие, № раствора	Плотность тока, А/см ²	Доля олова в сплаве, мас. %	Растекание капли припоя (по массе бумажной копии ± 0,0005 г)
Sn–Ag, № 1	0,0090	92,7	0,0017
Sn–Ag, № 2	0,002	88,4	0,0007
Sn–Ag, № 2	0,004	91,9	0,0013
Sn–Ag, № 3	0,005	93,8	0,0017
Sn–Ag, № 3	0,007	94,5	0,0020
Sn–Ag, № 4	0,002	72,5	0,0012
Sn–Ag, № 4	0,004	76,8	0,0012
Sn–Ag, № 5	0,005	90,7	0,0006
Sn–Ag, № 5	0,008	91,3	0,0008
Sn–Ag, № 5	0,009	93,3	0,0009
Медная фольга	–	–	0,0011
Ni–P	–	–	0,0001
Гальваническое олово	–	100,0	0,0016

Наихудшее растекание капли припоя наблюдается в случае покрытия Ni–P. Медная фольга смачивается припоем ПОС-61 значительно лучше. Хорошее растекание припоя наблюдается в случае оловянного покрытия: усредненная масса бумажных отпечатков составляет 0,0016 г. Покрытия Sn–Ag с содержанием олова 92,7–94,5 мас. %, осажденные из растворов № 1, 3, обеспечивают еще лучшее растекание: приведенные массы бумажных отпечатков составляют 0,0017–0,0020 г. Максимальная смачиваемость характерна для образца с содержанием олова 94,5 мас. %, наиболее близкого по составу к эвтектике.

Образцы, полученные из растворов с цитрат-ионами (№ 4, 5), вне зависимости от содержания олова в сплаве характеризуются наихудшей смачиваемостью припоем. Возможно, данный факт обусловлен тем, что поверхность образцов частично загрязнена гидросоединениями олова, образующимися в результате частичного гидролиза, не полностью подавленного при pH 2.

Заключение

Предложены электролит и условия электрохимического осаждения легкоплавкого сплава Sn–Ag, близкого по составу к эвтектике, отличающиеся от известного сильноокислого сульфатно-тиомочевинного раствора, содержащего сульфат олова(II) и нитрат серебра, наличием добавок гидрохинона, 1,4-бутиндиола и цитрат-ионов. Показано, что долю олова в сплаве можно варьировать в пределах от 73 до 96 мас. %, увеличивая плотность тока в диапазоне от 0,002 до 0,009 А/см² и вводя добавки либо цитрат-ионов (низкое содержание олова), либо 1,4-бутиндиола (наиболее высокое содержание олова).

При средней плотности тока 0,006 А/см² скорость роста покрытий из всех испытанных электролитов различается незначительно и составляет ~9,6 мкм/ч. Скорость возрастает с увеличением плотности тока и при введении цитрат-ионов до 15,6 мкм/ч, однако при этом возможно образование дендритов, а электролит не особенно стабилен. Введение 1,4-бутиндиола замедляет осаждение сплава и стабилизирует электролит.

Суммарный выход металлов по току в исследованных растворах равен 55–99 %, он растет с уменьшением плотности тока и введением в раствор цитрат-ионов. При средней (оптимальной) плотности тока $\sim 0,6$ А/дм² выход по току различается для разных электролитов незначительно и составляет около 70–80 %.

По данным сканирующей электронной микроскопии, исследованные покрытия состоят из крупных пластинчатых кристаллов олова размером 3–20 мкм и мелких зерен серебра размером менее 0,5 мкм. При малой плотности тока введение 1,4-бутиндиола и цитрат-ионов вызывает уменьшение размеров частиц. Размеры пластинчатых кристаллов олова растут с увеличением содержания этого металла в сплаве. При повышенной плотности тока формируются более мелкозернистые покрытия, а различия в микроструктуре покрытий, осажденных из разных электролитов, сглаживаются.

В соответствии с данными термического анализа максимум эндотермического пика на ДСК-кривых сплавов Sn–Ag с содержанием олова 73 мас. % и выше приходится на 223,5 °С, что близко к $T_{пл}$ эвтектики. Площадь пика растет с увеличением доли олова в сплаве.

Покрытия Sn–Ag, содержащие более 93 мас. % олова, что близко к составу эвтектики, характеризуются повышенным даже по сравнению с оловом растеканием расплава припоя, что делает их перспективными для пайки.

Библиографические ссылки

1. Lee L. M., Mohamad A. A. Interfacial Reaction of Sn–Ag–Cu Lead-Free Solder Alloy on Cu: A Review // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 2013. Article ID: 123697. DOI: 10.1155/2013/123697.
2. Григорьев В. Бессвинцовая технология – требование времени или прихоть законодателей от экологии? [Электронный ресурс] // *Электрон. компоненты*. 2001. № 6. URL: echemistry.ru/assets/files/stati/bessvincovaya_tehnologiya.pdf (дата обращения: 03.12.2017).
3. Zhao Q., Chen Z., Hu A., et al. Formation of SnAg solder bump by multilayer electroplating // *Microelectron. Eng.* 2013. Vol. 106. P. 33–37. DOI: 10.1016/j.mee.2013.a.055.
4. Справочник химика : в 7 т. / под ред. Б. П. Никольского, В. А. Рабиновича. М. ; Л. : Химия, 1965. Т. 3 : Химическое равновесие и кинетика свойства растворов. Электродные процессы.
5. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. 5-е изд., перераб. и доп. Л. : Машиностроение, 1985. Вып. 5.
6. Неорганическая химия : в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. М. : Академия, 2004. Т. 2 : Химия непереходных элементов.
7. Wei L. X., Haseeb A. S. M. A., Yingxin G. Effects of thiourea and gelatin on the electrodeposition of Sn–Ag solder alloy // 4th Asia Symposium on Quality Electronic Design (Penang, Malaysia, 10–11 July, 2012). P. 291–296. DOI: 10.1109/ACQED.2012.6320518.
8. Djokić S. Synthesis and antimicrobial activity of silver citrate complexes // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2008. Vol. 2008. Article ID: 436458. DOI: 10.1155/2008/436458.
9. Sherlock J. C., Britton S. C. Complex Formation and Corrosion Rate for Tin in Fruit Acids // *Br. Corros. J.* 1972. Vol. 7, issue 4. P. 180–183. DOI: 10.1179/000705972798322946.
10. Ланин В. Л., Достанко А. П., Хмыль А. А. Технология радиоэлектронных средств. Минск : БГУИР, 2013.

References

1. Lee L. M., Mohamad A. A. Interfacial Reaction of Sn–Ag–Cu Lead-Free Solder Alloy on Cu: A Review. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 2013. Article ID: 123697. DOI: 10.1155/2013/123697.
2. Grigoriev V. [Lead-free technology – the requirement of time or the whim of legislation from the environment]. *Electron. Compon.* 2001. No. 6. URL: echemistry.ru/assets/files/stati/bessvincovaya_tehnologiya.pdf (date of access: 03.12.2017) (in Russ.).
3. Zhao Q., Chen Z., Hu A., et al. Formation of SnAg solder bump by multilayer electroplating. *Microelectron. Eng.* 2013. Vol. 106. P. 33–37. DOI: 10.1016/j.mee.2013.a.055.
4. Nikolskii B. P., Rabinovich V. A. (eds). Chemical handbook : in 7 vol. Moscow ; Leningrad : Chemistry, 1965. Vol. 3 : Chemical equilibrium and kinetics, properties of solutions. Electrode processes (in Russ.).
5. Vyacheslavov P. M. [Electrolytic deposition of alloys]. Leningrad : Mechanical engineering, 1985. Issue 5 (in Russ.).
6. Tretyakov Y. D. (ed.). Inorganic chemistry : in 3 vol. Moscow : Academy, 2004. Vol. 2 : Khimiya neperekhodnykh elementov (in Russ.).
7. Wei L. X., Haseeb A. S. M. A., Yingxin G. Effects of thiourea and gelatin on the electrodeposition of Sn–Ag solder alloy. 4th Asia Symposium on Quality Electronic Design (Penang, Malaysia, 10–11 July, 2012). P. 291–296. DOI: 10.1109/ACQED.2012.6320518.
8. Djokić S. Synthesis and antimicrobial activity of silver citrate complexes. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2008. Vol. 2008. Article ID: 436458. DOI: 10.1155/2008/436458.
9. Sherlock J. C., Britton S. C. Complex Formation and Corrosion Rate for Tin in Fruit Acids. *Br. Corros. J.* 1972. Vol. 7, issue 4. P. 180–183. DOI: 10.1179/000705972798322946.
10. Lanin V. L., Dostanko A. P., Khmyl' A. A. [Technology of radio electronic devices]. Minsk : Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2013 (in Russ.).

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

TO THE MEMORY OF SCIENTIST



**Федор Николаевич
КАПУЦКИЙ**

**Fedor Nikolaevich
KAPUTSKII**

После тяжелой продолжительной болезни на 88-м году жизни, 24 декабря 2017 г., скончался Федор Николаевич Капуцкий – известный белорусский ученый-химик, заслуженный работник высшей школы, доктор химических наук, академик НАН Беларуси, главный научный сотрудник УО БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем».

Федор Николаевич Капуцкий родился 10 января 1930 г. в д. Селивоновка Молодечненского района Минской области. После окончания химического факультета Белорусского государственного университета и обучения в аспирантуре защитил в 1962 г. кандидатскую диссертацию, работал доцентом кафедры физической и коллоидной химии и одновременно – заместителем декана химического факультета. В 1964 г. был назначен заместителем председателя Государственного комитета Совета Министров БССР по координации научно-исследовательских работ, а в ноябре 1965 г. – деканом химического факультета БГУ. Именно в этот период факультет достиг очень многого в своем развитии: было построено новое здание, открыты кафедры и лаборатории, оснащенные современ-

ным оборудованием, подготовлено большое количество высокопрофессиональных специалистов для БГУ, Академии наук и химических предприятий, которые внесли значительный вклад в развитие науки и химического производства Беларуси.

В 1973 г. Ф. Н. Капуцкий был назначен заместителем, а в 1977 г. – первым заместителем министра высшего и среднего специального образования БССР. Административную работу он совмещал с заведованием кафедрой химии высокомолекулярных соединений и коллоидной химии БГУ, которую возглавил в 1970 г.

Федор Николаевич был активным организатором создания при БГУ Научно-исследовательского института физико-химических проблем (далее – НИИ ФХП БГУ) и его первым директором. При формировании НИИ ФХП БГУ в 1978 г. в него перешла большая группа научных сотрудников кафедры, а химия полисахаридов стала одним из основных научных направлений института. С 1985 г. после успешной защиты докторской диссертации Ф. Н. Капуцкий работал в НИИ ФХП БГУ, где заведовал лабораторией, а затем – отделом целлюлозных материалов, совмещая эту работу с заведованием

кафедрой химии высокомолекулярных соединений и коллоидной химии. В 1989 г. был назначен первым проректором, а в 1990–1996 гг. являлся ректором БГУ. В 1989 г. Федор Николаевич был избран член-корреспондентом АН БССР, в 1994 г. – академиком НАН Беларуси. В 1994–2014 гг. руководил отделом химии полисахаридов и лабораторией физической химии и модификации целлюлозы НИИ ФХП БГУ.

Работая на любой высокой должности, академик Ф. Н. Капуцкий всегда уделял большое внимание научным исследованиям, главным направлением которых стала химическая и структурная модификация целлюлозы и ее производных. Выполнявшиеся под его руководством масштабные исследования позволили разработать процессы избирательного окисления целлюлозы оксидами азота и ее прямого растворения в смесях оксидов азота с электронодонорными растворителями, что открыло новые возможности для получения мембранных и пленочных материалов, а также создания на основе производных целлюлозы ряда эффективных имплантационных биodeградируемых лекарственных препаратов для лечения гнойно-воспалительных процессов, онкологических, офтальмологических и сердечно-сосудистых заболеваний.

Федор Николаевич основал и развил крупнейшую научную школу в области химии полисахаридов. Им подготовлены 23 кандидата наук, трое его учеников стали докторами наук. Академик Ф. Н. Капуцкий – автор более 600 научных работ, имеет около 200 авторских свидетельств и патентов. Трудно переоценить вклад Федора Николае-

вича в развитие химического образования. Многие поколения химиков начинали свой путь в профессии с помощью подготовленного им уникального учебника «Пособие по химии для поступающих в вузы», выдержавшего десять переизданий общим тиражом более 1 млн экземпляров.

Выдающиеся организаторские и научные достижения Ф. Н. Капуцкого были отмечены орденом «Знак Почета», медалями Франциска Скорины и «За трудовые заслуги», двумя почетными грамотами Верховного Совета БССР, грамотами Национального собрания Республики Беларусь, Совета Министров Республики Беларусь, Национальной академии наук Беларуси, ему присвоены почетные звания заслуженного работника высшей школы и заслуженного работника БГУ. В 1996 г. Федор Николаевич был удостоен премии имени А. Н. Севченко за создание новых эффективных лекарственных препаратов на основе модифицированных полисахаридов и организацию их промышленного производства.

Трудно смириться с мыслью, что ушел из жизни неординарный человек, талантливый организатор, выдающийся ученый, обладавший глубокой эрудицией и знаниями, пользовавшийся большим авторитетом и уважением коллег и учеников, которые с гордостью называют Федора Николаевича своим Учителем. Его уважали и любили за искрометный ум, врожденное чувство юмора, необыкновенное обаяние, трудолюбие, отзывчивость и доброжелательное отношение к людям. Светлая память о Федоре Николаевиче Капуцком навсегда сохранится в сердцах его коллег, друзей и учеников.

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Петрова Е. А., Терпинская Т. И., Федосюк А. А., Радченко А. В., Антанович А. В., Прудников А. В., Артемьев М. В. Люминесцентные квантовые точки, инкапсулированные цвиттер-ионным амфифильным полимером: влияние поверхностного заряда на взаимодействие с опухолевыми клетками [на англ.]	3
Тишкевич Д. И., Грабчиков С. С., Цыбульская Л. С., Шендюков В. С., Перевозников С. С., Позняк С. К., Труханов А. В. Влияние органических соединений и режимов осаждения на структуру и морфологию висмутовых покрытий [на англ.]	14
Хорецкий М. С., Фалетров Я. В., Рудая Е. В., Шкуматов В. М. <i>In silico</i> исследование флуоресцентных BODIPY-красителей как лигандов стероидогенных белков [на англ.]	22
Панада Я. В., Фалетров Я. В., Фролова Н. С., Шкуматов В. М. Скрининг новых индолостероидов в качестве субстратов цитохромов P450 <i>in silico</i>	28
Матулис В. Э., Григорьев Ю. В., Суханов Г. Т., Крупнова И. А., Ивашкевич О. А. Квантово-химическое исследование нуклеофильного замещения нитрогруппы в молекулах N-алкил-3-нитро-1,2,4-триазолов в реакциях с алициклическими спиртами и многоатомными фенолами	35
Ломоносов В. А., Холмецкий А. Л., Махнач Л. В., Алдушенков А. В., Геращенко О. В., Окунев И. С., Машлан М., Ярман Т. Исследование структуры и свойств высокотемпературных сверхпроводников $\text{LaFeAsO}_{(1-x)}\text{F}_x$ с помощью эффекта Мёссбауэра	43
Логвинович А. С., Свиридова Т. В., Свиридов Д. В., Капариха А. В. Микротрибологическое поведение металл-матричных нанокомпозитов на основе слоистых оксидов, выполняющих функцию наноконтейнерных структур	54
Шевченко Г. П., Бокшиц Ю. В., Излиева И. Ю., Малашкевич Г. Е., Кичанов С. Е. Спектрально-люминесцентные свойства микрокристаллов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, полученных методом соосаждения	61
Зураев А. В., Григорьев Ю. В., Григорьева И. М., Панько Л. И., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С., Ивашкевич О. А. Синтез и термолиз поли-5-винилтетразолата меди	67
Якимцова Л. Б., Киевицкая Д. В. Определение констант сополимеризации метакрилата натрия и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия	76
Врублевская О. Н., Шикун М. А., Воробьева Т. Н., Рабенюк А. М., Гунич А. С., Мельникова С. Г. Электрохимическое осаждение сплава Sn–Ag, пригодного в качестве припоя	83

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

Федор Николаевич Капуцкий	92
---------------------------------	----

CONTENTS

ORIGINAL PAPERS

<i>Petrova E. A., Terpinskaya T. I., Fedosyuk A. A., Radchanka A. V., Antanovich A. V., Prudnikau A. V., Artemyev M. V.</i> Luminescent quantum dots encapsulated by zwitterionic amphiphilic polymer: surface charge-dependent interaction with cancer cells.....	3
<i>Tishkevich D. I., Grabchikov S. S., Tsybulskaya L. S., Shendyukov V. S., Perevoznikov S. S., Poznyak S. K., Trukhanov A. V.</i> Deposition conditions and critical influence of organic additives on the structure and morphology of bismuth coatings.....	14
<i>Horetski M. S., Faletrov Y. V., Rudaya E. V., Shkumatov V. M.</i> Fluorescent BODIPY dyes as ligands for major steroidogenic proteins: <i>in silico</i> evaluation	22
<i>Panada J. U., Faletrov Y. V., Frolova N. S., Shkumatov V. M.</i> Screening of novel indole steroids as cytochrome P450 substrates <i>in silico</i>	28
<i>Matulis V. E., Grigoriev Y. V., Sukhanov G. T., Krupnova I. A., Ivashkevich O. A.</i> Quantum-chemical study of nucleophilic substitution of nitro group in N-alkyl-3-nitro-1,2,4-triazoles molecules in reactions with alicyclic alcohols and polyatomic phenols	35
<i>Lomonosov V. A., Kholmetskii A. L., Makhnach L. V., Alduchenkov A. V., Gerashchenko O. V., Okunev I. S., Mashlan M., Yarman T.</i> Investigation of structure and properties of high-temperature superconductors $\text{LaFeAsO}_{(1-x)\text{F}_x}$ by means of the Mössbauer effect.....	43
<i>Logvinovich A. S., Sviridova T. V., Sviridov D. V., Kaparikha A. V.</i> Microtribological behavior of metal-matrix nanocomposites based on the nanocontainer-like layered oxides	54
<i>Shevchenko G. P., Bokshyts Y. V., Ivlieva I. Y., Malashkevich G. E., Kichanov S. E.</i> The spectral-luminescent properties of microcrystalline $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, obtaining by coprecipitation method.....	61
<i>Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Grigorieva I. M., Pan'ko L. I., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Ivashkevich O. A.</i> Synthesis and thermolysis of copper poly-5-vinyltetrazolate ...	67
<i>Yakimtova L. B., Kievitskaya D. V.</i> Determination of copolymerization constants of sodium methacrylate and sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate	76
<i>Vrublevskaya O. N., Shikun M. A., Vorobyova T. N., Rabenok A. M., Gunich A. S., Melnikova S. G.</i> Electrochemical plating of Sn–Ag alloy applicable as a solder	83

TO THE MEMORY OF SCIENTIST

Fedor Nikolaevich Kaputskii	92
---	----

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

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

**Журнал Белорусского
государственного университета. Химия.
№ 1. 2018**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

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

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

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

E-mail: jchem@bsu.by

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

Редакторы *Е. В. Павлова, О. Л. Диброва*
Технические редакторы *Ю. А. Тарайковская,*
В. В. Кильдишева
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 28.02.2018.

Тираж 115 экз. Заказ 89.

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

© БГУ, 2018

**Journal
of the Belarusian State University. Chemistry.
No. 1. 2018**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.

Correspondence address: 9 Kal'varyjskaja Str., office 636, 637,
Minsk 220004.

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

E-mail: jchem@bsu.by

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

Editors *E. V. Pavlova, O. L. Dibrova*
Technical editors *Y. A. Taraikouskaya,*
V. V. Kil'disheva
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 28.02.2018.

Edition 115 copies. Order number 89.

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

© BSU, 2018