БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY

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

Выходит один раз в полугодие

2 **2022**

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор	**ИВАШКЕВИЧ О. А.** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь. E-mail: ivashkevicho@bsu.by
Заместитель главного редактора	**СВИРИДОВ Д. В.** – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук; декан химического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: sviridov@bsu.by
Ответственный секретарь	**ВОРОБЬЕВА С. А.** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь. E-mail: vorobyova@bsu.by

Агабеков В. Е.	Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
Бильдюкевич А. В.	Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
Гапоник Н.	Дрезденский технический университет, Дрезден, Германия.
Кокозей В.	Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина.
Кокорин А.	Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия.
Кулак А. И.	Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
Левчик С.	Научно-исследовательский центр компании «Израэл кэмикл лимитэд – индастриэл продактс», Крев-Кёр, США.
Пармон В.	Сибирское отделение Российской академии наук, Новосибирск, Россия.
Рогач А.	Городской университет Гонконга, Гонконг, Китай.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief	**IVASHKEVICH O. A.**, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems, Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: ivashkevicho@bsu.by
Deputy editor-in-chief	**SVIRIDOV D. V.**, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); dean of the faculty of chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: sviridov@bsu.by
Executive secretary	**VOROBYOVA S. A.**, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems, Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: vorobyova@bsu.by

Agabekov V. E.	Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Bildyukevich A. V.	Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Gaponik N.	Technische Universität Dresden, Dresden, Germany.
Kokorin A.	Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
Kokozay V.	Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine.
Kulak A. I.	Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
Levchik S.	Research Centre of Israel Chemicals Limited – Industrial Products, Creve Coeur, USA.
Parmon V.	Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.
Rogach A.	City University of Hong Kong, Hong Kong, China.

Оригинальные статьи

Original papers

УДК 546.05+535.14

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТОВ СТРОНЦИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ВИСМУТА

***Г. П. ШЕВЧЕНКО*[1)], *Ю. В. БОКШИЦ*[1)], *В. А. ЖУРАВКОВ*[1)], *Г. В. ШИШКО*[1)], *Е. А. КОВЕЛЬ*[1)]**

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

Методом твердофазного синтеза получены Bi-активированные алюминаты стронция состава $SrAl_2O_4$ и $Sr_3Al_2O_6$. Исследованы их структурно-фазовые и спектрально-люминесцентные свойства. Показана возможность управления спектром люминесценции, ее интенсивностью и, следовательно, цветовыми характеристиками образцов за счет изменения состава матрицы, природы активатора и его концентрации.

Ключевые слова: алюминаты стронция; твердофазный синтез; оксиды висмута; люминесценция.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х22-065).

Образец цитирования:
Шевченко ГП, Бокшиц ЮВ, Журавков ВА, Шишко ГВ, Ковель ЕА. Синтез и люминесцентные свойства алюминатов стронция, активированных ионами висмута. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022; 2:3–9.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-3-9

For citation:
Shevchenko GP, Bokshyts YuV, Zhuravkov VA, Shishko GV, Kovel EA. Synthesis and luminescent properties of strontium aluminates activated with bismuth ions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:3–9. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-3-9

Авторы:
Гвидона Петровна Шевченко – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Юлия Валентиновна Бокшиц – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Виктор Анатольевич Журавков – научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Галина Викентьевна Шишко – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Екатерина Алексеевна Ковель – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Authors:
Gvidona P. Shevchenko, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of nanochemistry.
gvidonashevchenko@gmail.com
Yuliya V. Bokshyts, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of nanochemistry.
julias106@mail.ru
Viktor A. Zhuravkov, researcher at the laboratory of nanochemistry.
zhuravkov@gmail.com
Galina V. Shishko, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.
galashishko@gmail.com
Ekaterina A. Kovel, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.
katishthea@gmail.com

CC BY NC

SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF STRONTIUM ALUMINATES ACTIVATED WITH BISMUTH IONS

G. P. SHEVCHENKO[a], *Yu. V. BOKSHYTS*[a], *V. A. ZHURAVKOV*[a], *G. V. SHISHKO*[a], *E. A. KOVEL*[a]

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

Corresponding author: V. A. Zhuravkov (zhuravkov@gmail.com)

The Bi-activated strontium aluminates $SrAl_2O_4$ and $Sr_3Al_2O_6$ are synthesised by the solid-phase method; their structural phase and spectral-luminescent properties are studied. The possibility of controlling the luminescence spectrum, its intensity and, consequently, the colour characteristics of the samples by changing the composition of the matrix, the nature of the activator and its concentration are shown.

Keywords: strontium aluminates; solid phase synthesis; bismuth oxides; luminescence.

Acknowledgements. The work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X22-065).

Введение

В последнее время возрастает интерес к Bi-активированным люминесцентным материалам [1]. Это связано с тем, что такие материалы могут люминесцировать практически во всем диапазоне видимого света – от синего до красного и даже инфракрасного [2–9]. Висмут относится к 15-й группе периодической таблицы, его электронная конфигурация имеет вид $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$. На внешнем электронном уровне атома висмута находятся 5 валентных электронов, что обусловливает большое количество возможных его состояний в диапазоне от −3 до +5 (наиболее стабильное +3). Внешние орбитали, ответственные за люминесценцию, не экранированы, и их энергия зависит от окружения, в частности от матрицы-хозяина [1]. В литературе описаны результаты исследования люминесценции Bi-активированных материалов на основе матриц, содержащих самый широкий класс неорганических соединений. В одних случаях матрицы имеют достаточно сложный состав (например, $SrBaZn_2Ga_2O_7 : Bi^{3+}$ [7], $La_2Mg_{1,14}Zr_{0,8}6O_6 : Bi^{3+}$ [10], $Ca_3Y_2Ge_3O_{12} : Bi^{3+}$ [11], $CsGaGe_2O_6 : Bi^{3+}$ [12]). В других случаях исследуются матрицы более простого состава, например: в [8] приводится таблица, где перечислены неорганические соединения (галогениды, бораты, алюминаты, силикаты, алюмосиликаты, фосфаты, вольфраматы, германаты и т. д.), которые могут служить матрицами для получения Bi-активированных люминофоров.

В настоящей статье представлены результаты исследования люминесценции алюминатов стронция в качестве матрицы, активированных различными по химической природе соединениями висмута. Использование алюминатов стронция обусловлено их способностью образовывать в системе $SrO – Al_2O_3$ большое количество разных по составу фаз, а именно: $Sr_3Al_2O_6$, $SrAl_2O_4$, $SrAl_4O_7$, $SrAl_{12}O_{19}$, $Sr_2Al_6O_{11}$, $Sr_7Al_{12}O_{25}$, $Sr_4Al_{14}O_{25}$, $Sr_{10}Al_6O_{19}$, $Sr_{12}Al_{14}O_{33}$ [13–15]. Это предполагает целенаправленное влияние состава матрицы на оптические параметры получаемых Bi-активированных люминесцентных материалов.

Материалы и методы исследования

Образцы алюминатов стронция получали методом твердофазного синтеза в лабораторной печи Nabertherm LHT 08/18 (Германия) при температуре 1400 °C путем их нагревания в воздушной атмосфере в течение 4 ч со скоростью 10 °C/мин. В таблице представлены исходный состав и обозначения полученных образцов.

В качестве исходных реагентов использовали Al_2O_3 (квалификация «ч. д. а.») и $SrCO_3$ (> 99,99 %; *Fisher Scientific*, США), в качестве активатора люминесценции – Bi_2O_3 (квалификация «х. ч.») и Bi_2O_4 (квалификация «ч. д. а.»). Отметим, что данные о применении Bi_2O_4 как источника ионов висмута в литературе отсутствуют. Смеси исходных реагентов в соответствии с определенным соотношением (см. таблицу) тщательно перетирали в агатовой ступке, помещали в корундовые тигли и подвергали термообработке, после чего опять тщательно растирали. Количество активатора в обоих случаях составляло 3 мас. % по отношению к массе исходной смеси (2 г).

Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) записывали при температуре 298 К на спектрофотометре Agilent Cary 60 (*Agilent Technologies*, США), исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на диф-

рактометре ДРОН-2 (ИЦ «Буревестник», Россия) с использованием CoK_α-излучения. Размеры и форму частиц изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Диаграммы цветности получали исходя из спектров люминесценции исследуемых образцов в программе OriginPro (*OriginLab*).

Обозначение исследуемых образцов в зависимости от их состава и природы активатора

Designation of samples depending on their composition and the nature of the activator

Номер образца	Мольное соотношение исходных реагентов	Активатор
1	$SrCO_3 : Al_2O_3 = 1 : 1$	Bi_2O_3
2	$SrCO_3 : Al_2O_3 = 5 : 3$	
3	$SrCO_3 : Al_2O_3 = 1 : 1$	Bi_2O_4
4	$SrCO_3 : Al_2O_3 = 5 : 3$	

Результаты и их обсуждение

По данным РФА (рис.1), в результате проведения твердофазного синтеза в зависимости от соотношения исходных реагентов (см. таблицу) формируются различные по составу фазы алюмината стронция. Добавление активаторов Bi_2O_3 и Bi_2O_4 не оказывает влияния на их фазовый состав из-за малой концентрации. При соотношении исходных компонентов $SrCO_3 : Al_2O_3 = 1 : 1$ образуется беспримесная фаза $SrAl_2O_4$ моноклинной структуры, при соотношении $SrCO_3 : Al_2O_3 = 5 : 3$ – фаза $Sr_3Al_2O_6$ кубической структуры с примесью $SrAl_2O_4$. Отметим, что рентгенограммы образцов № 3 и 4 идентичны рентгенограммам образцов № 1 и 2 соответственно.

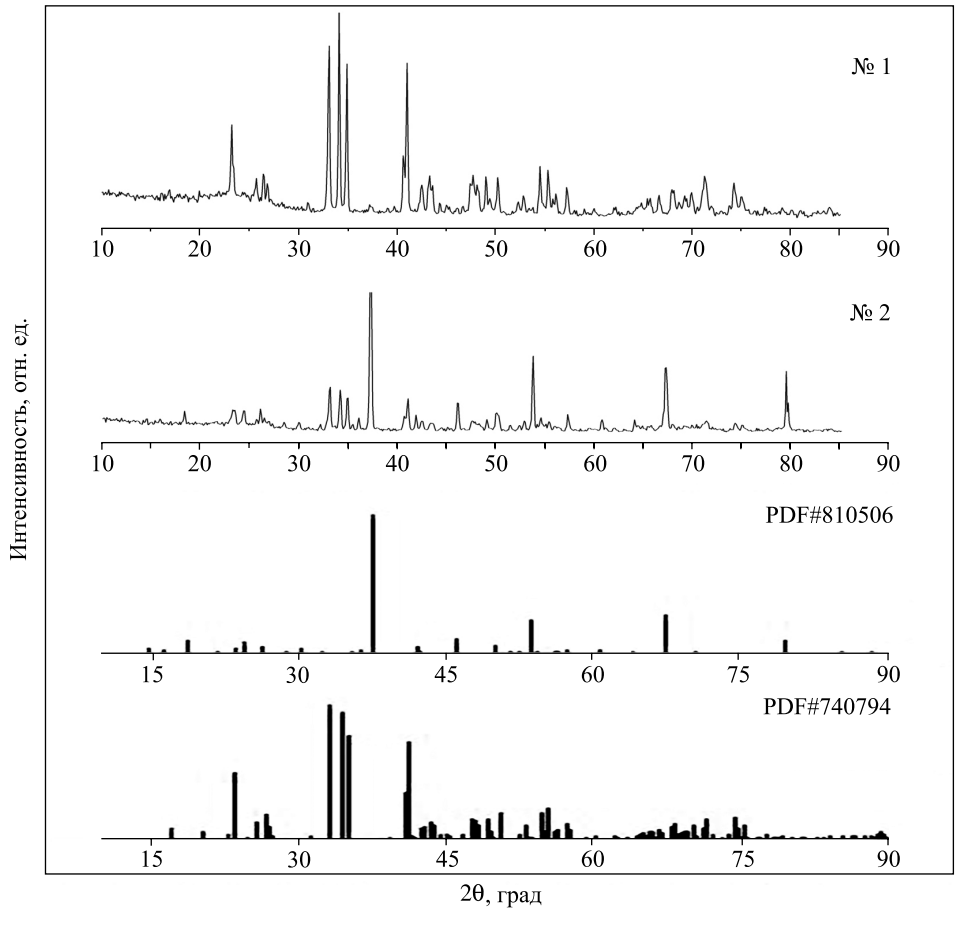

Рис. 1. Рентгенограммы образцов № 1 и 2. Для сравнения приведены справочные рентгенограммы фазы $SrAl_2O_4$ (PDF#740794) и фазы $Sr_3Al_2O_6$ (PDF#810506)

Fig. 1. XRD patterns for No. 1 и 2 samples. Reference XRD patterns of the phases $SrAl_2O_4$ (PDF#740794) and $Sr_3Al_2O_6$ (PDF#810506) are shown for comparison

На СЭМ-фотографиях образцов № 1 и 2 при разном увеличении (рис. 2) видно, что порошки представляют собой крупные агломераты округлых частиц произвольной формы с размерами 10–50 мкм. Размер частиц лежит в пределах 2–10 мкм, причем образец № 1 (см. рис. 2, *а*) состоит из бóльших по размеру частиц.

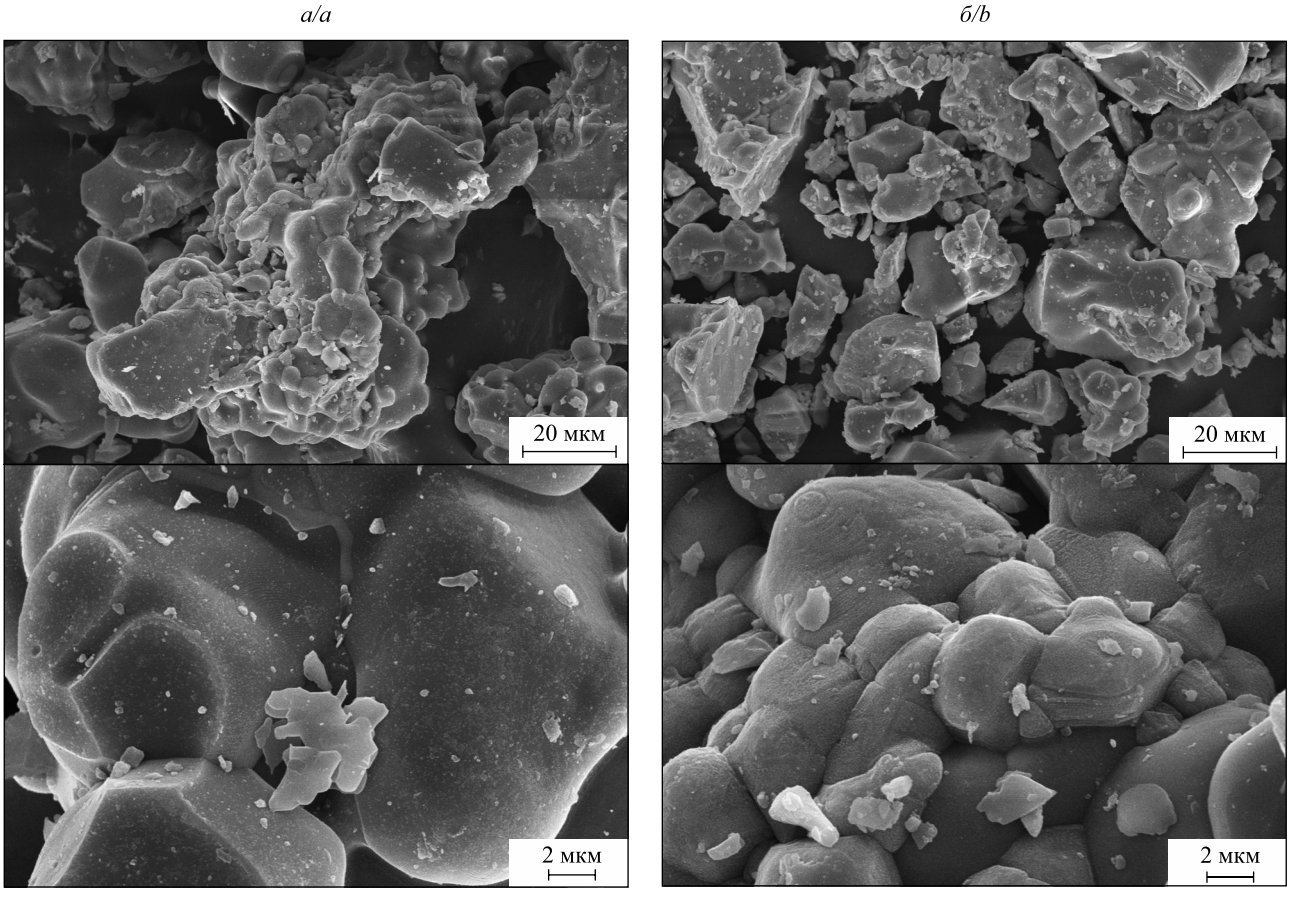

Рис. 2. СЭМ-фотографии образцов № 1 (*а*) и № 2 (*б*) при разном увеличении
Fig. 2. SEM image for No. 1 (*a*) and No. 2 (*b*) samples at different magnifications

СЛ и СВЛ исследуемых образцов представлены на рис. 3. Анализ данных показал, что СВЛ всех синтезированных образцов независимо от фазового состава матрицы и типа активатора идентичны и характеризуются одной узкой полосой с λ_{max} в области 314–320 нм, однако значительно отличаются по интенсивности. Бóльшая интенсивность (~ в 1,3–2,0 раза) наблюдается для образцов, активированных Bi_2O_4.

При $\lambda_{возб}$ = 320 нм СЛ образцов значительно различаются в зависимости от состава и типа активатора. Так, в СЛ образцов состава $SrAl_2O_4$ (№ 1 и 3) независимо от типа активатора присутствуют три полосы люминесценции (394 нм (№ 1), 385 нм (№ 3), 545 нм, 754 нм), различающиеся по интенсивности (см. рис. 3). СЛ образцов состава $Sr_3Al_2O_6$ представляют собой интенсивную узкую полосу с λ_{max} = 400 нм (№ 2) и λ_{max} = 392 нм (№ 4), а также малоинтенсивные уширенные полосы с λ_{max} в области 545 и 754 нм. Подчеркнем тот факт, что независимо от состава матрицы интенсивность люминесценции образцов, активированных Bi_2O_4, значительно (в 2–3 раза) выше, чем интенсивность люминесценции образцов, активированных Bi_2O_3, что хорошо согласуется с СВЛ.

Несмотря на отмеченные выше различия, в СЛ при $\lambda_{возб}$ = 320 нм обращает на себя внимание присутствие во всех образцах трех типов излучательных центров – в области 385–400, 545 и 754 нм, интенсивность которых значительно (до 15−20 раз) различается (см. рис. 3). Наличие этих центров главным образом определяется составом матрицы и в меньшей степени зависит от природы активирующей добавки. С учетом описанных в литературе данных [1] это указывает на то, что активаторами люминесценции в исследуемых образцах являются ионы Bi^{3+}. При вхождении ионов Bi^{3+} в решетку алюмината стронция они будут занимать предпочтительно позиции ионов Sr^{2+}, поскольку их ионный радиус (0,103 нм; КЧ = 6) близок к радиусу Sr^{2+} (0,112 нм; КЧ = 6). Радиус иона Al^{3+} (0,078 нм; КЧ = 6) слишком мал для

его замещения ионом Bi^{3+}. Таким образом, когда ионы Bi^{3+} легируются в решетку алюмината стронция (хозяина) разного состава и структурной организации, они могут образовывать центры эмиссии различной концентрации, способные излучать в широком диапазоне длин волн – от ультрафиолетовой области (400 нм) до зеленой (545 нм) и оранжевой (754 нм) [8]. С учетом диаграммы уровней энергии для Bi^{3+} [1] три полосы эмиссии, наблюдаемые в СЛ образцов, можно интерпретировать как точки переходов в состояния, связанные с уровнями $^3P_1$, $^3P_2$ и $^1P_1$ возбужденной конфигурации $6s^1p^1$ (переходы $^1S_0$ – $^3P_1$, $^3P_2$, $^1P_1$). Проблема однозначного определения природы центров излучения в Bi-активированных образцах требует дальнейшего исследования и является актуальной для их будущих оптических применений.

Как показали рассчитанные диаграммы цветности, наблюдаемые различия в СЛ образцов влияют на цветовую гамму излучения этих образцов (рис. 4).

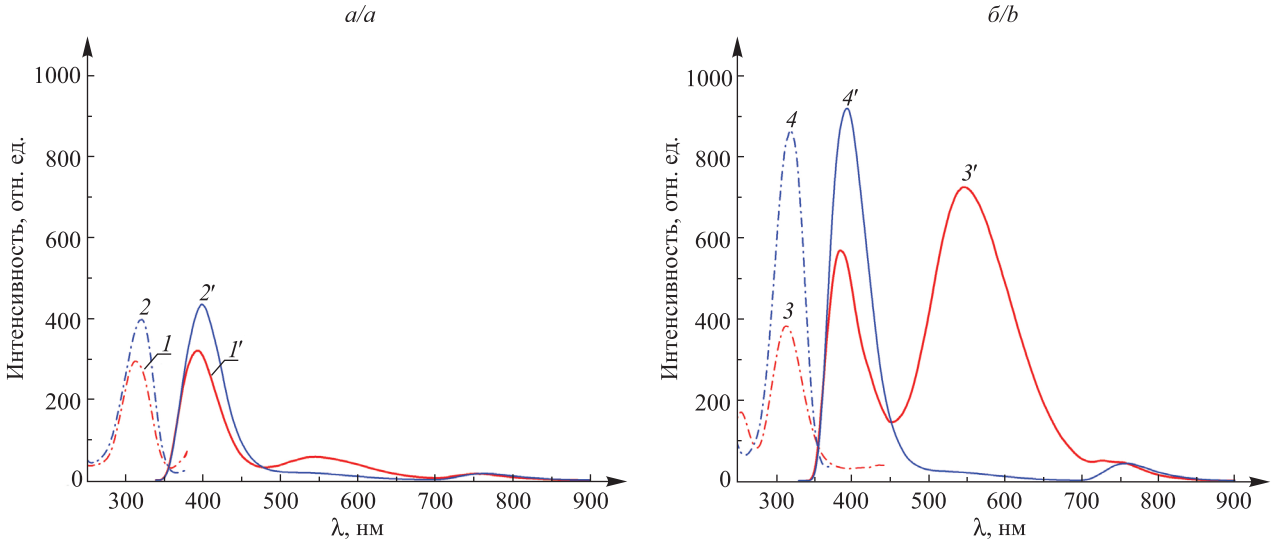

Рис. 3. СВЛ (*1*, *2*) и СЛ (*1′*, *2′*) образцов № 1 и 2 (*а*);
СВЛ (*3*, *4*) и СЛ (*3′*, *4′*) образцов № 3 и 4 (*б*); λ_{ex} = 320 нм, λ_{em} = 400 нм

Fig. 3. Excitation (*1*, *2*) and emission (*1′*, *2′*) spectra for No. 1 and 2 samples (*a*);
excitation (*3*, *4*) and emission (*3′*, *4′*) spectra for No. 3 and 4 samples (*b*); λ_{ex} = 320 nm, λ_{em} = 400 nm

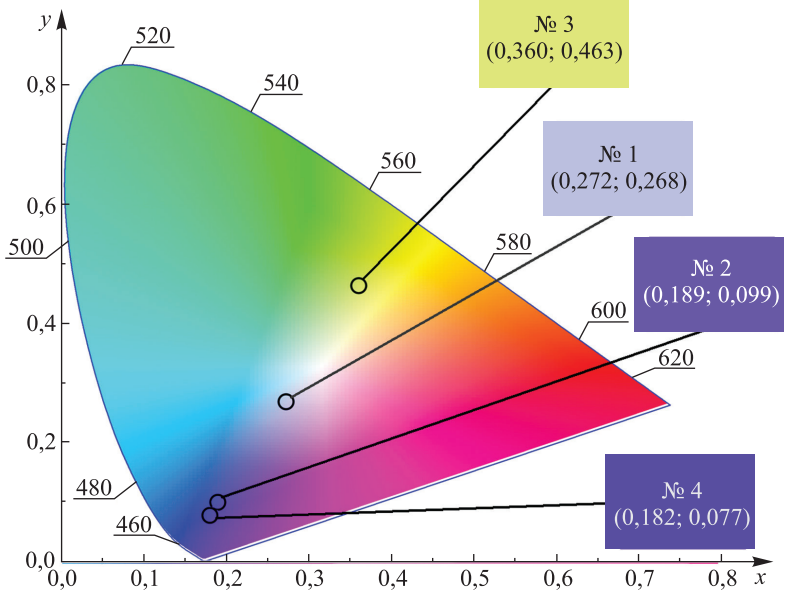

Рис. 4. Диаграмма цветности (цветовое пространство CIE 1931) образцов № 1−4

Fig. 4. Chromaticity diagram (CIE 1931 colour space) for No. 1−4 samples

На основании данных, представленных на рис. 4, можно заключить, что в зависимости от состава люминофора цветовые координаты могут существенно различаться. Так, цвет люминесценции образцов на основе $Sr_3Al_2O_6$ (№ 2 и 4) независимо от природы активатора находится в узких пределах – от синего до фиолетового. Цвет люминесценции образцов на основе $SrAl_2O_4$ изменяется до лазурно-белого (этот цвет может быть интерпретирован как приближающийся к квазибелому) при использовании в качестве активатора Bi_2O_3 (№ 1) или до светлого желто-зеленого при использовании в качестве активатора Bi_2O_4 (№ 3). Отметим также, что образцы на основе $SrAl_2O_4$ характеризуются меньшей насыщенностью цвета, которая определяется близостью точки с соответствующими цветовыми координатами к спектральному локусу.

Также получена серия образцов на основе $Sr_3Al_2O_6$ с разным количеством активатора и построены их диаграммы цветности (рис. 5).

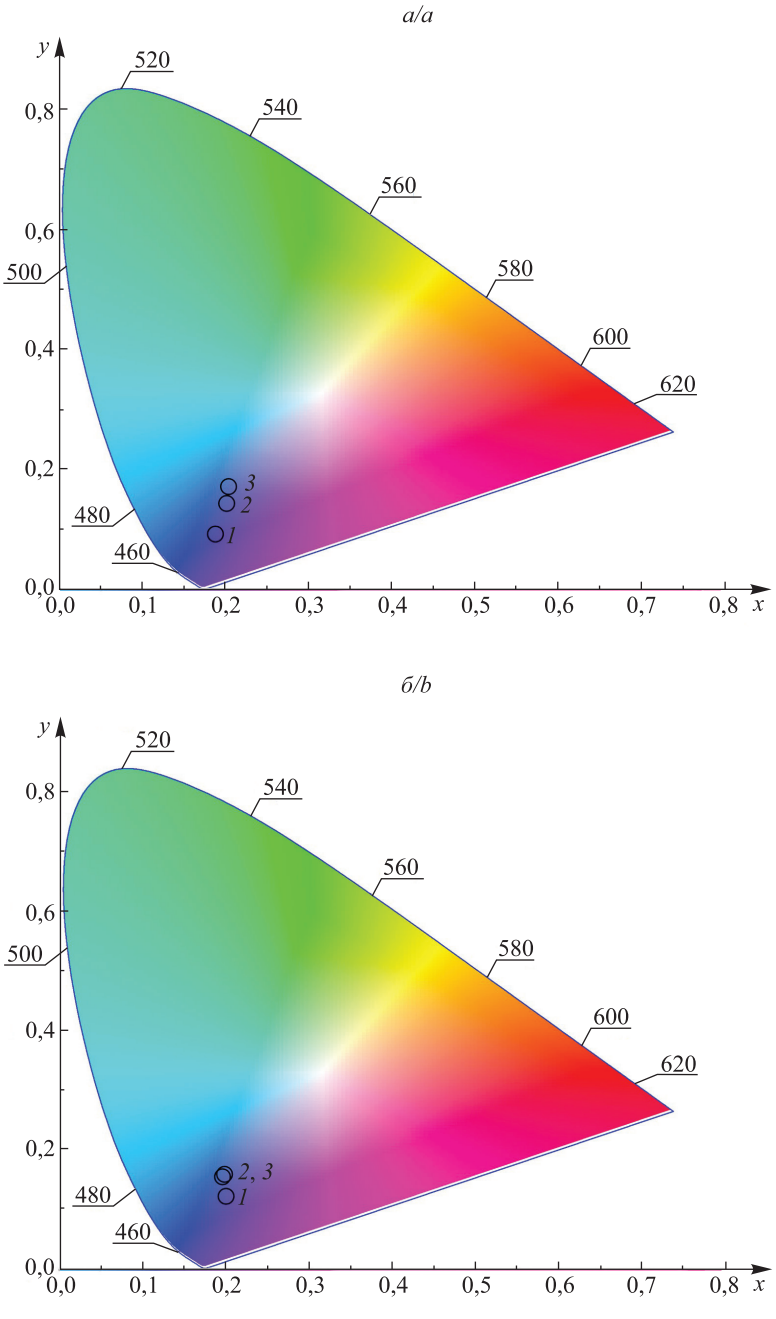

Рис. 5. Диаграммы цветности (цветовое пространство CIE 1931) образцов $Sr_3Al_2O_6$, активированных Bi_2O_3 (*а*) и Bi_2O_4 (*б*), в зависимости от концентрации активатора: *1* – 2,4 мас. %; *2* – 3 мас. %; *3* – 3,6 мас. %

Fig. 5. Chromaticity diagram (CIE 1931 colour space) for Bi_2O_3 (*a*) and Bi_2O_4 (*b*) activated $Sr_3Al_2O_6$ samples depending on the concentration of the activator: *1* – 2.4 wt. %; *2* – 3 wt. %; *3* – 3.6 wt. %

Как следует из рис. 5, увеличение концентрации активатора Bi_2O_3 приводит к более заметным изменениям цвета люминесценции с одновременным уменьшением его насыщенности (см. рис. 5, *а*), чем увеличение концентрации активатора Bi_2O_4 (см. рис. 5, *б*).

Заключение

Таким образом, представленные результаты указывают на перспективность использования Bi-активированных материалов на основе алюминатов стронция в качестве матрицы для получения новых люминофоров, излучающих в широкой области спектра в зависимости от состава, типа активатора и его концентрации. Отметим, что рис. 4 и 5 указывают на возможность тонкого регулирования цветовой гаммы люминесценции исследуемых образцов (Bi-активированных материалов). Это может оказаться важным для их использования в энергосберегающих источниках излучения с улучшенными цветовыми характеристиками.

Библиографические ссылки / References

1. Swart HC, Kroon RE. Ultraviolet and visible luminescence from bismuth doped materials. *Optical Materials: X*. 2019;2:100025. DOI: 10.1016/j.omx.2019.100025.

2. Wei Y, Gao Z, Yun X, Yang H, Liu Y, Li G. Abnormal Bi^{3+}-activated NIR emission in highly symmetric $XAl_{12}O_{19}$ (X = Ba, Sr, Ca) by selective sites occupation. *Chemistry of Materials.* 2020;32(19):8747–8753. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c02814.

3. Kang F, Peng M, Lei DY, Zhang Q. Recoverable and unrecoverable Bi^{3+}-related photoemissions induced by thermal expansion and contraction in $LuVO_4 : Bi^{3+}$ and $ScVO_4 : Bi^{3+}$ compounds. *Chemistry of Materials.* 2016;28(21):7807–7815. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03062.

4. Han J, Pan F, Molokeev MS, Dai J, Peng M, Zhou W, et al. Redefinition of crystal structure and Bi^{3+} yellow luminescence with strong near-ultraviolet excitation in $La_3BWO_9 : Bi^{3+}$ phosphor for white light-emitting diodes. *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2018;10(16):13660–13668. DOI: 10.1021/acsami.8b00808.

5. Dong Q, Xiong P, Yang J, Fu Y, Chen W, Yang F, et al. Bismuth activated blue phosphor with high absorption efficiency for white LEDs. *Journal of Alloys and Compounds.* 2021;885:160960. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160960.

6. Cao R, Fu T, Xu H, Luo W, Peng D, Chen Z, et al. Synthesis and luminescence enhancement of $CaTiO_3 : Bi^{3+}$ yellow phosphor by codoping Al^{3+}/B^{3+} ions. *Journal of Alloys and Compounds.* 2016;674:51–55. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.02.252.

7. Liu D, Yun X, Dang P, Lian H, Shang M, Li G, et al. Yellow/orange-emitting $ABZn_2Ga_2O_7 : Bi^{3+}$(A = Ca, Sr; B = Ba, Sr) phosphors: optical temperature sensing and white light-emitting diode applications. *Chemistry of Materials*. 2020;32(7):3065–3077. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c00054.

8. Xiong P, Li Y, Peng M. Recent advances in super broad infrared luminescence bismuth-doped crystals. *iScience.* 2020;23(10): 101578. DOI: 10.1016/j.isci.2020.101578.

9. Chen Q, Jing W, Yeung YY, Yin M, Duan CK. Mechanisms of bismuth-activated near-infrared photoluminescence – a first-principles study on the $MXCl_3$ series. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2021;23(32):17420–17429. DOI: 10.1039/d1cp01632f.

10. Wei Y, Yang H, Gao Z, Xing G, Molokeev MS, Li G. Bismuth activated full spectral double perovskite luminescence materials by excitation and valence control for future intelligent LEDs lighting. *Chemical Communications.* 2020;56(64):9170–9173. DOI: 10.1039/D0CC03975F.

11. Li Y, Shao Y, Zhang W, Ye S, Zhou J, Chen M. Bismuth-activated, narrow-band, cyan garnet phosphor $Ca_3Y_2Ge_3O_{12} : Bi^{3+}$ for near-ultraviolet-pumped white LED application. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2021;104(12):6299–6308. DOI: 10.1111/jace.18015.

12. Romanov AN, Haula EV, Boldyrev KN, Shashkin DP, Korchak VN. Broadband near-IR photoluminescence of bismuth-doped pollucite-related phase $CsGaGe_2O_6$. *Journal of Luminescence.* 2019;216:116741. DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116741.

13. Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, Murayama Y. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}, Dy^{3+}$. *Journal of the Electrochemical Society.* 1996;143(8):2670. DOI: 10.1149/1.1837067.

14. Eeckhout K, Poelman D, Smet PF. Persistent luminescence in non-Eu^{2+}-doped compounds: a review. *Materials*. 2013;6(7): 2789–2818. DOI: 10.3390/ma6072789.

15. Ye X, Zhuang W, Wang J, Yuan W, Qiao Z. Thermodynamic description of $SrO\text{-}Al_2O_3$ system and comparison with similar systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* 2007;28(4):362–368. DOI: 10.1007/s11669-007-9086-x.

Получена 15.07.2022 / исправлена 01.08.2022 / принята 01.08.2022.
Received 15.07.2022 / revised 01.08.2022 / accepted 01.08.2022.

УДК 547.796.1

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ТРИПОДАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗОЛ-5-ТИОЛОВ

С. В. ВОЙТЕХОВИЧ[1)]***, М. М. ДЕГТЯРИК***[1)]***, А. С. ЛЯХОВ***[1)]***,***
Л. С. ИВАШКЕВИЧ[1)]***, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ***[1)]***, О. А. ИВАШКЕВИЧ***[1)]

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

Новые триподальные лиганды $(R^1N_4CS)_3CH$, где R^1 = Me, Ph, были получены алкилированием 1-R-тетразол-5-тиолов иодоформом в щелочной среде. Эти лиганды идентифицированы на основании данных элементного анализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, комплексного термического анализа, а также рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Ключевые слова: мультиподальные лиганды; тетразол-5-тиолы; алкилирование; рентгеноструктурный анализ.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.01.01 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия»).

Образец цитирования:
Войтехович СВ, Дегтярик ММ, Ляхов АС, Ивашкевич ЛС, Григорьев ЮВ, Ивашкевич ОА. Синтез и строение новых триподальных лигандов на основе тетразол-5-тиолов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022;2:10–18.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-10-18

For citation:
Voitekhovich SV, Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Grigoriev YuV, Ivashkevich OA. Synthesis and structure of novel tripodal ligands based on tetrazol-5-thioles. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:10–18. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-10-18

Авторы:
Сергей Владимирович Войтехович – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Михаил Михайлович Дегтярик – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Александр Семенович Ляхов – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Людмила Сергеевна Ивашкевич – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией физико-химических методов исследования.
Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.
Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Authors:
Sergei V. Voitekhovich, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
voitekhovich@bsu.by
https://orcid.org/0000-0002-7015-5062
Mikhail M. Degtyarik, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
dmonijamm@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-5924-5753
Alexander S. Lyakhov, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
https://orcid.org/0000-0003-4782-4974
Ludmila S. Ivashkevich, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of physico-chemical investigations.
iva@bsu.by
https://orcid.org/0000-0001-5114-8628
Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory for chemistry of condensed systems.
azole@bsu.by
https://orcid.org/0000-0002-8153-835X
Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
ivashkevicho@bsu.by
https://orcid.org/0000-0002-5006-2715

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NOVEL TRIPODAL LIGANDS BASED ON TETRAZOL-5-THIOLES

***S. V. VOITEKHOVICH*[a], *M. M. DEGTYARIK*[a], *A. S. LYAKHOV*[a], *L. S. IVASHKEVICH*[a], *Yu. V. GRIGORIEV*[a], *O. A. IVASHKEVICH*[a]**

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

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

Novel tripodal ligands $(R^1N_4CS)_3CH$, where R^1 = Me, Ph, were synthesised by alkylation of 1-R-tetrazol-5-thioles with iodoform in alkaline media. These ligands were identified based on data of elemental analysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy, thermal analysis, and X-ray diffraction analysis of single crystals.

Keywords: multipodal ligands; tetrazol-5-thioles; alkylation; X-ray diffraction analysis.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.01.01 of the state program of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry»).

Введение

Мультиподальные лиганды и их металлопроизводные все чаще становятся объектами исследований в области химии координационных соединений и бионеорганической химии. Это обусловлено способностью мультиподальных лигандов выступать в качестве три- или тетрадентатных хелатирующих лигандов по отношению к широкому кругу катионов *d*- и *f*-элементов [1], что позволяет использовать данные лиганды как хемосенсоры [2]. Кроме того, комплексные соединения мультиподальных лигандов, являясь миметиками металлопротеинов, интересны в качестве объектов биологических исследований [3; 4]. В связи с этим в последние годы достаточно активно изучались триподальные лиганды на основе пиразола [5], имидазола [6], пиридина [7; 8] и пиримидина [9]. Тетразольные триподальные лиганды исследованы недостаточно [10]. К настоящему времени описан лишь один комплекс на основе лигандов данного типа [11]. Однако тетразольные лиганды, благодаря наличию четырех атомов азота в гетероцикле, обладают большими потенциальными возможностями при комплексообразовании с катионами металлов, что позволит осуществить целенаправленный дизайн металлокомплексов заданного строения на основе указанных лигандов. В настоящем исследовании разрабатывается подход к синтезу триподальных лигандов на основе тетразол-5-тиолов и выявляются особенности их строения.

Материалы и методы исследования

Образцы, растворенные в дейтерированном диметилсульфоксиде, исследовали методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance 500 (США) при рабочей частоте 500 МГц (^{1}H) и 125 МГц (^{13}C). Комплексный термический анализ проводили на термоанализаторе Netzsch STA 429 (Германия). Образцы нагревали со скоростью 10 К/мин в токе азота.

Рентгеновские дифракционные данные получали на дифрактометре Smart Apex II (*Bruker AXS GmbH*, Германия) с использованием излучения MoK_α (графитовый монохроматор). Кристаллическую структуру соединений решали прямыми методами с помощью программы *SIR2014* [12] и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в программе *SHELXL-2014* [13]. Положения атомов водорода рассчитывали геометрически и уточняли в рамках модели «наездник» с $U_{iso}(H) = 1{,}5U_{eq}(C)$ для метильной группы и с $U_{iso}(H) = 1{,}2U_{eq}(C)$ для остальных групп. Молекулярную графику выполняли в программном пакете *PLATON* [14]. Кристаллические структуры синтезированных соединений депозитированы в Кембриджской базе структурных данных (*Cambridge Structural Database*) под номерами CCDC, указанными в табл. 1.

Синтез триподальных тетразолов. Водный раствор (50 мл) гидроксида натрия (1,20 г, 30 ммоль) добавляли к раствору 1-R-тетразол-5-тиола (**1**) (25 ммоль) и иодоформа (2,00 г, 5 ммоль) в 250 мл ацетонитрила. Реакционную смесь кипятили с обратным охлаждением в течение 20 ч, упаривали досуха, остаток экстрагировали дихлорметаном (200 мл). Экстракт упаривали, остаток перекристаллизовывали из ацетонитрила и получали целевые соединения в виде бесцветных кристаллов. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, выращивали медленным упариванием ацетонитрильных растворов на воздухе.

***трис*((1-Метил-1*H*-тетразол-5-ил)тио)метан (2)**. Выход вещества 25 %. Элементный анализ для $C_7H_{10}N_{12}S_3$, %: C 23,17 (рассчитано 23,46), H 2,69 (рассчитано 2,81), N 46,59 (рассчитано 46,90). Температура плавления составляет 143–144 °C. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 6,95 (с, 1H, CH), 4,02 (с, 9H, 3Me); спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 150,6 (CN_4), 58,5 (CH), 35,1 (Me).

***трис*((1-Фенил-1*H*-тетразол-5-ил)тио)метан (3)**. Выход вещества 15 %. Элементный анализ для $C_{22}H_{16}N_{12}S_3$, %: C 48,60 (рассчитано 48,52), H 2,88 (рассчитано 2,96), N 30,99 (рассчитано 30,86). Температура плавления составляет 178–179 °C. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 7,65–7,66 (м, 9H, Ph), 7,59–7,62 (м, 6H, Ph), 7,48 (с, 1H, CH); спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 151,1 (CN_4), 132,5 (C_{Ph}), 130,9 (C_{Ph}), 129,9 (C_{Ph}), 124,6 (C_{Ph}), 57,4 (CH).

Результаты и их обсуждение

Благодаря коммерческой доступности тетразол-5-тиолы представляют особый интерес как прекурсоры для синтеза потенциальных триподальных лигандов. В основу разработанного нами подхода была положена реакция алкилирования по нуклеофильному атому серы тетразол-5-тиолатов, образующихся при депротонировании соответствующих тиолов в щелочной среде. В качестве алкилирующих агентов изучались хлороформ и иодоформ. Обнаружено, что в одинаковых условиях более высокие выходы целевых продуктов достигаются при использовании иодоформа. В случае с хлороформом процесс алкилирования сопровождается образованием значительной доли побочных продуктов, что может быть связано с высокой реакционной способностью дихлоркарбена (:CCl_2), образующегося при взаимодействии хлороформа с водной щелочью. В результате были синтезированы *трис*((1-R-1*H*-тетразол-5-ил)тио)метаны **2** и **3** (рис. 1).

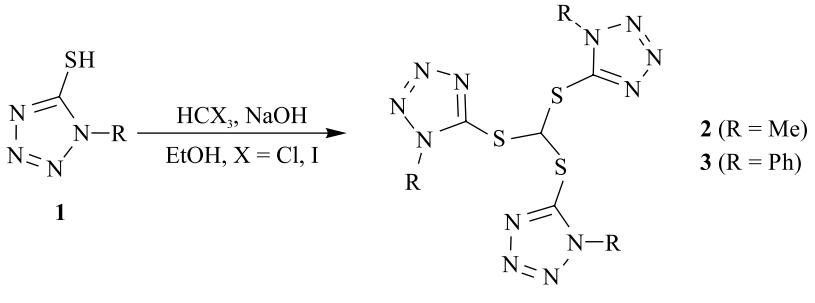

Рис. 1. Схема синтеза триподальных тетразольных лигандов
Fig. 1. Scheme for the synthesis of tripodal tetrazole ligands

Полученные соединения были идентифицированы на основании данных элементного анализа и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{1}H и ^{13}C. Показатели термического анализа указывают на относительно высокую термическую стабильность *трис*((1-R-1*H*-тетразол-5-ил)тио)метанов **2** и **3**. На рис. 2 и 3 представлены кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для этих соединений. Метильное производное **2** плавится при 142–144 °C и остается стабильным в расплаве до ~200 °C. Фенильное производное **3** начинает разлагаться сразу же после плавления (при ~180 °C). Обращает на себя внимание экзотермический характер разложения соединений, сопровождающегося выделением весьма значительной доли газообразных продуктов. В случае с соединением **3** на начальной стадии термолиза потеря массы образца составляет ~50 %.

Структура синтезированных *трис*((1-R-1*H*-тетразол-5-ил)тио)метанов **2** и **3** определена методом рентгеноструктурного анализа. Отметим, что соединение **3** кристаллизуется в виде двух модификаций – **3a** и **3b**. Их монокристаллы для рентгеноструктурного анализа были отобраны непосредственно из реакционной смеси. Структура соединения **2** изучена при комнатной температуре, структуры соединений **3a** и **3b** – при 100 K. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в табл. 1.

Соединение **2** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$, а обе модификации лиганда **3** являются триклинными и кристаллизуются в пространственной группе $P\bar{1}$. В кристаллах соединений **2**, **3a** и **3b** асимметрические ячейки включают одну молекулу. Строение молекул и нумерация их атомов показаны на рис. 4–6. Для нумерации атомов использованы две цифры (кроме центрального фрагмента CS_3), первая из которых соответствует номеру ветви (1, 2, 3), а вторая – номеру атома (согласно номенклатуре ИЮПАК для тетразольных циклов). Хотя триподальные лиганды часто имеют симметрию C_3 или близкую к ней, геометрия молекул соединений **2**, **3a** и **3b** далека от этой симметрии.

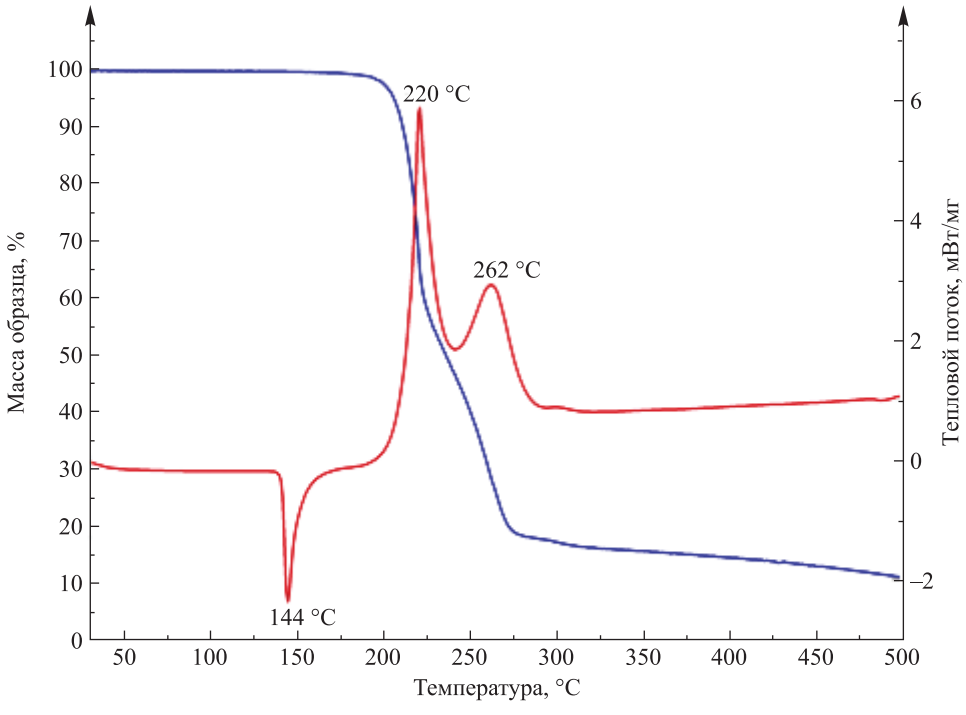

Рис. 2. Графики ТГА и ДСК для соединения **2**

Fig. 2. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry plots for compound **2**

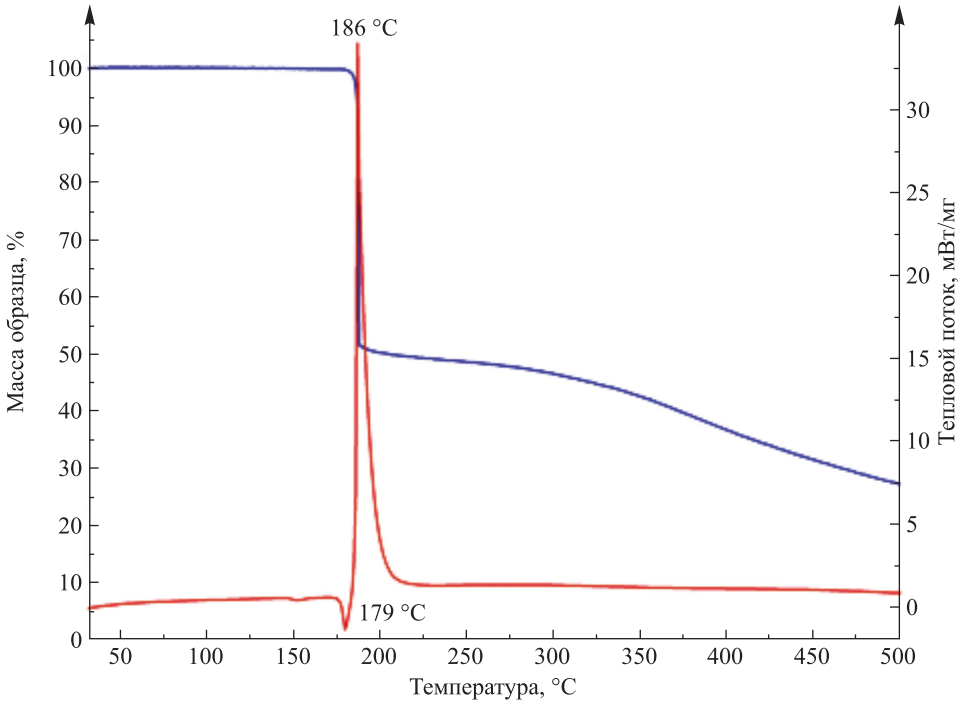

Рис. 3. Графики ТГА и ДСК для соединения **3**

Fig. 3. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry plots for compound **3**

Таблица 1

Кристаллографические данные и параметры уточнения структур соединений 2 и 3

Table 1

Crystal data and structure refinement details for the compounds 2 and 3

Показатели	**2**	**3a**	**3b**
Формула	$C_7H_{10}N_{12}S_3$	$C_{22}H_{16}N_{12}S_3$	$C_{22}H_{16}N_{12}S_3$
Формульный вес	358,45	544,65	544,65
Температура, К	296(2)	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Размеры кристалла, мм	0,39 × 0,30 × 0,28	0,56 × 0,25 × 0,22	0,32 × 0,24 × 0,22
a, Å	6,5031(2)	9,69758(10)	9,1035(2)
b, Å	16,1222(4)	11,42780(12)	12,3104(3)
c, Å	14,3895(3)	12,09478(12)	12,4595(3)
α, град	90	66,0929(4)	66,3804(5)
β, град	93,6459(5)	76,3643(5)	72,7156(5)
γ, град	90	78,2379(4)	69,4569(5)
V, Å^3	1505,60(7)	1181,95(2)	1177,88(5)
Z	4	2	2
$d_{расч}$, г · см$^{-3}$	1,581	1,530	1,536
μ, мм$^{-1}$	0,510	0,354	0,356
Количество:			
рефлексов всего	70 758	27 040	68 032
независимых рефлексов	3778	7213	7214
уточняемых параметров	202	334	334
Goof	1,077	1,033	1,041
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0{,}0324$, $wR_2 = 0{,}0913$	$R_1 = 0{,}0274$, $wR_2 = 0{,}0726$	$R_1 = 0{,}0271$, $wR_2 = 0{,}0728$
R_1, wR_2 [все данные]	$R_1 = 0{,}0358$, $wR_2 = 0{,}0955$	$R_1 = 0{,}0296$, $wR_2 = 0{,}0745$	$R_1 = 0{,}0280$, $wR_2 = 0{,}0735$
Номер в CCDC	2182694	2182692	2182693

Примечание. *V* – объем элементарной ячейки; *Z* – число формульных единиц в элементарной ячейке; $d_{расч}$ – кристаллографическая плотность; μ – линейный коэффициент поглощения; R_1, wR_2 – факторы рассогласования; Goof – критерий качества уточнения структуры.

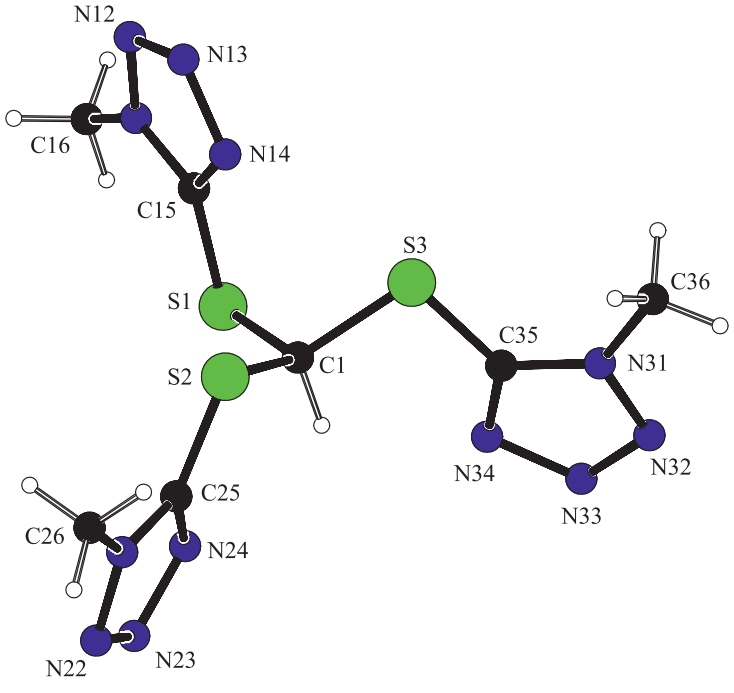

Рис. 4. Строение молекулы соединения **2**
с нумерацией неводородных атомов

Fig. 4. The molecule structure of the compound **2**
with the numbering of non-hydrogen atoms

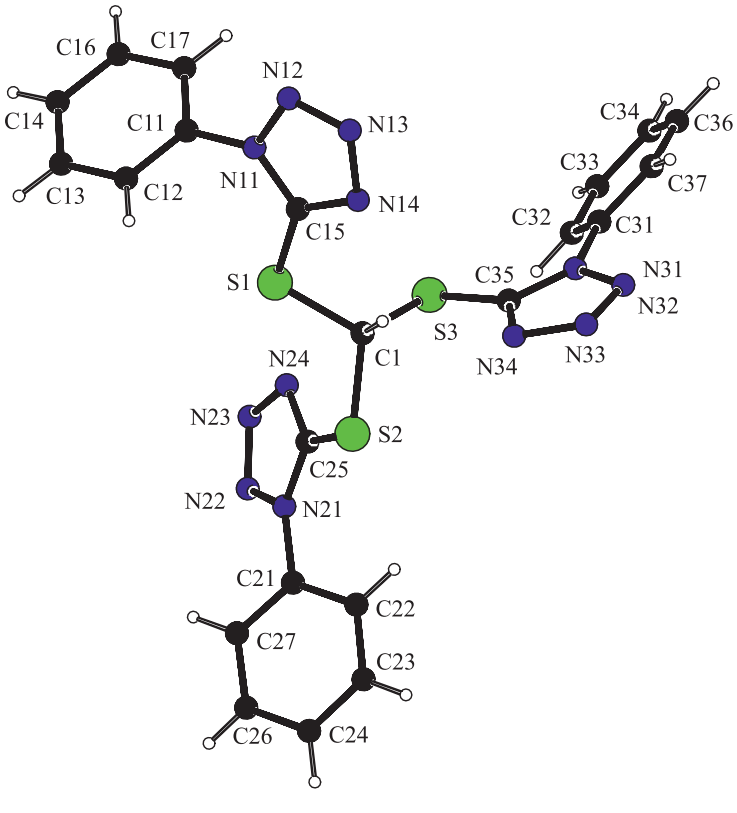

Рис. 5. Строение молекулы соединения **3а**
с нумерацией неводородных атомов

Fig. 5. The molecule structure of the compound **3a**
with the numbering of non-hydrogen atoms

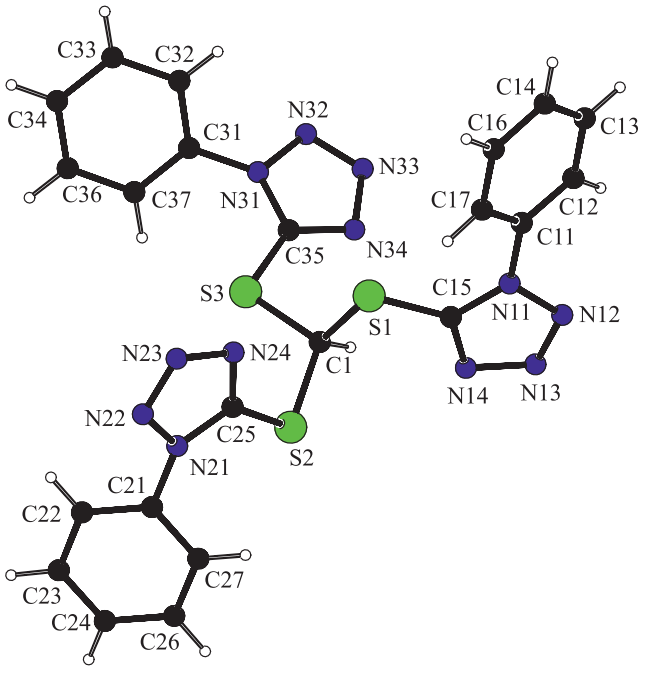

Рис. 6. Строение молекулы соединения **3b** с нумерацией неводородных атомов

Fig. 6. The molecule structure of the compound **3b** with the numbering of non-hydrogen atoms

В табл. 2 для молекул изученных соединений приведены длины некоторых связей в виде интервала, включающего значения для трех ветвей молекулы. Наблюдаемое распределение длин связей в гетероциклах согласуется с их канонической структурой и является типичным для 1,5-дизамещенных тетразолов. При этом наиболее короткими являются связи N^2—N^3, длины которых лежат в узком интервале 1,285(2)–1,2917(11) Å, включающем все значения в кристаллах соединений **2**, **3a** и **3b**. Сравнение длин связей исследованных кристаллов в тетразольном цикле указывает на незначительное влияние природы заместителя у атома N^1 тетразольного цикла на длины этих связей.

Таблица 2

Длины некоторых связей в молекулах лигандов 2, 3a и 3b

Table 2

Some bond lengths in the molecules of ligands 2, 3a and 3b

Связь	Длина связи, Å		
	2	**3a**	**3b**
C1—S	1,8093(16)–1,8199(14)	1,8104(9)–1,8219(9)	1,8112(9)–1,8258(9)
S—C^5	1,7376(13)–1,7412(14)	1,7380(9)–1,7391(9)	1,7389(9)–1,7476(9)
N^1—C^5	1,3302(19)–1,3348(19)	1,3475(12)–1,3535(11)	1,3514(11)–1,3556(11)
N^1—N^2	1,3479(18)–1,3512(17)	1,3621(11)–1,3665(10)	1,3606(10)–1,3629(11)
N^2—N^3	1,285(2)–1,291(2)	1,2884(12)–1,2916(12)	1,2893(12)–1,2917(11)
N^3—N^4	1,3590(18)–1,365(2)	1,3672(11)–1,3717(12)	1,3653(11)–1,3698(11)
N^4—N^5	1,3160(19)–1,3210(18)	1,3216(11)–1,3259(12)	1,3228(11)–1,3242(11)

В каждой триподальной ветви тетразольный и фенильный циклы в молекулах соединений **3a** и **3b** существенно развернуты друг относительно друга. В молекуле соединения **3a** диэдральные углы между среднеквадратичными плоскостями этих циклов составляют 58.00(3)°, 31.59(3)° и 33.06(5)° для ветвей 1, 2, 3 соответственно. Аналогичные значения получены для молекулы соединения **3b**: 33.85(5)°, 43.02(4)° и 47.18(4)°.

В целом основным отличием строения молекул в кристаллах соединений **3a** и **3b** является существенно разное расположение фенилтетразольных фрагментов относительно центрального фрагмента S_3CH.

В изученных соединениях существуют неклассические водородные связи, представленные в табл. 3. Так, в кристалле соединения **2** это только внутримолекулярные связи C1—H1···N34 между атомом водорода центрального фрагмента и атомом азота близлежащего тетразольного цикла. В кристалле соединения **3a** большинство водородных связей также внутримолекулярные с участием атомов водорода центрального фрагмента S_3CH и атомов водорода фенильных циклов, а единственная межмолекулярная связь C24—H24···N24 [$x + 1, y, z$] формирует полимерные цепи, простирающиеся вдоль оси *a* (рис. 7). Однако в кристаллах соединения **3b** существуют две внутримолекулярные связи и три межмолекулярные связи. Последние формируют в кристаллической структуре водородно-связанный трехмерный каркас.

Таблица 3

Геометрические характеристики водородных связей в кристаллической структуре соединений 2, 3a и 3b

Table 3

Hydrogen bonds geometry in the crystal structure of the compounds 2, 3a and 3b

Соединение	Водородная связь			
	D—H···A	H···A, Å	D···A, Å	D—H···A, град
2	C1—H1···N34	2,37	2,952(2)	118
3a	C1—H1···N14	2,33	2,8989(12)	114
	C1—H1···N34	2,37	2,8812(12)	111
	C22—H22···S2	2,66	3,2171(10)	118
	C24—H24···N24 [$x + 1, y, z$]	2,55	3,4628(13)	162
	C32—H32···S3	2,68	3,2259(10)	117
3b	C1—H1···N14	2,38	2,8897(14)	111
	C1—H1···N34 [$-x + 1, -y + 1, -z + 1$]	2,56	3,4692(12)	151
	C17—H17···S1	2,68	3,2174(10)	116
	C37—H37···N13 [$-x + 1, -y + 1, -z + 1$]	2,62	3,2796(13)	127
	C14—H14···N24 [$-x + 1, -y, -z + 2$]	2,46	3,3837(14)	164

Примечание. При обозначении водородных связей в квадратных скобках указаны преобразования симметрии для соответствующих атомов.

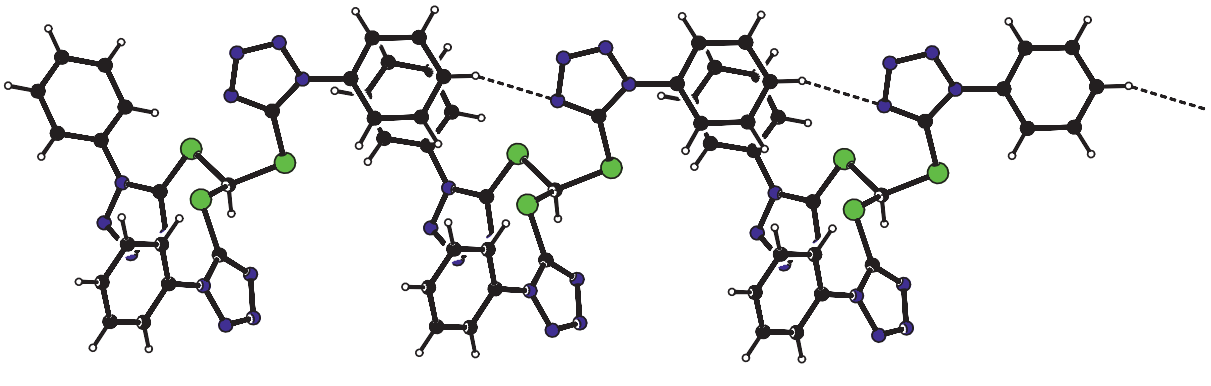

Рис. 7. Водородно-связанная полимерная цепь в кристаллической структуре соединения **3a**

Fig. 7. Hydrogen-bonded polymeric chain in the crystal structure of the compound **3a**

Заключение

Разработан метод синтеза ранее неизвестных *трис*((1-R-1*H*-тетразол-5-ил)тио)метанов, представляющих интерес в качестве триподальных гетероциклических лигандов. Метод синтеза включает в себя алкилирование коммерчески доступных 1-R-тетразол-5-тиолатов иодоформом. Проведенный рентгеноструктурный анализ подтвердил получение целевых соединений и выявил особенности структурной организации их кристаллов.

Библиографические ссылки / References

1. Blackman AG. The coordination chemistry of tripodal tetraamine ligands. *Polyhedron.* 2005;24(1):1–39. DOI: 10.1016/j.poly.2004.10.012.

2. Verdejo B, Inclán M, Clares MP, Bonastre-Sabater I, Ruiz-Gasent M, García-España E. Fluorescent chemosensors based on polyamine ligands: a review. *Chemosensors*. 2022;10(1):1. DOI: 10.3390/chemosensors10010001.

3. Kitajima N, Fujisawa K, Morooka Y. Tetrahedral copper(II) complexes supported by a hindered pyrazolylborate. Formation of the thiolato complex, which closely mimics the spectroscopic characteristics of blue copper proteins. *Journal of the American Chemical Society*. 1990;112(8):3210–3212. DOI: 10.1021/ja00164a052.

4. Qiu D, Kilpatrick L, Kitajima N, Spiro TG. Modeling blue copper protein resonance Raman spectra with thiolate-Cu^{II} complexes of a sterically hindered tris(pyrazolyl)borate. *Journal of the American Chemical Society*. 1994;116(6):2585–2590. DOI: 10.1021/ja00085a044.

5. Martini D, Pellei M, Pettinari C, Skelton BW, White AH. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of Cu(II) derivatives of tris(pyrazol-1-yl)methanes. *Inorganica Chimica Acta*. 2002;333(1):72–82. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)00772-7.

6. Gwengo C, Silva RM, Smith MD, Lindeman SV, Gardinier JR. Toward charge-neutral 'soft scorpionates': coordination chemistry and Lewis acid promoted isomerization of tris(1-organo-imidazol-2-ylthio)methanes. *Inorganica Chimica Acta*. 2009;362(11):4127–4136. DOI: 10.1016/j.ica.2009.06.009.

7. Kinoshita I, Wright LJ, Kubo S, Kimura K, Sakata A, Yano T, et al. Design and synthesis of copper complexes of novel ligands based on the pyridine thiolate group. *Dalton Transactions*. 2003;10:1993–2003. DOI: 10.1039/B210420M.

8. Sattler W, Parkin G. Synthesis, structure, and reactivity of a mononuclear organozinc hydride complex: facile insertion of CO_2 into a Zn—H bond and CO_2-promoted displacement of siloxide ligands. *Journal of the American Chemical Society*. 2011;133(25):9708–9711. DOI: 10.1021/ja2035706.

9. Yoshida Y, Miyamoto R, Nakato A, Santo R, Kuwamura N, Gobo K, et al. Preparation and structural features of Cu(I)Cu(II) coordination polymers obtained by using tripodal complexes as bridging ligands. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2011;84(6):600–611. DOI: 10.1246/bcsj.20100361.

10. Bykhovskaya OV, Matveeva AG, Pasechnik MP, Vologzhanina AV, Matveev SV, Kudryavtsev IY, et al. New Tetrazole tripodal ligand based on triphenylphosphine oxide. *Russian Journal of General Chemistry*. 2019;89(12):2400–2407. DOI: 10.1134/S1070363219120120.

11. Hartdegen V, Klapötke TM, Sproll SM. Synthesis and characterization of a three-dimensional coordination polymer based on copper(II) nitrate and a tridentate tetrazole ligand. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2009;64(11–12):1535–1541. DOI: 10.1515/znb-2009-11-1237.

12. Burla MC, Caliandro R, Carrozzini B, Cascarano GL, Cuocci C, Giacovazzo C, et al. Crystal structure determination and refinement *via SIR2014*. *Journal of Applied Crystallography*. 2015;48(part 1):306–309. DOI: 10.1107/S1600576715001132.

13. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2015;71(part 1):3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.

14. Spek AL. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D*. 2009;65:148–155. DOI: 10.1107/S090744490804362X.

Получена 05.07.2022 / принята 06.07.2022.
Received 05.07.2022 / accepted 06.07.2022.

УДК 547.796.1+54.057+539.26

СИНТЕЗ НОВЫХ МУЛЬТИТОПНЫХ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ

Е. Ю. ГРИГОРЬЕВ[1)]***, Л. С. ИВАШКЕВИЧ***[1)]***, А. С. ЛЯХОВ***[1)]***,***
И. М. ГРИГОРЬЕВА[1)]***, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ***[1)]***, О. А. ИВАШКЕВИЧ***[1)]

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

На примере 5-фенил- и 5-пиридилтетразола показано, что классические методы, такие как нитрование и восстановление, в сочетании с характерными для производных тетразола реакциями алкилирования могут использоваться для получения мультитопных полиядерных тетразолсодержащих лигандов. Разработаны методы получения ряда ранее не описанных полиядерных производных тетразола, сочетающих в молекуле как тетразольный, так и пиридиновый цикл. Состав и строение полученных соединений выявлены методами элементного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии. Для (5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)(5-(пиридин-2-ил)тетразол-1-ил)метана методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура. Установлено, что это соединение образует полимерный 3D-каркас за счет неклассических водородных связей. В структуре данного соединения существует сеть π – π-стекинг-взаимодействий между тетразольными циклами соседних молекул, а также между пиридиновыми циклами.

Ключевые слова: 5-замещенные тетразолы; функционализация; полиядерные производные; синтез; рентгеноструктурный анализ; ЯМР-спектроскопия; ИК-спектроскопия.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.01.01 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия»).

Образец цитирования:
Григорьев ЕЮ, Ивашкевич ЛС, Ляхов АС, Григорьева ИМ, Григорьев ЮВ, Ивашкевич ОА. Синтез новых мультитопных тетразолсодержащих лигандов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022;2:19–29.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-19-29

For citation:
Grigoriev EY, Ivashkevich LS, Lyakhov AS, Grigorieva IM, Grigoriev YV, Ivashkevich OA. Synthesis of new multitope tetrazole-containing ligands. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:19–29. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-19-29

Авторы:
Евгений Юрьевич Григорьев – младший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Людмила Сергеевна Ивашкевич – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией физико-химических методов исследования.
Александр Семенович Ляхов – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Инна Михайловна Григорьева – научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.
Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Authors:
Evgeny Y. Grigoriev, junior researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
evgenygrigoriev.minsk@mail.ru
Ludmila S. Ivashkevich, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of physico-chemical investigations.
iva@bsu.by
https://orcid.org/0000-0001-5114-8628
Alexander S. Lyakhov, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
https://orcid.org/0000-0003-4782-4974
Inna M. Grigorieva, researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
inna.61@mail.ru
Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory for chemistry of condensed systems.
azole@bsu.by
https://orcid.org/0000-0002-8153-835X
Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
ivashkevicho@bsu.by
https://orcid.org/0000-0002-5006-2715

CC BY NC

SYNTHESIS OF NEW MULTITOPE TETRAZOLE-CONTAINING LIGANDS

E. Y. GRIGORIEV[a], *L. S. IVASHKEVICH*[a], *A. S. LYAKHOV*[a], *I. M. GRIGORIEVA*[a], *Y. V. GRIGORIEV*[a], *O. A. IVASHKEVICH*[a]

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

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

Drawing the experience of 5-phenyl- and 5-pyridyltetrazoles, it was shown that classical nitration-reduction methods in combination with typical alkylation reactions of tetrazole derivatives can be used to obtain multitopic polynuclear tetrazole-containing ligands. Methods for the preparation of a number of previously undescribed polynuclear tetrazole derivatives, including those combining both tetrazole and pyridine rings in the molecule, have been developed. The composition and structure of the obtained compounds were determined by elemental analysis, single crystal X-ray diffraction, NMR and IR spectroscopy. For (5-(pyridin-2-yl)tetrazol-2-yl)(5-(pyridin-2-yl)tetrazol-1-yl)methane the crystalline structure was determined and it was found that this compound forms a 3D polymer framework due to non-classical hydrogen bonds. In its crystal structure there is a network of π – π stacking interactions between tetrazole rings of neighbouring molecules, as well as between pyridine rings.

Keywords: 5-substituted tetrazoles; functionalisation; polynuclear derivatives; synthesis; single crystal X-ray diffraction; NMR spectroscopy; IR spectroscopy.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.01.01 of the state program of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry»).

Введение

Современное развитие координационной химии во многом связано с синтезом новых лигандных систем, в которых могут реализовываться различные типы координационных связей. Органические соединения, содержащие два и более координационно-активных фрагмента, представляют научный и практический интерес, поскольку на основе этих соединений получают полиядерные комплексы и координационные полимеры. Благодаря наличию нескольких электронодонорных центров органические соединения могут участвовать в процессах самосборки супрамолекулярных ансамблей, свойства которых в значительной мере определяются структурой лиганда. Весьма перспективными объектами исследований в этом плане являются производные тетразола, которые в тетразольном цикле имеют четыре координационно-активных атома азота и, следовательно, позволяют получать широкий круг комплексов металлов, обладающих рядом таких специфических свойств, как спин-кроссовер, ферромагнетизм, способность селективно сорбировать газы и др. [1–15]. Благодаря своей реакционной способности битопные и мультитопные тетразолсодержащие лиганды представляют также интерес в качестве полупродуктов для синтеза веществ, проявляющих биологическую и каталитическую активность. Однако мультитопные тетразолсодержащие лиганды изучены недостаточно, что связано в первую очередь с их синтетической труднодоступностью. Таким образом, поиск подходов к синтезу новых представителей этого класса азотистых гетероциклов является весьма актуальной задачей. Ранее проведены ряд исследований в области синтетической и координационной химии производных тетразола [16–23]. Настоящая работа посвящена разработке методов синтеза новых представителей мультитопных тетразолсодержащих лигандов с использованием преимущественно классических методов органической химии.

Материалы и методы исследования

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировали на приборе Bruker Avance 500 (США) в дейтерированном диметилсульфоксиде при рабочих частотах 500 МГц (^{1}H) и 125 МГц (^{13}C). ИК-спектры (область 4000–500 см$^{-1}$) записывали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 (*Nicolet*, США). Дифференциальный термический анализ проводили на анализаторе Netzsch STA 449 (Германия) в атмосфере азота (тигли Al_2O_3). Нагревание в интервале температур 30–500 °C осуществляли со скоростью 10 град/мин. Рентгеновские монокристальные дифракционные данные получали на дифрактометре Smart Apex II (*Bruker AXS GmbH*, Германия) с использованием излучения MoK_α (графитовый монохроматор). Кристаллическую структуру соединений решали прямыми методами с применением программы *SIR2014* [24] и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в программе *SHELXL-2014* [25]. Молекулярную графику выполняли в программном пакете *PLATON* [26].

5-Фенилтетразол и 2-(тетразол-5-ил)пиридин получены взаимодействием бензонитрила и 2-цианопиридина соответственно с азидом аммония в диметилформамиде [27], бис(5-фенилтетразол-2-ил) метан – алкилированием 5-фенилтетразола дииодметаном [28]. Использовались реагенты и растворители квалификации не ниже «ч.».

Синтез 5-(3-нитрофенил)тетразола (b). К раствору 14,6 г (0,1 моль) 5-фенилтетразола (**a**) в 150 мл концентрированной серной кислоты при перемешивании порционно добавляли 20,2 г (0,2 моль) KNO_3 с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50 °С. По окончании процесса реакционную смесь перемешивали 3 ч при температуре 70 °С, после чего охлаждали до комнатной температуры и выливали на 1 л льда. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили в вакууме при комнатной температуре. Получали 12,93 г (67,7 %) 5-(3-нитрофенил)тетразола в виде светло-желтого порошка с температурой плавления 140–142 °С. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 7,88–8,81 (м, 4H, Ph); спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 121,4, 125,5, 128,1, 131,2, 133,0, 148,2, 154,9; $C_7H_5N_5O_2$ (191,15), %: C 44,09 (рассчитано 43,98), H 2,69 (рассчитано 2,64), N 36,01 (рассчитано 36,64).

Синтез бис(5-(3-нитрофенил)тетразол-2-ил)метана (c). Раствор 7,64 г (0,04 моль) 5-(3-нитрофенил)тетразола (**b**), 5,36 г (0,02 моль) дииодметана и 4,04 г (0,04 моль) триэтиламина в 40 мл диметилформамида перемешивали с обратным охлаждением при 100 °С в течение 20 ч. По окончании процесса реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и медленно выливали при перемешивании в 500 мл воды. К образовавшейся суспензии добавляли 20 % раствор NaOH до достижения pH 10–12, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили в вакууме при комнатной температуре. Получали 7,6 г (96,4 %) бис(5-(3-нитрофенил)тетразол-2-ил)метана (**c**) в виде желтого аморфного порошка с температурой плавления 128–130 °С после перекристаллизации из смеси диметилформамид – вода (3 : 1). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 8,68–9,57 (м, 8H, Ph), 8,80 (с, 2H, CH_2); спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 64,8, 121,0, 125,6, 127,4, 131,3, 132,7, 148,2, 163,5; $C_{15}H_{10}N_{10}O_4$ (394,30), %: C 45,25 (рассчитано 45,69), H 2,81 (рассчитано 2,56), N 36,01 (рассчитано 35,71).

Синтез бис(5-(3-аминофенил)тетразол-2-ил)метана (d). Смесь 3,94 г (0,01 моль) бис(5-(3-нитрофенил)тетразол-2-ил)метана (**c**) и 20,2 г (0,17 моль) олова в 100 мл 20 % соляной кислоты кипятили с обратным охлаждением в течение 5 ч. По окончании процесса реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и доводили pH фильтрата до 10–12 с помощью 20 % раствора NaOH. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали на фильтре водой, сушили при комнатной температуре и экстрагировали горячим (80–90 °С) диметилформамидом (2 · 35 мл). Экстракт фильтровали, фильтрат выливали в 500 мл воды, образовавшийся осадок отделяли фильтрованием и сушили в вакууме при комнатной температуре. Получали 2,1 г (62,9 %) бис(5-(3-аминофенил)тетразол-2-ил)метана (**d**) в виде бесцветного аморфного порошка с температурой плавления 200–203 °С (с разложением). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 6,65–7,80 (м, 8H, Ph), 7,19 (с, 2H, CH_2), 5,43 (с, 2H, NH_2); спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 64,5, 111,4, 113,7, 116,3, 126,3, 127,8, 129,7, 165,7; $C_{15}H_{14}N_{10}$ (334,34), %: C 53,46 (рассчитано 53,89), H 4,41 (рассчитано 4,22), N 41,12 (рассчитано 41,89).

Синтез гидрохлорида 5-(3-аминофенил)тетразола (e). Смесь 1,11 г (0,005 8 моль) 5-(3-нитрофенил) тетразола (**b**) и 7,1 г (0,059 моль) олова в 70 мл 20 % соляной кислоты кипятили с обратным охлаждением в течение 4 ч. По окончании процесса реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и доводили pH фильтрата до 10–12 с помощью 20 % раствора NaOH. Осадок отделяли фильтрованием, промывали на фильтре водой, фильтрат нейтрализовали концентрированной соляной кислотой до pH 3–4 и упаривали в вакууме. Остаток экстрагировали 40 мл кипящего этанола. После упаривания этанольного экстракта до 5–6 мл образовавшийся осадок гидрохлорида 5-(3-аминофенил) тетразола (**e**) отфильтровывали и сушили в вакууме при комнатной температуре. Получали 0,86 г (75 %) порошка кремового цвета с температурой плавления 212–215 °С (с разложением). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 7,2–8,0 (м, 4H, Ph), 8,0 (с, 3H, NH_3^+); спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 129,9, 134,2, 134,4, 135,3, 137,9, 140,4, 144,9; $C_7H_8ClN_5$ (197,62), %: C 43,06 (рассчитано 42,54), H 4,03 (рассчитано 4,22), N 35,16 (рассчитано 35,44).

Синтез 5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразола (f). К смеси 7,0 г (0,035 6 моль) гидрохлорида 5-(3-аминофенил)тетразола (**e**), 3,1 г (0,048 моль) азида натрия и 19,3 г (0,130 2 моль) триэтилортоформиата при перемешивании добавляли 20,8 г (0,347 моль) ледяной уксусной кислоты. Полученную реакционную смесь перемешивали с обратным охлаждением при 100 °С в течение 3 ч. По окончании процесса реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в 350 мл 10 % раствора соляной кислоты. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при комнатной температуре. Получали 4,27 г (55,7 %) 5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразола в виде бесцветного порошка с температурой плавления 195–198 °С (с разложением). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 7,88–8,60 (м, 4H, Ph), 10,22 (с, 1H, $CH_{тетразол}$); спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 128,9, 131,4, 133,0, 137,4, 138,2, 140,9, 144,1, 152,0; $C_8H_6N_8$ (214,19), %: C 44,35 (рассчитано 44,86), H 2,53 (рассчитано 2,82), N 52,06 (рассчитано 52,32).

Синтез бис(5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол-2-ил)метана (I). ***Метод А.*** К смеси 0,835 г (0,002 5 моль) бис(5-(3-аминофенил)тетразол-2-ил)метана (**d**), 0,358 г (0,005 5 моль) азида натрия и 2,22 г (0,015 моль) триэтилортоформиата при перемешивании добавляли 2,64 г (0,044 моль) ледяной уксусной кислоты. Полученную реакционную смесь перемешивали с обратным охлаждением при 100 °С в течение 3 ч. По окончании процесса реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в 100 мл 5 % раствора соляной кислоты. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при комнатной температуре. Получали 1,065 г (96,8 %) бис(5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол-2-ил)метана в виде светло-коричневого порошка с температурой плавления 137–140 °С. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 7,84–8,58 (м, 8H, Ph), 7,98 (с, 2H, CH_2), 10,25 (с, 2H, $CH_{тетразол}$); спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 64,8, 118,8, 123,5, 127,5, 128,3, 131,3, 134,5, 142,4, 164,0; $C_{17}H_{12}N_{16}$ (440,38), %: C 46,18 (рассчитано 46,36), H 2,53 (рассчитано 2,65), N 52,06 (рассчитано 51,59).

Метод Б. Раствор 2,14 г (0,01 моль) 5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразола (**f**), 1,34 г (0,005 моль) дииодметана и 1,21 г (0,012 моль) триэтиламина в 15 мл диметилформамида перемешивали с обратным охлаждением при 100 °С в течение 20 ч. По окончании процесса реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и медленно выливали при перемешивании в 100 мл воды. К образовавшейся суспензии добавляли 20 % раствор NaOH до достижения pH 10–12, осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили в вакууме при комнатной температуре. Получали 1,6 г (72,7 %) бис(5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол-2-ил)метана в виде светло-коричневого аморфного порошка с температурой плавления 133–136 °С.

Синтез 1,4-бис(2-(5-(пиридин-2-ил)-2*H*-тетразол-2-ил)пропан-2-ил)бензола (II). К перемешиваемой смеси 4 г (0,027 2 моль) 2-(тетразол-5-ил)пиридина и 30 мл 40 % хлорной кислоты добавляли 2,64 г (0,013 6 моль) 1,4-бис(4-гидроксилизопропил)бензола. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. По окончании процесса реакционную смесь выливали в 200 мл воды. Образовавшийся осадок перхлората 1,4-бис(2-(5-(пиридин-2-ил)-2*H*-тетразол-2-ил)пропан-2-ил)бензола отфильтровывали, промывали на фильтре водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при комнатной температуре. После перекристаллизации из этанольного раствора КОН получали 3,8 г (61,7 %) 1,4-бис(2-(5-(пиридин-2-ил)-2*H*-тетразол-2-ил)пропан-2-ил)бензола (**II**) в виде бесцветного порошка с температурой разложения 212–215 °С. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 2,14 (с, 12H, 4 · CH_3), 7,16 (с, 4H, Ph), 7,66–8,76 (м, 8H, Py); спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 39,4, 123,1, 125,2, 125,9, 139,7, 143,3, 144,5, 148,7, 162,7; $C_{24}H_{24}N_{10}$ (452,21), %: C 63,22 (рассчитано 63,70), H 5,51 (рассчитано 5,35), N 30,16 (рассчитано 30,95).

Алкилирование 2-(тетразол-5-ил)пиридина. Раствор 2,18 г (0,014 8 моль) 2-(тетразол-5-ил)пиридина, 1,98 г (0,007 4 моль) дииодметана и 1,48 г (0,014 8 моль) триэтиламина в 50 мл диметилформамида перемешивали с обратным охлаждением при 110–120 °С в течение 20 ч. По окончании процесса реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и медленно выливали при перемешивании в 200 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили в вакууме при комнатной температуре. Получали 1,97 г (87 %) светло-коричневого порошка, представляющего собой, по данным ЯМР-спектроскопии, смесь изомерных продуктов алкилирования 2-(тетразол-5-ил)пиридина – бис(5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)метана (**IIIa**) и (5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)(5-(пиридин-2-ил)тетразол-1-ил)метана (**IIIb**) – в соотношении примерно 1 : 1. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 8,0 (с, 2H, CH_2), 8,1 (с, 2H, CH_2), 7,5–8,8 (м, 16H, $CH_{пиридил}$); спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 59,5, 62,3, 122,6, 124,2, 124,3, 125,5, 126,3, 126,6, 137,6, 138,4, 138,5, 143,0, 143,3, 145,4, 149,3, 149,8, 150,2, 152,1, 152,2, 164,5; $C_{13}H_{10}N_{10}$ (306,29), %: C 50,29 (рассчитано 50,98), H 3,11 (рассчитано 3,29), N 45,06 (рассчитано 45,73).

Результаты и их обсуждение

Известно, что одним из широко применяемых методов получения 1-замещенных тетразолов является реакция гетероциклизации первичных аминов с триэтилортоформиатом и азидом натрия [29]. Для получения N-незамещенных тетразолов также используют реакции алкилирования. В качестве алкилирующих агентов при проведении процесса в щелочной среде чаще всего применяют галоидные алкилы и диалкилсульфаты, в случае кислотно-катализируемого алкилирования – спирты и олефины, структура которых способствует стабилизации образующихся из них карбокатионов [30]. В рамках настоящей работы используются именно эти синтетические подходы для получения новых, не описанных в литературе представителей полиядерных тетразолов: бис(5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол-2-ил)метана (**I**), 1,4-бис(2-(5-(пиридин-2-ил)-2*H*-тетразол-2-ил)пропан-2-ил)бензола (**II**) и смеси изомерных бис(5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)метана (**IIIa**) и (5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)(5-(пиридин-2-ил)тетразол-1-ил)метана (**IIIb**).

В целях разработки оптимального метода синтеза бис(5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол-2-ил)метана (**I**) нами изучены три способа получения полиядерного тетразола, схемы которых представлены на рис. 1.

Первый способ (метод А) предполагал использование 5-фенилтетразола (**a**) в качестве исходного соединения, нитрование которого с последующими алкилированием получаемого нитрофенилтетразола, восстановлением нитрогруппы и гетероциклизацией образующегося амина должно было привести к получению целевого бис(5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол-2-ил)метана (**I**). В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что нитрование 5-фенилтетразола (**a**) гладко протекает в нитрующей системе KNO_3 – H_2SO_4. При этом как при низких (0–5 °С), так и при повышенных температурах (70–80 °С) нитрование идет в *мета*-положение фенильного цикла. Независимо от условий проведения нитрования образование динитропроизводных не наблюдается. Получаемый 5-(3-нитрофенил)тетразол (**b**) легко вступает в реакцию алкилирования с дииодметаном, селективно образуя бис(5-(3-нитрофенил)тетразол-2-ил)метан (**c**). В результате восстановления бис(5-(3-нитрофенил)тетразол-2-ил)метана (**c**) оловом в кислой среде образуется с выходом более 60 % бис(5-(3-аминофенил)тетразол-2-ил)метан (**d**), гетероциклизация которого с триэтилортоформиатом и азидом натрия в уксусной кислоте приводит к целевому бис(5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол-2-ил)метану (**I**) с выходом более 90 %. Выход целевого соединения **I** в результате реализации описанной цепочки превращений составляет 40 %.

Еще одним исследованным вариантом получения бис(5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол-2-ил)метана (**I**) является метод Б. Восстановление 5-(3-нитрофенил)тетразола (**b**) гладко протекает в системе Sn – HCl, однако выделение и очистка 5-(3-аминофенил)тетразола (**e**) связаны с определенными трудностями, поскольку в молекуле этого соединения содержится как основная, так и кислотная функция. Нам удалось выделить этот амин в виде гидрохлорида. В результате его гетероциклизации с триэтилортоформиатом и азидом натрия получен 5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол (**f**) с выходом более 55 %, алкилирование которого дииодметаном селективно приводит к образованию целевого продукта **I**. Выход соединения **I** в результате реализации описанного метода составляет 21 %.

Третий способ (метод С) предполагал использование бис(5-фенилтетразол-2-ил)метана (**g**) в качестве исходного соединения, нитрование которого с последующими восстановлением нитрогруппы и гетероциклизацией получаемого амина могло приводить к целевому бис(5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол-2-ил)метану (**I**). В результате проведенных исследований экспериментально установлено, что независимо от температурных режимов при нитровании бис(5-фенилтетразол-2-ил)метана (**g**) нитрующей системой KNO_3 – H_2SO_4 образуется трудноразделимая обычными методами смесь нитросоединений, в которой, по данным ЯМР-спектроскопии, наряду с целевым бис(5-(3-нитрофенил)тетразол-2-ил)метаном (**h**) присутствуют около 15 % продуктов побочных реакций по метиленовой группе исходного бис(5-фенилтетразол-2-ил)метана (**g**). В связи с этим в дальнейшую реакцию восстановления вводился неочищенный продукт **h**. В процессе восстановления в системе Sn – HCl наблюдалось полное растворение последнего, что подтверждает получение на предыдущей стадии именно нитропроизводного **h**. По данным ЯМР-спектроскопии, выделенный продукт также является смесью целевого бис(5-(3-аминофенил)тетразол-2-ил)метана (**i**) и продуктов побочных реакций. В результате гетероциклизации полученного «сырого» амина **i** с триэтилортоформиатом и азидом натрия в уксусной кислоте выделен твердый продукт, в котором, по данным ЯМР-спектроскопии (характеристичный сигнал циклического CH тетразольного цикла в области 9,5–10,3 м. д.), наряду с целевым бис(5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол-2-ил)метаном (**I**) присутствуют в значительных количествах примеси других тетразолсодержащих соединений. Очистить продукт методами перекристаллизации и колоночной хроматографии не удалось.

Все синтезированные, ранее не описанные соединения исследованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах полученных тетразолов наряду с полосами поглощения заместителей наблюдается поглощение средней интенсивности с 20–25 острыми пиками в области 700–1400 $см^{-1}$, среди которых выделяется группа из 3–5 интенсивных полос при 970–1180 $см^{-1}$, характерная для валентно-деформационных колебаний тетразольного цикла. В ЯМР-спектрах (^1H) синтезированных соединений фиксируются мультиплеты фенильных групп в интервале 7,5–9,0 м. д. и синглеты CH тетразольного цикла в области 10,0 м. д. В ЯМР-спектрах (^{13}C) характеристичными являются сигналы углеродного атома тетразольного цикла в интервале 155–165 м. д. (C-замещенный тетразол) и 140–150 м. д. (N-замещенный тетразол).

В целях получения новых соединений, сочетающих в молекуле как несколько тетразольных, так и других азотсодержащих циклов, в рамках настоящей работы изучены процессы алкилирования 2-(тетразол-5-ил)пиридина бифункциональными алкилирующими агентами – 1,4-бис(4-гидроксилизопропил)бензолом и дииодметаном.

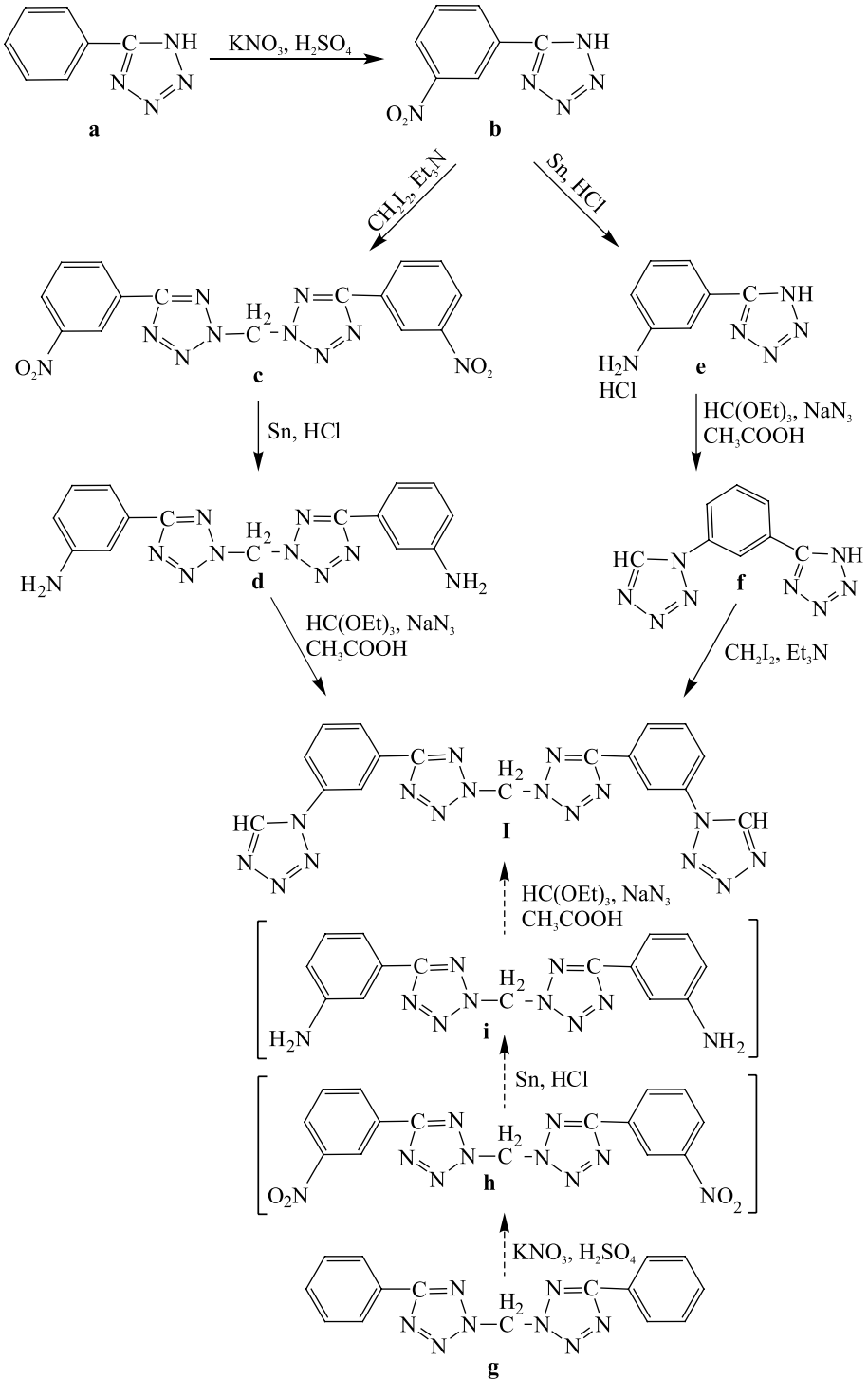

Рис. 1. Схема синтеза бис(5-(3-(тетразол-1-ил)фенил)тетразол-2-ил)метана (**I**):
a → **b** → **c** → **d** (метод А), **a** → **b** → **e** → **f** (метод Б),
g → **h** → **i** (метод С)

Fig. 1. Synthesis of bis(5-(3-(tetrazol-1-yl)phenyl)tetrazol-2-yl)methane (**I**):
a → **b** → **c** → **d** (method A), **a** → **b** → **e** → **f** (method B),
g → **h** → **i** (method C)

В ходе исследования установлено, что проведение алкилирования 2-(тетразол-5-ил)пиридина 1,4-бис(4-гидроксилизопропил)бензолом в концентрированной серной кислоте не приводит к ожидаемому результату в связи с недостаточной устойчивостью алкилирующего агента в этих условиях. Замена концентрированной серной кислоты на 65 % $HClO_4$ позволяет исключить разложение алкилирующего агента, и процесс селективно приводит к образованию перхлората 1,4-бис(2-(5-(пиридин-2-ил)-2*H*-тетразол-2-ил)пропан-2-ил)бензола, который переводят в свободное основание путем перекристаллизации из спиртового раствора щелочи. Выход конечного продукта – 1,4-бис(2-(5-(пиридин-2-ил)-2*H*-тетразол-2-ил)пропан-2-ил)бензола (**II**) – составляет около 62 %. Схема реакции приведена на рис. 2.

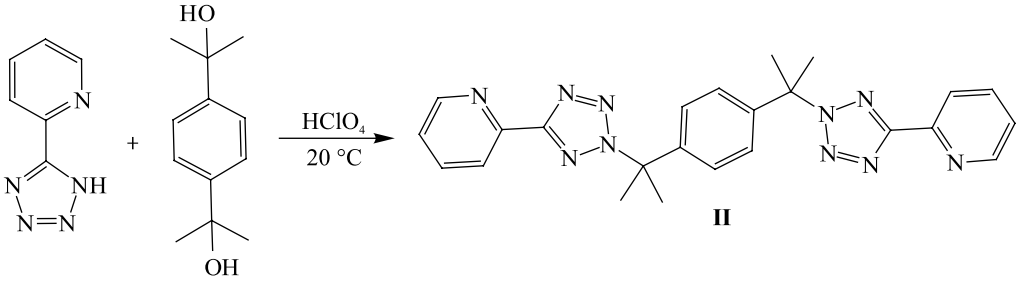

Рис. 2. Схема синтеза 1,4-бис(2-(5-(пиридин-2-ил)-2*H*-тетразол-2-ил)пропан-2-ил)бензола (**II**)
Fig. 2. Synthesis of 1,4-bis(2-(5-(pyridin-2-yl)-2*H*-tetrazol-2-yl)propan-2-yl)benzene (**II**)

Согласно данным дифференциального термического анализа соединение **II** начинает экзотермично разлагаться без плавления при температуре 215 °C. Процесс разложения протекает в две стадии с максимумами экзоэффектов при 245 и 319 °C.

Алкилирование 2-(тетразол-5-ил)пиридина дииодметаном (рис. 3) протекает неселективно с образованием смеси изомерных бис(5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)метана (**IIIa**) и (5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)(5-(пиридин-2-ил)тетразол-1-ил)метана (**IIIb**) в соотношении примерно 1 : 1, разделение которых методами перекристаллизации и колоночной хроматографии осуществить не удалось.

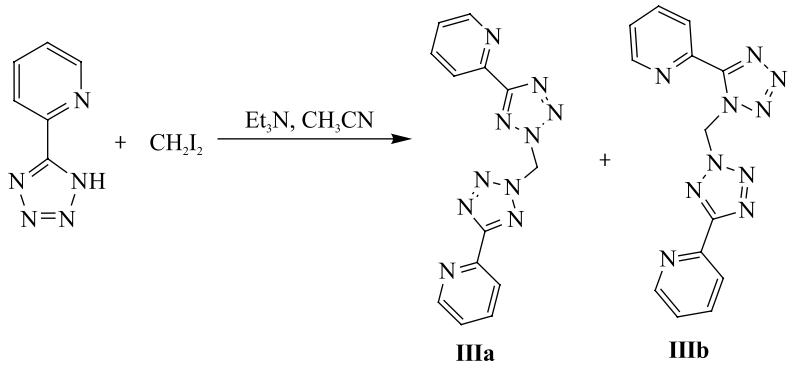

Рис. 3. Схема алкилирования 2-(тетразол-5-ил)пиридина дииодметаном
Fig. 3. Alkylation of 2-(tetrazol-5-yl)pyridine with diiodomethane

По данным рентгеноструктурного анализа, (5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)(5-(пиридин-2-ил)тетразол-1-ил)метан (**IIIb**) кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ с двумя молекулами в элементарной ячейке. Основные кристаллографические данные соединения и параметры уточнения структуры приведены в таблице, строение молекулы показано на рис. 4. Геометрические характеристики тетразольных и пиридиновых циклов молекулы имеют обычные значения. Диэдральный угол между среднеквадратичными плоскостями циклов C11/N15 (пиридиновый) и N11/C15 (тетразольный) составляет 7,03(9)°, а для циклов C21/N25 и N21/C25 – 16,06(8)°. В кристаллической структуре **IIIb** существуют водородные связи C—H···N между атомами водорода метиленовой группы и атомами азота пиридинового цикла, а также между атомами водорода пиридинового цикла и атомами азота обоих тетразольных циклов. Эти неклассические водородные связи формируют полимерный 3D-каркас. Проекция кристаллической структуры соединения **IIIb** вдоль оси *b* представлена на рис. 5. Следует отметить, что в структуре данного соединения существует сеть π – π-стекинг-взаимодействий меж-

ду тетразольными циклами соседних молекул, а также между пиридиновыми циклами. Для наиболее значимых из них расстояния между центрами тяжести циклов Cg···Cg варьируются в интервале 3,4573(9)–3,7314(1) Å при диэдральных углах между плоскостями соответствующих циклов $\alpha = 0°$. Эти взаимодействия являются дополнительными в водородно-связанном трехмерном каркасе.

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры (5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)(5-(пиридин-2-ил)тетразол-1-ил)метана (IIIb)

Main crystallographic data and structure refinement details for (5-(pyridin-2-yl)tetrazol-2-yl)(5-(pyridin-2-yl)tetrazol-1-yl)methane (IIIb)

Показатели	**IIIb**
Формула	$C_{13}H_{10}N_{10}$
Формульный вес	306,31
Температура, К	100(2)
λ-Излучение, Å	0,710 73
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$
a, Å	6,79900(10)
b, Å	9,4459(2)
c, Å	11,1683(2)
α, град	110,6179(11)
β, град	94,4559(14)
γ, град	91,4361(13)
V, Å^3	668,23(2)
Z	2
$d_{расч}$, г · см$^{-3}$	1,522
μ, мм$^{-1}$	0,105
Размеры кристалла, мм	0,31 × 0,17 × 0,06
Количество:	
рефлексов всего	14 223
независимых рефлексов	3760 [R_{int} = 0,033 5]
уточняемых параметров	244
Goof	1,041
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0,049 7, wR_2 = 0,131 1
R_1, wR_2 [все данные]	R_1 = 0,077 1, wR_2 = 0,145 8

Примечание. *V* – объем элементарной ячейки; *Z* –число формульных единиц в элементарной ячейке; $d_{расч}$ – кристаллографическая плотность; μ – линейный коэффициент поглощения; R_1, wR_2 – факторы рассогласования; Goof – критерий качества уточнения структуры.

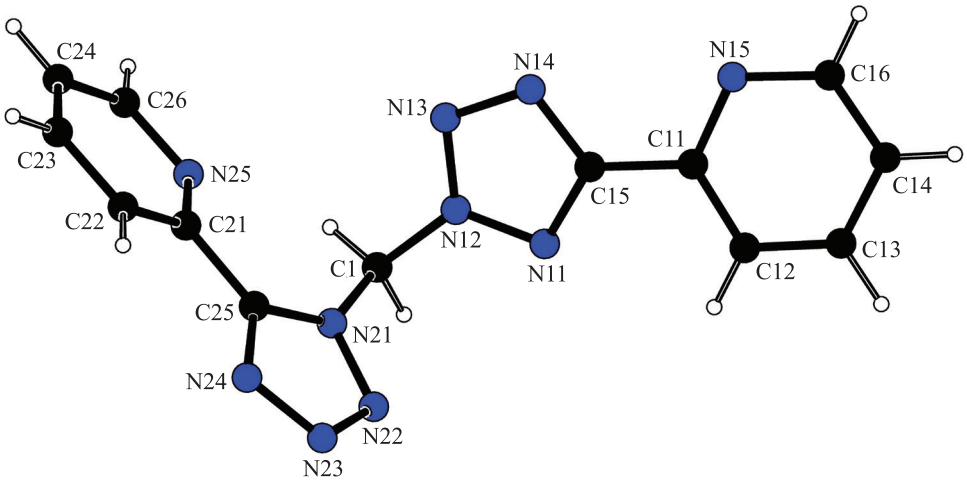

Рис. 4. Строение молекулы
(5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)(5-(пиридин-2-ил)тетразол-1-ил)метана (**IIIb**)

Fig. 4. The molecular structure
of (5-(pyridin-2-yl)tetrazol-2-yl)(5-(pyridin-2-yl)tetrazol-1-yl)methane (**IIIb**)

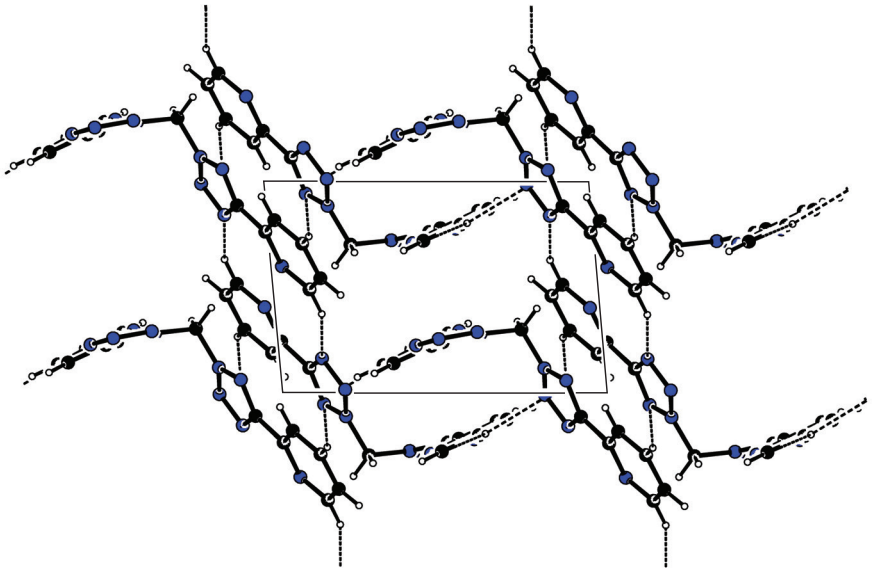

Рис. 5. Проекция кристаллической структуры
(5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)(5-(пиридин-2-ил)тетразол-1-ил)метан (**IIIb**) вдоль оси *b*.
Штриховые линии показывают водородные связи

Fig. 5. Projection of the crystal structure
of (5-(pyridin-2-yl)tetrazol-2-yl)(5-(pyridin-2-yl)tetrazol-1-yl)methane (**IIIb**) along the *b* axis.
Dashed lines show hydrogen bonds

Заключение

На примере 5-фенил- и 5-пиридилтетразола показано, что классические методы, такие как нитрование и восстановление, в сочетании с характерными для производных тетразола реакциями алкилирования могут использоваться для получения мультитопных полиядерных тетразолсодержащих лигандов. Разработаны методы синтеза ряда ранее не описанных полиядерных производных тетразола, сочетающих в молекуле как тетразольный, так и пиридиновый цикл. Состав и строение полученных соединений определены методами элементного анализа, рентгеноструктурного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии. Для (5-(пиридин-2-ил)тетразол-2-ил)(5-(пиридин-2-ил)тетразол-1-ил)метана определена кристаллическая структура. Установлено, что это соединение образует полимерный 3D-каркас за счет неклассических водородных связей. Полиядерные производные тетразола являются перспективными объектами исследований, поскольку они позволяют получать широкий круг комплексов металлов. Также эти соединения представляют интерес в качестве полупродуктов, используемых для синтеза веществ с биологической и каталитической активностью.

Библиографические ссылки / References

1. Gaponik PN, Voitekhovich SV, Ivashkevich OA. Metal derivatives of tetrazoles. *Russian Chemical Reviews.* 2006;75(6): 507–539. DOI: 10.1070/RC2006v075n06ABEH003601.

2. Zhao H, Qu Z-R, Ye H-Y, Xiong R-G. In situ hydrothermal synthesis of tetrazole coordination polymers with interesting physical properties. *Chemical Society Reviews.* 2008;37(1):84–100. DOI: 10.1039/b616738c.

3. Aromi G, Barrios LA, Roubeau O, Gamez P. Triazoles and tetrazoles: prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coordination Chemistry Reviews.* 2011;255(5–6):485–546. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.10.038.

4. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Advances in synthesis of tetrazoles coordinated to metal ions. *Arkivoc*. 2012(i):45–65. DOI: 10.3998/ark.5550190.0013.102.

5. Massi M, Stagni S, Ogden MI. Lanthanoid tetrazole coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews.* 2018;375: 164–172. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.11.017.

6. Tăbăcaru A, Pettinari C, Galli S. Coordination polymers and metal-organic frameworks built up with poly(tetrazolate) ligands. *Coordination Chemistry Reviews.* 2018;372:1–30. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.05.024.

7. Shvedenkov YuG, Virovets AV, Lavrenova LG. Magnetic properties and crystal structure of the dichlorobis(1-allyltetrazole)cobalt(II) complex. *Russian Chemical Bulletin.* 2003;52(6):1353–1357. DOI: 10.1023/A:1024823027050.

8. Shvedenkov Y, Bushuev MB, Romanenko G, Lavrenova L, Ikorskii V, Gaponik P, et al. Magnetic anisotropy of new layered copper(II) bromide complexes of 1-substituted tetrazoles. *European Journal of Inorganic Chemistry.* 2005;9:1678–1682. DOI: 10.1002/ejic.200400505.

9. Almeida Paz FA, Klinowski J, Vilela SMF, Tomé JPC, Cavaleiro JAS, Rocha J. Ligand design for functional metal – organic frameworks. *Chemical Society Reviews.* 2012;41(3):1088–1110. DOI: 10.1039/C1CS15055C.

10. Coronado E, Giménez-Marqués M, Mínguez Espallargas G, Rey FI, Vitórica-Yrezábal IJ. Spin-crossover modification through selective CO_2 sorption. *Journal of the American Chemical Society.* 2013;135(43):15986–15989. DOI: 10.1021/ja407135k.

11. Xue DX, Cairns AJ, Belmabkhout Y, Wojtas L, Liu Y, Alkordi MH, et al. Tunable rare-earth fcu-MOFs: a platform for systematic enhancement of CO_2 adsorption energetics and uptake. *Journal of the American Chemical Society.* 2013;135(20):7660–7667. DOI: 10.1021/ja401429x.

12. Boldog I, Domasevitch KV, Baburin IA, Ott H, Gil-Hernandez B, Sanchiz J, et al. A rare alb-4,8-Cmce metal-coordination network based on tetrazolate and phosphonate functionalized 1,3,5,7-tetraphenyladamantane. *CrystEngComm*. 2013;15(6):1235–1243. DOI: 10.1039/C2CE26819A.

13. Boldog I, Domasevitch KV, Sanchiz J, Mayer P, Janiak C. 1,3,5,7-Tetrakis(tetrazol-5-yl)-adamantane: the smallest tetrahedral tetrazole-functionalized ligand and its complexes formed by reaction with anhydrous $M(II)Cl_2$ (M = Mn, Cu, Zn, Cd). *Dalton Transactions.* 2014;43(33):12590–12605. DOI: 10.1039/C4DT01022A.

14. Boldog I, Domasevitch K, Maclaren JK, Heering C, Makhloufi G, Janiak C. A fluorite isoreticular series of porous framework complexes with tetrahedral ligands: new opportunities for azolate PCPs. *CrystEngComm*. 2014;16(2):148–151. DOI: 10.1039/C3CE42162G.

15. Xing G, Zhang Y, Cao X. Bifunctional 3D porous Cu(I) metal – organic framework with gas sorption and luminescent properties. *Journal of Molecular Structure.* 2017;1146:793–796. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.06.058.

16. Grigorieva IM, Serebryanskaya TV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Bogomyakov AS, et al. Transition metal chelate complexes with tetrazole derived Mannich base: metal dependent architecture and properties. *Polyhedron*. 2018;151:74–81. DOI: 10.1016/j.poly.2018.05.012.

17. Ivanova AD, Grigoriev YV, Komarov YV, Sukhikh TS, Bogomyakov AS, Sheludyakova LA, et al. First examples of Co(II), Ni(II), and Cu(II) coordination compounds with 1-(pyrid-2-yl)-1*H*-tetrazole: synthesis, structure and properties. *Polyhedron.* 2020; 189:114750. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114750.

18. Voitekhovich S, Grigoriev Y, Lyakhov A, Matulis VE, Ivashkevich LS, Bogomyakov AS, et al. 1-(1,2,4-Triazol-3-yl)-1*H*-tetrazoles and their complexation with copper(II) chloride. *Polyhedron*. 2020;176:114299. DOI: 10.1016/j.poly.2019.114299.

19. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Klose J, Kersting B, et al. Polymeric chain complexes of copper(II) chloride with 1,5-disubstituted tetrazoles: structure and magnetic properties. *Polyhedron*. 2021;194:114907. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114907.

20. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Shiman DI, Grigoriev YV, Ivashkevich LS, Klose J, et al. 1,3-Bis(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl) propane and its coordination polymers with Cu_2Cl_4 and Cu_3Cl_6 units. *Polyhedron*. 2020;190:114793. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114793.

21. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. 2-(1*H*-Tetrazol-1-yl)thiazole: complexation and copper-assisted tetrazole ring transformation. *Polyhedron.* 2019;171:423–432. DOI: 10.1016/j.poly.2019.07.030.

22. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. The first organocopper tetrazole derivative: synthesis and characterization. *Dalton Transactions*. 2016;45(34):13406–13414. DOI: 10/1039/C6DT02306A.

23. Serebryanskaya TV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Grigoriev YV, Kritchenkov AS, Khrustalev VN, et al. Novel tetrazole Pt^{II} and Pd^{II} complexes with enhanced water solubility: synthesis, structural characterization and evaluation of antiproliferative activity. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2021;236(1–2):23–32. DOI: 10.1515/zkri-2020-0082.

24. Burla MC, Caliro R, Carrozzini B, Cascarano GL, Cuocci C, Giacovazzo C, et al. Crystal structure determination and refinement via SIR2014. *Journal of Applied Crystallography.* 2015;48(part 1):306–309. DOI: 10.1107/S1600576715001132.

25. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Sructural Chemistry.* 2015; 71(part 1):3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.

26. Spek AL. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D*. 2009;D65(part 2):148–155. DOI: 10.1107/S090744490804362X.

27. Finnegan WG, Henry RA, Lofquist R. An improved synthesis of 5-substituted tetrazoles. *Journal of the American Chemical Society.* 1958;80(15):3908–3911. DOI: 10.1021/ja01548a028.

28. Lyakhov AS, Gaponik PN, Grigoriev YV, Ivashkevich LS. Bis(5-phenyltetrazol-2-yl)methane. *Acta Crystallographica*. 2002; 58(7):o381–o383. DOI: 10.1107/S0108270102008466.

29. Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Karavai VP, Ivashkevich OA. Synthesis of tetrazole and its derivatives by heterocyclization reaction involving primary amines, orthoesters, and azides. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017;53(6–7):670–681. DOI: 10.1007/s10593-017-2108-7.

30. Ostrovskii VA, Koldobskii GI, Trifonov RE. 6.07 – Tetrazoles. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*. 2008;6:257–423.

Получена 13.04.2022 / принята 27.06.2022.
Received 13.04.2022 / accepted 27.06.2022.

УДК 538.9, 544.2, 53.047

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В НАНОЧАСТИЦАХ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА, ЛЕГИРОВАННОГО ГАДОЛИНИЕМ

***Ю. А. ФЕДОТОВА*[1)], *В. Э. ГУМЕННИК*[2)], *С. А. ВОРОБЬЕВА*[3)], *М. М. ДЕГТЯРИК*[3)], *А. А. ХАРЧЕНКО*[1)], *Я. ПШЕВОЗНИК*[2)], *Ч. КАПУСТА*[2)]**

[1)]*Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Горно-металлургическая академия им. Станислава Сташица, пр. А. Мицкевича, 30, 30-059, г. Краков, Польша*
[3)]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь*

Химическим осаждением из водных растворов получены порошки $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, $Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$ и $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$. Методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ядерного гамма-резонанса (ЯГР) исследованы фазовый состав и локальное окружение ионов железа в наночастицах оксида железа, легированного гадолинием. Интерпретация рентгенограмм и ЯГР-спектров свидетельствует о наличии в образцах суперпозиции маггемита γ-Fe_2O_3

Образец цитирования:
Федотова ЮА, Гуменник ВЭ, Воробьева СА, Дегтярик ММ, Харченко АА, Пшевозник Я, Капуста Ч. Фазовый состав и локальное окружение ионов железа в наночастицах оксида железа, легированного гадолинием. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022;2:30–37.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-30-37

For citation:
Fedotova JA, Gumiennik UE, Vorobyova SA, Degtyarik MM, Kharchanka AA, Przewoznik Ja, Kapusta Cz. Phase composition and local environment of iron ions in gadolinium-doped iron oxide nanoparticles. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:30–37. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-30-37

Авторы:
Юлия Александровна Федотова – доктор физико-математических наук; заместитель директора.
Владислав Эдмундович Гуменник – аспирант кафедры физики твердого тела факультета физики и прикладной информатики. Научный руководитель – Я. Пшевозник.
Светлана Александровна Воробьева – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Михаил Михайлович Дегтярик – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Андрей Андреевич Харченко – кандидат физико-математических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов.
Януш Пшевозник – доктор наук (химия); профессор кафедры физики твердого тела факультета физики и прикладной информатики.
Чеслав Капуста – доктор наук (химия), профессор; профессор кафедры физики твердого тела факультета физики и прикладной информатики.

Authors:
Julia A. Fedotova, doctor of science (physics and mathematics); deputy director.
julia@hep.by
https://orcid.org/0000-0002-4471-0552
Uladzislaw E. Gumiennik, postgraduate student at the department of solid state physics, faculty of physics and applied computer science.
uladzislaw.gumiennik@gmail.com
https://orcid.org/0000-0003-3375-0054
Svetlana A. Vorobyova, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
vorobyova@bsu.by
https://orcid.org/0000-0003-2221-909X
Mikhail M. Degtyarik, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
dmonijamm@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-5924-5753
Andrei A. Kharchanka, PhD (physics and mathematics), docent; senior researcher at the laboratory of advanced materials physics.
xaatm@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-7274-1380
Janusz Przewoznik, doctor of science (chemistry); professor at the department of solid state physics, faculty of physics and applied computer science.
januszp@agh.edu.pl
https://orcid.org/0000-0002-2313-7611
Czeslaw Kapusta, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of solid state physics, faculty of physics and applied computer science.
kapusta@agh.edu.pl
https://orcid.org/0000-0002-4061-0124

и гидроксида железа α-FeOOH. Обнаружено, что при осаждении порошков в присутствии нитрата гадолиния наблюдается увеличение содержания гидроксида железа α-FeOOH, который исчезает после отжига при 200 °С.

Ключевые слова: магнитные наночастицы; гидроксиды; химическое осаждение; рентгеноструктурный анализ; локальный атомный порядок.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Х21ВТНГ-003).

PHASE COMPOSITION AND LOCAL ENVIRONMENT OF IRON IONS IN GADOLINIUM-DOPED IRON OXIDE NANOPARTICLES

***J. A. FEDOTOVA*[a], *U. E. GUMIENNIK*[b], *S. A. VOROBYOVA*[c], *M. M. DEGTYARIK*[c], *A. A. KHARCHANKA*[a], *Ja. PRZEWOZNIK*[b], *Cz. KAPUSTA*[b]**

[a]*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus*
[b]*AGH University of Science and Technology, 30 Mickiewicza Avenue, Krakow 30-059, Poland*
[c]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*
Corresponding author: A. A. Kharchanka (xaatm@mail.ru)

$FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, $Fe_{2.95}Gd_{0.05}O_4$ and $Fe_{2.9}Gd_{0.1}O_4$ powders were obtained by chemical precipitation from aqueous solutions. The phase composition and local environment of iron ions in gadolinium-doped iron oxide nanoparticles were studied by X-ray diffraction analysis and nuclear gamma resonance (NGR) spectroscopy. Interpretation of radiographs and NGR spectra of synthesised samples indicates the presence of a superposition of maghemite γ-Fe_2O_3 and iron hydroxide α-FeOOH in the samples. It was found that under the deposition of powders in the presence of gadolinium nitrate, an increase in the content of iron hydroxide α-FeOOH is observed, which disappears after annealing at 200 °C.

Keywords: magnetic nanoparticles; hydroxides; chemical precipitation; X-ray diffraction analysis; local atomic order.

Acknowledgements. The work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project X21VTNG-003).

Введение

Наночастицы оксидов железа (магнетит Fe_3O_4 и маггемит γ-Fe_2O_3) обладают уникальным сочетанием свойств, к числу которых относятся достаточно высокая намагниченность насыщения (до 80 э. м. е./г), варьируемая коэрцитивная сила, химическая стабильность, биосовместимость, а также относительно легкая с технологической точки зрения возможность получать необходимые размер, форму, кристаллическую решетку и состав наночастиц [1–3]. Многофункциональность указанных наночастиц открывает перспективы их применения в новой области – тераностике (theranostics), которая сочетает диагностику различных заболеваний (например, магниторезонансную томографию) с терапией, включая адресную доставку лекарств, гипертермию и т. д. [1; 2]. Размеры наночастиц оксидов железа, применяемые в биомедицине, как правило, должны находиться в нанодиапазоне, т. е. иметь меньшие либо сопоставимые с клетками, вирусами, белками или генами размеры [3].

В мире ведется активный поиск легирующих элементов, которые позволят улучшить функциональные параметры наночастиц оксидов железа для различных биомедицинских применений. К числу перспективных элементов для легирования, активно влияющих на магнитные характеристики Fe_3O_4, относятся редкоземельные элементы, такие как гадолиний. Поскольку концентрация внедряемой примеси гадолиния заметно модифицирует отклик материалов на внешнее магнитное поле, проведены систематические исследования структуры и свойств наночастиц $Fe_{3-x}Gd_xO_4$, легированного Gd^{3+} в диапазоне концентраций 0,5–10,0 мол. % [4–7]. Недавние исследования [4] показали, что легирование магнетита гадолинием с использованием методов соосаждения в водной среде влияет на процессы роста наночастиц и позволяет синтезировать частицы с контролируемым размером (от 18 до 44 нм). Структурный анализ выявил, что Gd^{3+} случайным образом встраивается в октаэдрические узлы магнетита. По сравнению с исходными суперпарамагнитными наночастицами магнетита наночастицы $Fe_{3-x}Gd_xO_4$ ($x = 0{,}085 \pm 0{,}002$) демонстрируют ферримагнитные свойства с небольшой коэрцитивной силой (~65 Э) и незначительно пониженной намагниченностью при 260 К.

Подтверждено экспериментально [5], что по сравнению с наночастицами Fe_3O_4 легированные Gd наночастицы Fe_3O_4 характеризуются более высокими значениями удельной мощности поглощения. Это свидетельствует о их потенциале для применения в гипертермии поврежденных клеток. Доказана эффективность наночастиц $Fe_{3-x}Gd_xO_4$ для процесса гипертермии как при высоких (выше 45 °C), так и при умеренных (в диапазоне от 39 до 42 °C) температурах [5]. В работе [6] тесты показывают, что раствор коллоида наночастиц $Fe_{3-x}Gd_xO_4$ (1 и 2 мг/мл) при содержании Gd^{3+} в диапазоне 0,5–5,1 мол. % может повышать температуру на 3 °C в течение 20–30 мин цикла гипертермии. Однако подбор адекватных легирующих концентраций Gd^{3+} позволяет повысить функциональность наночастиц Fe_3O_4 для одновременного использования в качестве контрастных агентов магнитной томографии и медиаторов в процессе гипертермии.

Одной из проблем, возникающих при химическом синтезе наночастиц оксидов железа и последующем их легировании ионами Gd^{3+}, является сопутствующее этим процессам формирование различных полиморфных модификаций гидроксидов железа (гётит α-FeOOH, лепидокрокит γ-FeOOH либо ферроксигит δ-FeOOH). Согласно исследованиям [8–10] образование включений гидроксидов железа, например α-FeOOH, представляет собой промежуточное звено в цепочке синтеза оксидов железа методом химического соосаждения [11]. Однако формирование гидроксидов железа, демонстрирующих антиферромагнитные свойства [12], является крайне нежелательным с точки зрения требуемых высоких значений намагниченности насыщения для эффективной гипертермии и адресной доставки лекарственных препаратов. Анализ литературных данных показывает, что определенная сложность возникает не только с получением порошков наночастиц, не содержащих гидроксиды железа, но и с корректной идентификацией фазового состава подобных наночастиц. Это обусловлено очень близкими значениями параметров кристаллической решетки оксидов и гидроксидов железа, большим количеством их модификаций, а также возможными наноразмерными эффектами (уширение спектральных линий и линий отражения в рентгеноструктурном анализе, суперпарамагнитная релаксация и т. д.).

В настоящей работе представлены результаты исследования наночастиц оксидов железа, легированных ионами Gd^{3+}, методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и спектроскопии ядерного гамма-резонанса (ЯГР), сочетание которых позволяет проводить корректную идентификацию фазового состава порошков, а также оптимизировать подходы к устранению в порошках фаз гидроксидов железа.

Экспериментальная часть

Порошок $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ получали химическим осаждением из водных растворов солей двух- и трехвалентного железа. Для этого к 60 мл концентрированного раствора аммиака при интенсивном перемешивании в течение 25 мин добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 6,60 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 11,63 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. При получении порошков, легированных гадолинием ($Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$ и $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$), к 60 мл концентрированного раствора аммиака при интенсивном перемешивании в течение 25 мин добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 5,86 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 11,10 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и 0,47 г $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (синтез $Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$); 5,11 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 9,44 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и 0,83 г $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (синтез $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$). Образовавшиеся осадки черного цвета промывали дистиллированной водой до pH 8–9 методом декантации, после чего отделяли центрифугированием и сушили в эксикаторе над P_2O_5.

Отжиг порошков проводили при 200 °C в вакуумной печи с параллельным снятием рентгенограмм.

Энергодисперсионный рентгеновский анализ порошков выполняли при комнатной температуре на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO-1455VP (*Carl Zeiss*, Германия) с приставкой для микроанализа Aztec Energy Advanced X-Max 80 (*Oxford Instruments*, Великобритания).

Рентгеноструктурный анализ порошков проводили на дифрактометре Empyrean (*PANalytical*, Нидерланды) с использованием характеристического рентгеновского CuK_α-излучения, графитового монохроматора и линейного детектора X'Celerator (*PANalytical*). Рентгенограммы записывали в геометрии Брегга – Брентано при сканировании в диапазоне углов отражения 10–120°.

Спектры ЯГР регистрировали при комнатной температуре и при 4 К на спектрометре MS4 (*SeeCo*, США) с источником ^{57}Co/Rh (12 мКи). Низкотемпературные измерения проводили с использованием криосистемы замкнутого цикла CCS-850 (*Janis Research Company*, США). Температуру контролировали на регуляторе температуры LS335 (*Lake Shore Cryotronics*, США) с двумя калиброванными датчиками DT-670 с точностью ±0,005 К.

Результаты эксперимента

Изображения СЭМ и результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа, полученные на порошках $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$, приведены на рис. 1. На микрофотографиях видны достаточно крупные частицы микронного размера. Выполненный анализ химического состава и его картирование подтверждают наличие гомогенного распределения примеси гадолиния с концентрацией до 2 ат. % в исследуемых образцах.

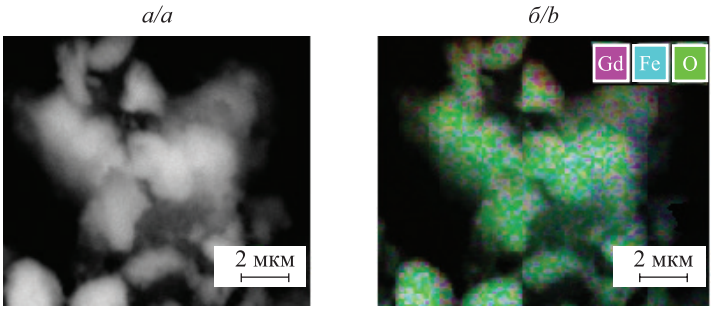

Рис. 1. Изображение СЭМ (*а*)
и картирование элементного состава (*б*) порошка $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$

Fig. 1. SEM image (*a*) and elemental composition mapping (*b*)
of $Fe_{2.9}Gd_{0.1}O_4$ powder

Как следует из рис. 2, рентгенограммы порошков $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, $Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$ и $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$ имеют весьма схожий вид. Фазовый анализ, проведенный в программе *FullProf*, показал, что в образцах присутствуют фаза маггемита γ-Fe_2O_3 и одна из модификаций гидроксида FeOOH (α-, γ- либо δ-FeOOH). Соотношение (в %) фаз оксида железа γ-Fe_2O_3 и гидроксида железа FeOOH в порошках $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ составляет 60 : 40. В то же время по сравнению с линиями фазы FeOOH линии отражения, соответствующие γ-Fe_2O_3, отличаются значительным уширением (ширина на полувысоте ≈0,56°). Расчет по формуле Дебая – Шеррера позволяет оценить размер областей когерентного рассеяния для оксида железа (d ≈16 нм).

Заметное различие в интерпретации рентгенограмм порошков, легированных гадолинием, и порошков исходного оксида железа наблюдается в диапазонах углов 20–22° и 32–40°. Видно, что в порошках $Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$ и $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$ происходит значительный рост интенсивности линий отражения при углах 21,18° и 36,66°, характеризующих фазу FeOOH. Это отражается в увеличении вклада данной фазы в рентгенограммы до 50 и 55 % для порошков $Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$ и $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$ соответственно. Также следует отметить, что внедрение малых концентраций гадолиния не оказывает заметного влияния на линии отражения, характерные для оксида железа.

В результате отжига значительно снижаются интенсивности линий, наблюдаемых при углах 21,18° и 36,66°, которые характеризуют гидроксиды железа, а также сужаются линии отражения, соответствующие маггемиту. Кроме того, появляются линии при углах отражения 24,19°, 40,9° и 49,5°, отвечающих фазе гематита α-Fe_2O_3 [12].

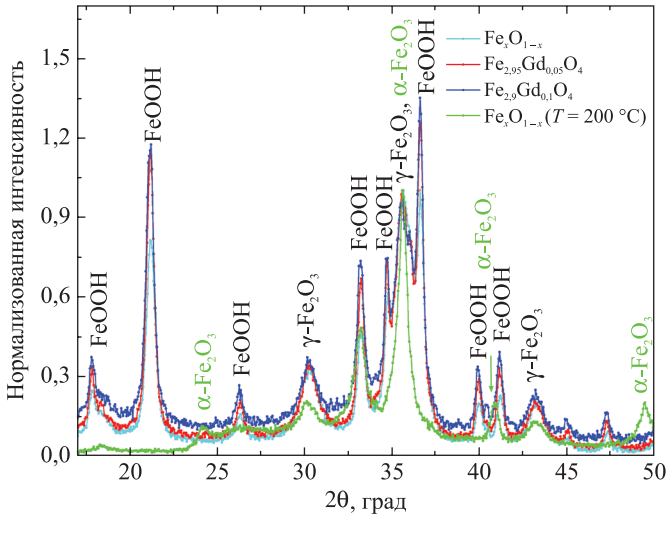

Рис. 2. Рентгеноструктурный анализ порошков $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$
до и после отжига при 200 °C и порошков $Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$ и $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$

Fig. 2. X-ray diffraction analysis of $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ iron oxide powder samples
before and after annealing at 200 °C and $Fe_{2.95}Gd_{0.05}O_4$ and $Fe_{2.9}Gd_{0.1}O_4$ powders

Спектры ЯГР порошков $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ до и после отжига при 200 °С, а также спектры ЯГР порошков $Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$ и $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$, измеренные при 300 и 20 К, показаны на рис. 3. Наилучшая аппроксимация ЯГР-спектров при 300 К для всех исследованных порошков выполнена в предположении суперпозиции одного дублета и нескольких секстетов. Количество подспектров всегда было минимально необходимым для получения оптимальной аппроксимации с точки зрения значений χ^2. В таблице приведены значения сверхтонких параметров, характеризующих данные подспектры.

В случае порошка $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ на ЯГР-спектре при 300 К (рис. 3, *а*) наблюдается дублет (δ = 0,38 мм/с, Δ = 0,73 мм/с), вклад которого составляет 14 %. Кроме того, в центральной части спектра присутствует магнитно-коллапсированный подспектр ($H_{эф1} \approx 15$ Тл, $\delta_1 = 0{,}30$ мм/с, $A = 39$ %), а также два магнитно-расщепленных секстета ($H_{эф2} = 48{,}9$ Тл, $\delta_2 = 0{,}37$ мм/с, $\Delta_2 = -0{,}09$ мм/с, $A = 26$ %; $H_{эф3} = 43{,}5$ Тл, $\delta_3 = 0{,}36$ мм/с, $\Delta_3 = -0{,}05$ мм/с, $A = 21$ %).

Параметры сверхтонких взаимодействий, определенные из аппроксимации ЯГР-спектров порошков $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, $Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$ и $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$

Parameters of hyperfine interactions determined from the approximation of the Mössbauer spectra of $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, $Fe_{2.95}Gd_{0.05}O_4$and $Fe_{2.9}Gd_{0.1}O_4$ powders

Состав	Температура, К	Фаза	Подспектр	δ, мм/с	Δ, мм/с	$H_{эф}$, Тл	*A*, %
$FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	300	γ-Fe_2O_3	$H_{эф1}$	0,30	0	≈15	39
		FeOOH	*D*	0,38	0,73	–	14
		FeOOH	$H_{эф2}$	0,37	–0,09	48,9	26
		γ-Fe_2O_3	$H_{эф3}$	0,36	–0,05	43,5	21
	20	γ-Fe_2O_3	$H_{эф1}$	0,32	0,02	50,2	54
		FeOOH	$H_{эф2}$	0,34	–0,14	49,0	46
$FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ после отжига	300	γ-Fe_2O_3	$H_{эф1}$	0,29	0	≈15	48
		α-Fe_2O_3	$H_{эф6}$	0,37	–0,10	49,1	31
		α-Fe_2O_3	$H_{эф7}$	0,36	–0,07	44,3	21
	20	γ-Fe_2O_3	$H_{эф1}$	0,37	–0,07	51,0	57
		α-Fe_2O_3	$H_{эф6}$	0,29	–0,01	49,5	43
$Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$	300	γ-Fe_2O_3	$H_{эф1}$	0,42	4,98	≈15	45
		FeOOH	*D*	0,38	0,74	–	10
		γ-Fe_2O_3	$H_{эф3}$	0,35	0,01	45,4	6
		FeOOH	$H_{эф4}$	0,36	–0,11	35,9	15
		FeOOH	$H_{эф5}$	0,36	–0,13	31,7	24
	20	γ-Fe_2O_3	$H_{эф1}$	0,32	0,03	49,9	45
		FeOOH	$H_{эф2}$	0,34	–0,14	49,0	55
$Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$	300	γ-Fe_2O_3	$H_{эф1}$	0,45	–	≈15	44
		FeOOH	*D*	0,36	0,67	–	15
		γ-Fe_2O_3	$H_{эф3}$	0,32	0,03	46,6	2
		FeOOH	$H_{эф4}$	0,36	–0,12	34,9	15
		FeOOH	$H_{эф5}$	0,34	–0,13	29,9	25
	20	γ-Fe_2O_3	$H_{эф1}$	0,37	0,14	49,8	42
		FeOOH	$H_{эф2}$	0,33	–0,13	49,1	58

Примечание. δ – изомерный сдвиг; Δ – квадрупольное расщепление; $H_{эф}$ – эффективное магнитное поле на ядре ^{57}Fe; *A* – относительный вклад локальной конфигурации ^{57}Fe; *D* – дублет.

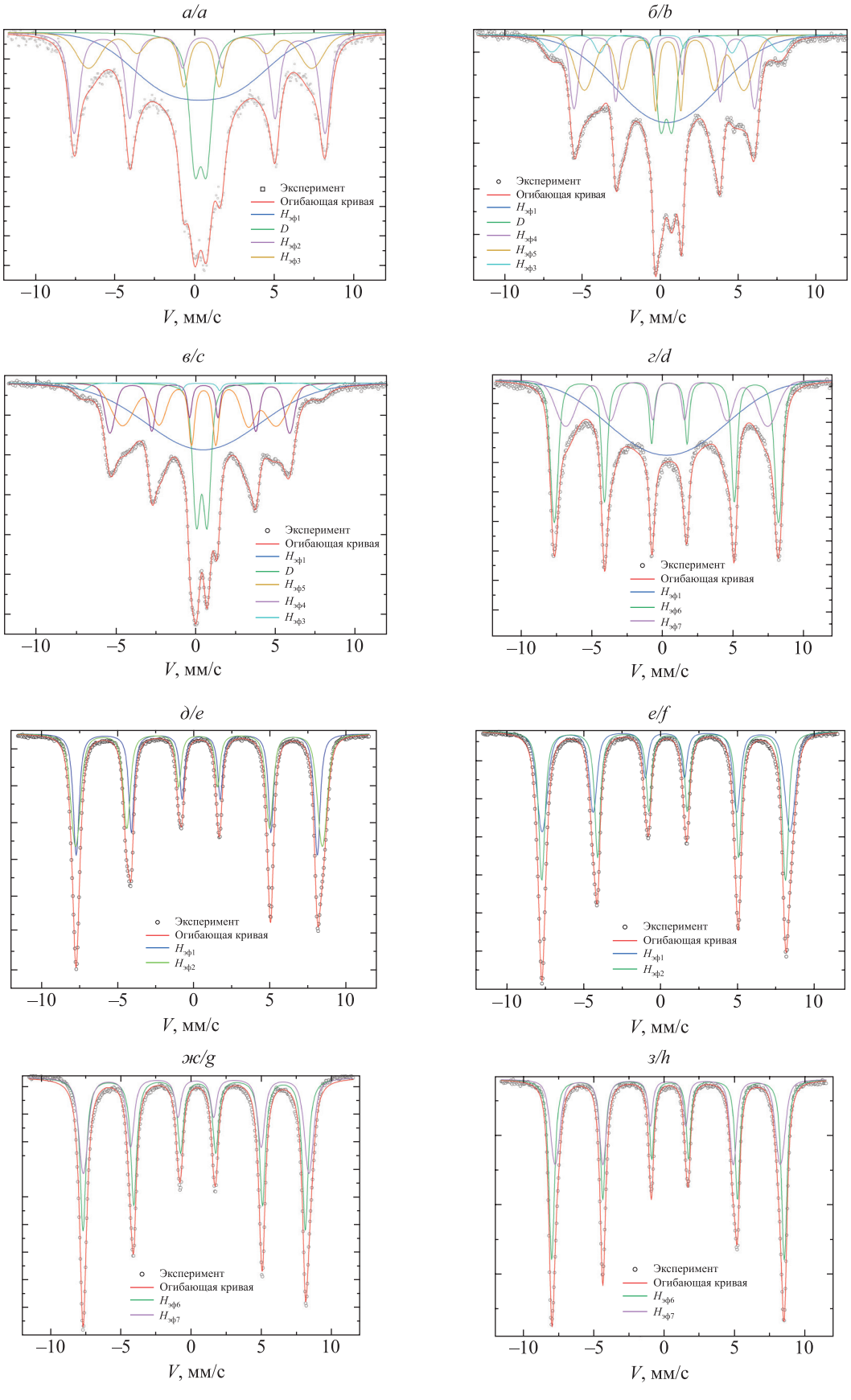

Рис. 3. Спектры ЯГР порошков $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (*а*, *д*) до и после отжига при 200 °С (*г*, *з*) и спектры ЯГР порошков $Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$ (*б*, *е*) и $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$ (*в*, *ж*), измеренные при 300 К (*а* – *г*) и 20 К (*д* – *з*)

Fig. 3. Mössbauer spectra of $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ powders (*a*, *e*) before and after annealing at 200°C (*d*, *h*) and Mössbauer spectra of $Fe_{2.95}Gd_{0.05}O_4$ powders (*b*, *f*) and $Fe_{2.9}Gd_{0.1}O_4$ powders (*c*, *g*), measured at 300 K (*a* – *d*) and 20 K (*e* – *h*)

Спектры ЯГР порошков $Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$ и $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$, измеренные при 300 К, приведены на рис. 3, *б*, *в*. Указанные спектры были аппроксимированы суперпозицией дублета ($\delta = 0{,}36–0{,}38$ мм/с, $\Delta = 0{,}67–0{,}74$ мм/с, $A = 10–15$ %), магнитно-коллапсированным подспектром ($H_{эф1} \approx 15$ Тл, $\delta_1 = 0{,}42–0{,}45$ мм/с, $A = 44–45$ %) и тремя магнитно-расщепленными секстетами ($H_{эф3} = 45{,}4–46{,}6$ Тл, $\delta_3 \approx 0{,}32–0{,}36$ мм/с, $A = 2–6$ %; $H_{эф4} = 34{,}9–35{,}9$ Тл, $\delta_4 = 0{,}36$ мм/с, $A = 15$ %; $H_{эф5} = 29{,}9–31{,}7$ Тл, $\delta_5 = 0{,}34–0{,}36$ мм/с, $A = 24–25$ %). Таким образом, в процессе легирования ионами гадолиния в порошках возникают дополнительные локальные конфигурации ионов железа, характеризующиеся полями $H_{эф} \approx 30–35$ Тл и совокупным вкладом в спектры до 40 %.

Очевидно, что наблюдаемые значения сверхтонких параметров подспектров с одинаковой вероятностью могут характеризовать как оксидные фазы (γ-Fe_2O_3 [12]), так и фазы различных гидроксидов железа (α-, γ- либо δ-FeOOH [12]). Вместе с тем полученные спектры во всех случаях исключают формирование фазы магнетита Fe_3O_4, поскольку не наблюдаются параметры, характерные для Fe^{2+}, занимающего октаэдрические поры в соответствующей кристаллической решетке. Интерпретация ЯГР-спектров может усложняться возможным присутствием наноразмерных магнитных частиц, проявляющих эффект суперпарамагнитной релаксации при комнатной температуре. В связи с этим для более точной идентификации фазового состава порошков $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ и образцов $Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$ и $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$ проведены измерения ЯГР-спектров при 20 К, а также определены спектры $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ после отжига.

Из рис. 3, *д – ж*, видно, что низкотемпературные спектры успешно аппроксимируются двумя магнитными секстетами ($H_{эф1} = 49{,}8–49{,}9$ Тл, $\delta_1 = 0{,}32–0{,}37$ мм/с, $\Delta_1 = 0{,}03–0{,}14$ мм/с, $A = 42–45$ %; $H_{эф2} = 49{,}0–49{,}1$ Тл, $\delta_2 = 0{,}33–0{,}34$ мм/с, $\Delta_1 = –0{,}13…–0{,}14$ мм/с, $A = 55–58$ %) с достаточно узкими линиями. Магнитно-коллапсированный секстет $H_{эф1}$ и дублет полностью отсутствуют. В целом низкотемпературные спектры образцов $Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$ и $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$ могут быть аппроксимированы аналогичным образом (см. таблицу).

Следует отметить, что в полученных при 20 К спектрах ЯГР, которые отражают фактическую магнитную структуру порошков (т. е. без наложения потенциального эффекта суперпарамагнитной релаксации), соотношение двух наблюдаемых секстетов достаточно хорошо совпадает с содержанием фаз γ-Fe_2O_3 и FeOOH, определенным методом РСА. Это дает основание для интерпретации секстетов $H_{эф1}$ и $H_{эф2}$ как вкладов фаз γ-Fe_2O_3 и FeOOH соответственно.

Вместе с тем существует неопределенность в интерпретации подспектров D, $H_{эф3}$, $H_{эф4}$ и $H_{эф5}$, наблюдаемых при 300 К. Для более точного определения соответствующих фаз были измерены при 300 и 20 К ЯГР-спектры отожженого образца $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Отличительными чертами измеренного при 300 К спектра отожженного образца являются сохранение вклада магнитно-коллапсированного подспектра $H_{эф1}$ и исчезновение дублета. С учетом результатов РСА, показывающих практически полное исчезновение линий отражения для фазы FeOOH, следует предположить, что дублет соответствует вкладу данной фазы. Определенное из рентгенограмм сопоставление вкладов γ-Fe_2O_3 и FeOOH в образце $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ до отжига позволяет интерпретировать подспектр $H_{эф3}$ как дополнительный вклад фазы маггемита. Таким образом, при 300 К фаза γ-Fe_2O_3 на ЯГР-спектре проявляется в виде магнитно-коллапсированного подспектра $H_{эф1}$ и секстета $H_{эф3}$, а фаза FeOOH – в виде суперпозиции дублета и секстета $H_{эф2}$.

Магнитно-расщепленные подспектры $H_{эф4}$ и $H_{эф5}$, обнаруживаемые при 300 К на ЯГР-спектрах образцов $Fe_{2,95}Gd_{0,05}O_4$ и $Fe_{2,9}Gd_{0,1}O_4$, соответствуют дополнительным вкладам гидроксидов FeOOH, увеличение содержания которых наблюдается на рентгенограммах этих образцов. Как следует из аппроксимации ЯГР-спектров данных образцов, суммарный вклад подспектров D (10–15 %), $H_{эф4}$ (15 %) и $H_{эф5}$ (24–25 %) совпадает с относительным содержанием фазы FeOOH (50–55 %) согласно данным РСА.

Низкотемпературный ЯГР-спектр образца $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ после отжига ($T = 20$ К) аппроксимирован в предположении суперпозиции двух секстетов $H_{эф1}$ и $H_{эф6}$, отражающих присутствие фаз маггемита γ-Fe_2O_3 (57 %) и гематита α-Fe_2O_3 (43 %) в соответствии с результатами РСА. Спектр данного образца, полученный при комнатной температуре, имеет более сложный вид и может быть аппроксимирован суперпозицией магнитно-коллапсированного подспектра $H_{эф1}$ (48 %) и двух магнитно-расщепленных секстетов ($H_{эф6} = 49{,}1$ Тл, $\delta_6 = 0{,}37$ мм/с, $\Delta_6 = –0{,}10$ мм/с, $A = 31$ %; $H_{эф7} = 44{,}3$ Тл, $\delta_7 = 0{,}36$ мм/с, $\Delta_7 = –0{,}07$ мм/с, $A = 21$ %). Подспектр $H_{эф1}$ соответствует фазе γ-Fe_2O_3, в то время как секстеты $H_{эф6}$ и $H_{эф7}$ – фазе α-Fe_2O_3.

Заключение

Методами РСА и ЯГР-спектроскопии исследованы фазовый состав и локальное окружение ионов железа в полученных химическим осаждением из водных растворов наночастицах оксида железа, легированного гадолинием. Интерпретация рентгенограмм и ЯГР-спектров свидетельствует о присутствии

в синтезированных образцах суперпозиции маггемита γ-Fe_2O_3 и гидроксида железа α-FeOOH. В порошках $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ содержание фазы гидроксида железа α-FeOOH составляет 40 %. При допировании гадолинием содержание α-FeOOH увеличивается до 55 %. После отжига (T = 200 К) образец $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ содержит фазы маггемита γ-Fe_2O_3 и гематита α-Fe_2O_3, фаза гидроксида железа α-FeOOH отсутствует.

Библиографические ссылки / References

1. Yallapu MM, Othman SF, Curtis ET, Gupta BK, Jaggi M, Chauhan SC. Multi-functional magnetic nanoparticles for magnetic resonance imaging and cancer therapy. *Biomaterials*. 2011;32(7):1890–1905. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2010.11.028.

2. Kandasamy G, Maity D. Recent advances in superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) for *in vitro* and *in vivo* cancer nanotheranostics. *International Journal of Pharmaceutics*. 2015;496(2):191–218. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2015.10.058.

3. Nguyen D, Kim K.-S. Controlled magnetic properties of iron oxide-based nanoparticles for smart therapy. *KONA Powder and Particle Journal*. 2016;33:33–47. DOI: 10.14356/kona.2016010.

4. Zhang H, Malik V, Mallapragada S, Akinc M. Synthesis and characterization of Gd-doped magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;423:386–394. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.10.005.

5. Jiang P-Sh, Tsai H-Yu, Drake P, Wang F-N, Chiang Ch-Sh. Gadolinium-doped iron oxide nanoparticles induced magnetic field hyperthermia combined with radiotherapy increases tumour response by vascular disruption and improved oxygenation. *International Journal of Hyperthermia*. 2017;33(7):770–778. DOI: 10.1080/02656736.2017.1308019.

6. Budnyk AP, Lastovina TA, Bugaev AL, Polyakov VA, Vetlitsyna-Novikova KS, Sirota MA, et al. Gd^{3+}-doped magnetic nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Spectroscopy*. 2018;2018:1412563. DOI: 10.1155/2018/1412563.

7. Palihawadana-Arachchige M, Naik VM, Vaishnava PP, Jena BP, Naik R. Gd-doped superparamagnetic magnetite nanoparticles for potential cancer theranostics. In: Seehra MS, editor. *Nanostructured Materials: Fabrication to Applications*. London: InTech Publishers; 2017. 222 p. DOI: 10.5772/intechopen.68219.

8. Schwertmann U, Cornell RM. *Iron oxide in the laboratory*. Weinheim: VCH; 1991. 137 p.

9. Klissurski DG, Bluskov VN. A Mössbauer study of the thermal decomposition of highly disperse α-FeOOH. *Materials Chemistry*. 1980;5(1):67–71. DOI: 10.1016/0390-6035(80)90036-X.

10. Goni-Elizalde S, Garcia-Clavel ME. Thermal behavior in air of iron oxyhydroxides obtained from the method of homogeneous precipitation. Part I. Goethite samples of varying crystallinity. *Thermochimica Acta*. 1988;124:359–369. DOI: 10.1016/0040-6031(88)87038-2.

11. Predoi D, Kuncser V, Zaharescu M, Jitianu A, Crisan M, Keune W, et al. Fe_xO_y – SiO_2 nanocomposites studied by Mössbauer spectroscopy. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2006;8(2):518.

12. Murad E. Chapter 12.1. Mössbauer spectroscopy of clays and clay minerals. *Developments in Clay Science*. 2006;1:755–764. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01027-5.

Получена 18.07.2022 / принята 01.08.2022.
Received 18.07.2022 / accepted 01.08.2022.

УДК 546.302-386+547.796.1

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПОЗДНИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 2-(ТЕТРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИДИНОМ

Т. В. СЕРЕБРЯНСКАЯ [1)]***, А. А. БЕЛОУСОВА*** [1)]***, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ*** [1)]***,***
С. В. ВОЙТЕХОВИЧ [1)]***, Л. С. ИВАШКЕВИЧ*** [1)]***, О. А. ИВАШКЕВИЧ*** [1)]

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

Комплексы состава $[M^{II}(2\text{-pytz})Cl_2]$ (M(II) = Pt, Pd; 2-pytz = 2-(тетразол-1-ил)пиридин) синтезированы прямым взаимодействием 2-pytz с хлоридами соответствующих поздних переходных металлов (K_2PtCl_4 или $PdCl_2$). $RuCl_3$ не вступает в реакцию комплексообразования с 2-pytz в среде протонных растворителей, а их кипячение в *N*,*N*-диметилформамиде в присутствии LiCl сопровождается разложением тетразольного цикла и образованием комплексного соединения Ru(III) с производным *N*,*N*-диметил-*N′*-(пиридин-2-ил)формимидамида состава $Li[Ru^{III}(Py—N{=}C—NMe_2)_2Cl_2]$. В результате реакции 2-pytz со специально синтезированным прекурсором *цис*-$[Ru(ДМСО)_4Cl_2]$, где ДМСО – диметилсульфоксид, в метаноле выделен комплекс состава $[Ru(2\text{-pytz})(ДМСО)_3Cl_2] \cdot MeOH$. Взаимодействием *цис*-$[Ru(ДМСО)_4Cl_2]$ с 2-pytz в этаноле получен комплекс состава $[Ru(2\text{-pytz})(ДМСО)_2Cl_2]$. Выделенные продукты охарактеризованы с помощью элементного анализа, масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением и детекцией положительных и отрицательных ионов, инфракрасной спектроскопии, комплексного термического анализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H и ^{13}C. Структурные параметры комплексов $[Pd(2\text{-pytz})Cl_2]$ и $[Ru(2\text{-pytz})(ДМСО)_3Cl_2] \cdot MeOH$ установлены методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. В структуре $[Pd(2\text{-pytz})Cl_2]$ тетразольный лиганд выступает в качестве *N*,*N*-бидентатно-хелатирующего за счет атома азота пиридинового цикла и атома N^2 тетразольного

Образец цитирования:
Серебрянская ТВ, Белоусова АА, Григорьев ЮВ, Войтехович СВ, Ивашкевич ЛС, Ивашкевич ОА. Синтез, структура и свойства комплексов поздних переходных металлов с 2-(тетразол-1-ил)пиридином. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022;2:38–51 (на англ.).
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-38-51

For citation:
Serebryanskaya TV, Belavusava HA, Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Synthesis, structure and characterisation of late transition metal complexes with 2-(tetrazol-1-yl)pyridine. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:38–51.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-38-51

Авторы:
Татьяна Владимировна Серебрянская – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Анна Александровна Белоусова – стажер младшего научного сотрудника лаборатории химии конденсированных сред.
Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.
Сергей Владимирович Войтехович – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Людмила Сергеевна Ивашкевич – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией физико-химических методов исследования.
Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Authors:
Tatiyana V. Serebryanskaya, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
serebryanskaya.t@gmail.com
https://orcid.org/0000-0001-8024-9524
Hanna A. Belavusava, trainee of junior researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
hanna.zhuravleva2000@gmail.com
Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory for chemistry of condensed systems.
azole@bsu.by
https://orcid.org/0000-0002-8153-835X
Sergei V. Voitekhovich, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
voitekhovich@bsu.by
https://orcid.org/0000-0002-7015-5062
Ludmila S. Ivashkevich, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of physico-chemical investigations.
iva@bsu.by
https://orcid.org/0000-0001-5114-8628
Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
ivashkevicho@bsu.by
https://orcid.org/0000-0002-5006-2715

кольца, а в структуре [Ru(2-pytz)(ДМСО)$_3$Cl$_2$] · MeOH данный лиганд координирован монодентатно посредством атома N^4 тетразольного цикла. Согласно данным ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{1}H в составе комплекса [Ru(2-pytz)(ДМСО)$_2$Cl$_2$] 2-pytz также выполняет *N*,*N*-бидентатно-хелатирующую функцию и координируется посредством атома азота пиридинового цикла и атома N^2 тетразольного кольца.

Ключевые слова: тетразолы; платина(II); палладий(II); рутений(II); металлопромотируемые реакции; координационные соединения; рентгеноструктурный анализ монокристаллов.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.2.01.06 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия»).

SYNTHESIS, STRUCTURE AND CHARACTERISATION OF LATE TRANSITION METAL COMPLEXES WITH 2-(TETRAZOL-1-YL)PYRIDINE

***T. V. SEREBRYANSKAYA*[a], *H. A. BELAVUSAVA*[a], *Y. V. GRIGORIEV*[a], *S. V. VOITEKHOVICH*[a], *L. S. IVASHKEVICH*[a], *O. A. IVASHKEVICH*[a]**

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

Corresponding author: T. V. Serebryanskaya (serebryanskaya.t@gmail.com)

Complexes [M^{II}(2-pytz)Cl$_2$] (M(II) = Pt, Pd; 2-pytz = 2-(tetrazol-1-yl)pyridine) were synthesised *via* direct interaction of the corresponding metal chlorides (K_2PtCl_4 or $PdCl_2$) with 2-pytz under ambient conditions. $RuCl_3$ does not react with 2-pytz under reflux in the protic media, while under reflux in *N*,*N*-dimethylformamide in the presence of LiCl, decomposition of the tetrazole cycle occurred leading to the formation of Ru(III)-coordinated *N*,*N*-dimethyl-*N′*-(pyridin-2-yl)formimidamide derivative Li[Ru^{III}(Py—N═C—NMe$_2$)$_2$Cl$_2$]. The complex [Ru(2-pytz)(DMSO)$_3$Cl$_2$] · MeOH, where DMSO is dimethyl sulfoxide, was synthesised by reacting a specially prepared precursor *cis*-[Ru(DMSO)$_4$Cl$_2$] with 2-pytz in methanol under reflux conditions. The complex [Ru(2-pytz)(DMSO)$_2$Cl$_2$] was synthesised by reacting *cis*-[Ru(DMSO)$_4$Cl$_2$] with 2-pytz in ethanol under reflux conditions. The resulting complexes were characterised by elemental analyses, electrospray ionisation mass-spectrometry with detection of positive and negative ions, infrared spectroscopy, ^{1}H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, and simultaneous thermal analysis. The structures of complexes [Pd(2-pytz)Cl$_2$] and [Ru(2-pytz)(DMSO)$_3$Cl$_2$] · MeOH were investigated by single-crystal X-ray analysis. In the former, 2-pytz shows a *N,N*-chelating coordination *via* the pyridine ring N and the tetrazole ring N^2 atoms. In the latter, 2-pytz coordinates as a monodentate ligand *via* the tetrazole ring N^4 atom. According to ^{1}H NMR spectroscopy data, in complex [Ru(2-pytz)(DMSO)$_2$Cl$_2$], 2-pytz coordinates as a *N*,*N*-chelating ligand *via* the pyridine ring N and the tetrazole ring N^2 atoms.

Keywords: tetrazoles; platinum(II); palladium(II); ruthenium(II); metal-assisted reactions; coordination compounds; single crystal X-ray diffraction.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.2.01.06 of the state program of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry»).

Introduction

Late transition metal complexes based on functionally substituted tetrazoles provide a promising avenue for the design of novel catalysts, luminescent materials and therapeutic agents [1–6]. Pyridyltetrazoles are of interest as potential ligands because their coordination to the metal can be effected by nitrogen atoms belonging both to the tetrazole ring and to the pyridine one. Majority of the up to date reported species are derived from 5-substituted tetrazoles [7; 8]. Also, the interest in 1-substituted tetrazole derivatives is growing. Ligands of this type can be *N*,*N*-chelating or coordinate monodentately *via* N atom of the tetrazole ring [9].

In the present study, we report on synthesis, structure and properties of Pt(II), Pd(II) and Ru(II)-based complexes with a representative N-tetrazolyl substituted pyridine, namely 2-(tetrazol-1-yl)pyridine (2-pytz).

Materials and methods

Elemental analyses for C, H, and N were performed with FLASH 2000 element analyser (*Thermo Fisher Scientific*, USA). Electrospray ionisation mass-spectra (ESI(+/−)-MS) were registered with LCMS-2020 mass-spectrometer (*Shimadzu*, Japan) using acetonitrile as an eluent. ^{1}H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker Avance 500 spectrometer (USA). The observed chemical shifts were

referenced to the solvent signals (hexadeuterodimethyl sulfoxide (DMSO-d^6), δ, ppm: H 2.50, C 39.43; D_2O, δ, ppm: H 4.78; CD_3CN, δ, ppm: H 1.94, C 1.32, 118.26). The thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) curves were obtained using a Netzsch STA 429 thermoanalyser (Germany) in a dynamic nitrogen atmosphere (heating rate 10 °C/min, aluminum oxide, mass 1–3 mg). Infrared spectra were recorded on a Thermo Avatar 330 FT – IR system (*Nicolet*, USA) over the 400–4000 cm^{-1} range in SiC cavities.

X-ray structure determination. Single crystal X-ray data of complexes [Pd(2-pytz)Cl_2] and [Ru(2-pytz)$(DMSO)_3Cl_2$] · MeOH, where DMSO is dimethyl sulfoxide, were collected on a Smart Apex II diffractometer (*Bruker AXS GmbH*, Germany) using graphite monochromated MoK_α radiation (λ = 0.710 73 Å). The structures were solved by direct methods (*SIR2014* [10]) and refined on F^2 by the full-matrix least squares technique (*SHELXL-2014* [11]). The intensities were corrected for absorption. For both compounds, non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were found from difference Fourier map, placed in calculated positions and refined in a «riding» model, with $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ for the methyl H atoms and $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ for others. Molecular graphics was performed with the program *PLATON* [12].

Crystallographic data for the structures in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Copies of the data can be obtained free of charge on quoting the depository number CCDC 2192259 for [Pd(2-pytz)Cl_2] and 2192260 for [Ru(2-pytz)$(DMSO)_3Cl_2$] · MeOH.

Synthetic procedures. 2-Pytz was prepared as reported earlier [6]. $RuCl_3 \cdot H_2O$ (38.9 % of Ru), $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ and K_2PtCl_4 were received from commercial sources (*Merck*, USA; *Sigma*, USA) and used without further purification. *cis*-[Ru$(DMSO)_4Cl_2$] was prepared from $RuCl_3 \cdot H_2O$ as reported elsewhere [13]. All the reactions with *cis*-[Ru$(DMSO)_4Cl_2$] were performed under nitrogen flow.

[Pd(2-pytz)Cl_2]. A solution of 2-pytz (74 mg, 0.5 mmol) in EtOH was added to the solution of $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ (107 mg, 0.5 mmol) in 1 mol/L aqueous HCl. The mixture was stirred at room temperature for 2 h, and the resulting orange-yellow precipitate was filtered off, washed with cold EtOH, and dried in air. The yield of the substance was 80 % (130 mg). Elemental analysis for [Pd(2-pytz)Cl_2] (324.5), %: C. 21.39 (calculated 21.58), H 1.48 (calculated 1.55), N 22.18 (calculated 22.21). ESI(+/–)-MS, *m*/*z*, for [Pd(2-pytz)Cl$(CH_3CN)_2]^+$: 371.90 (calculated 371.98). IR, ν, cm^{-1}: 3068.8 s (ν$(CH)_{aryl}$), 1614.0 s (ν$(CN)_{py}$), 1489.5 vs (ν$(CN)_{tz}$), 778.5 s (δ_{py}), 718.3 m (δ_{tz}).

[Pt(2-pytz)Cl_2]. A solution of 2-pytz (74 mg, 0.5 mmol) in EtOH was added to the solution of K_2PtCl_4 (208 mg, 0.5 mmol) in 1 mol/L aqueous HCl. The mixture was stirred at room temperature for 4 h, and the resulting yellow precipitate was filtered off, washed with cold EtOH, and recrystallised from acetonitrile to give pale-yellow crystalline product. The yield of the substance was 54 % (90 mg). Elemental analysis for [Pt(2-pytz)Cl_2] (413.1), %: C 17.63 (calculated 17.44); H 1.12 (calculated 1.22); N 17.11 (calculated 16.95). ^{1}H NMR, DMSO-d^6, δ, ppm: 10.16 (s, C5H_{tz}, 1H), 9.51 (d, C6H_{py}, 1H), 8.49 (t, C5H_{py}, 1H), 8.15 (d, C3H_{py}, 1H), 7.94 (t, C4H_{py}, 1H).

Li[Ru^{III}(Py—N═C—$NMe_2)_2Cl_2$]. A mixture of $RuCl_3 \cdot H_2O$ (152 mg, 0.6 mmol), 2-pytz (166 mg, 1.2 mmol), LiCl (170 mg, 4 mmol) and dimethylformamide (DMF) (10 ml) was heated to reflux with stirring for 6 h. After cooling the solution to room temperature, 40 ml of acetone was added and the mixture was cooled to 0 °C. The resulting yellow crystalline precipitate was collected by filtration and washed with 25 ml of acetone. The yield of the substance was 19.9 % (56 mg). Elemental analysis for Li[Ru^{III}(Py—N═C—$NMe_2)_2Cl_2$] (475.3), %: C 40.28 (calculated 40.43), H 4.62 (calculated 4.24), N 17.75 (calculated 17.68). ^{1}H NMR, D_2O, δ, ppm: 8.46 (d, C6H_{py}, 1H), 7.80 (t-d, C5H_{py}, 1H), 7.35 (d, C3H_{py}, 1H), 7.11 (t-d, C4H_{py}, 1H), 3.23 (s, $CH_{3;NMe_2}$, 3H), 2.71 (s, $CH_{3;NMe_2}$, 3H). ESI(+)-MS, *m*/*z*: 440.09 (calculated 440.06 [M – $Cl^-]^+$), 481.09 (calculated 481.09 [M – Cl^- + $CH_3CN]^+$). ESI(–)-MS, *m*/*z*: 468.00 (calculated 468.02 [M – $Li^+]^-$), 433.00 (calculated 433.05 [Ru^{II}(Py—N═C—$NMe_2)_2Cl]^-$), 483.95 (calculated 484.01 [Ru^{III}(Py—N═C—NMe_2)(Py—N═C(NMe_2)O)$Cl_2]^-$), 500.95 (calculated 501.02 [Ru^{II}(Py—N═C(NMe_2)O)(Py—NH—C(NMe_2)═O)$Cl_2]^-$). IR, ν, cm^{-1}: 3168.9 m (ν$(CH)_{CH_3}$), 1613.9 (ν$(CN)_{py}$), 1525.0 vs (ν$(CN)_{NCN}$), 779.8 vs (δ_{py}).

[Ru(2-pytz)$(DMSO)_3Cl_2$] · MeOH. A mixture of *cis*-[Ru$(DMSO)_4Cl_2$] (121 mg, 0.25 mmol), 2-pytz (36 mg, 0.25 mmol) and methanol (30 ml) was heated to reflux with stirring for 3 h under an argon atmosphere. The resulting solution was concentrated to 5 ml. The resulting yellow precipitate was collected by filtration and washed with methanol. The crystals suitable for X-ray analysis were obtained by cooling the filtrate to 0 °C for 3–4 days. The yield of the substance was 24.6 % (36 mg). ^{1}H NMR, CD_3CN, δ, ppm: 10.22 (s, C5H_{tz}, 1H), 8.62 (d-d, C6H_{py}, 1H), 8.05–8.09 (m, C3,5H_{py}, 2H), 7.58 (m, C4H_{py}, 1H), 3.44 (s, $CH_{3;DMSO}$, 6H), 3.35 (s, $CH_{3;DMSO}$, 6H), 3.35 (s, $CH_{3;DMSO}$, 6H). ^{13}C NMR, CD_3CN, δ, ppm: 149.23 (C5$_{py}$), 145.8 (C1$_{py}$), 140.52 (C3$_{py}$), 125.08 (C2$_{py}$), 114.60 (C4$_{py}$), 45.53, 46.52, 46.90 (DMSO). IR, ν, cm^{-1}: 3554.0 w br (ν$(OH)_{MeOH}$), 3010.8 w (ν$(CH)_{aryl}$), 2925.8 w (ν$(CH)_{MeOH}$), 1599.1 m (ν$(CN)_{py}$), 1488.5 s (ν$(CN)_{tz}$), 786.4 s (δ_{py}), 718.4 m (δ_{tz}), 1083.4 vs (ν$(SO)_{DMSO}$).

[Ru(2-pytz)(DMSO)$_2$Cl$_2$]. A mixture of *cis*-[Ru(DMSO)$_4$Cl$_2$] (121 mg, 0.25 mmol), 2-pytz (129 mg, 0.875 mmol) and ethanol (30 ml) was heated to reflux with stirring for 3 h under an argon atmosphere. The resulting solution was concentrated to 5 ml. The resulting yellow-orange precipitate was collected by filtration and washed with methanol. The yield of the substance was 28.7 % (44 mg). ^{1}H NMR, CD_3CN, δ, ppm: 10.43 (d, C6H$_{py}$, 1H), 10.09 (s, C5H$_{tz}$, 1H), 8.29 (t-d, C5H$_{py}$, 1H), 8.20 (d, C3H$_{py}$, 1H), 7.58 (m, C4H$_{py}$, 1H), 3.57 (s, CH$_{3;DMSO}$, 6H), 3.48 (s, CH$_{3;DMSO}$, 6H). ^{13}C NMR, CD_3CN, δ, ppm: 154.12 (C5$_{py}$), 143.83 (C1$_{py}$), 141.15 (C3$_{py}$), 125.71 (C2$_{py}$), 114.63 (C4$_{py}$), 45.84 (DMSO), 43.13 (DMSO). IR, ν, cm^{-1}: 3093.3 m (ν(CH)$_{aryl}$), 1597.8 m (ν(CN)$_{py}$), 1469.1 s (ν(CN)$_{tz}$), 773.1 s (δ$_{py}$), 717.6 m (δ$_{tz}$), 1080.4 vs (ν(SO)$_{DMSO}$).

Results and discussion

Preparation of the complexes. 2-Pytz ligand was found to readily react with platinum and palladium chlorides (namely, K_2PtCl_4 and $PdCl_2$) in water-ethanol mixtures to give [M(2-pytz)Cl$_2$] complexes (M = Pt, Pd), regardless of the metal to ligand ratio utilised (fig. 1). The products were isolated as light-yellow crystalline powders and characterised by elemental analyses, ESI(+)-MS, IR spectroscopy, ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy, and simultaneous thermal analysis. The molecular and crystal structure of [Pd(2-pytz)Cl$_2$] was established by single crystal X-ray diffraction analysis (XRD).

In order to investigate coordination properties of 2-pytz toward Ru(II) as an octahedral metal center, a series of the earlier reported synthetic approaches has been attempted. In this regard, interaction of 2-pytz with the most popular Ru(II) precursors, such as Ru(III) chloride and *cis*-[Ru(DMSO)$_4$Cl$_2$], was investigated under various reaction conditions and at different metal to ligand ratios (from 1 : 1 to 1 : 3.5).

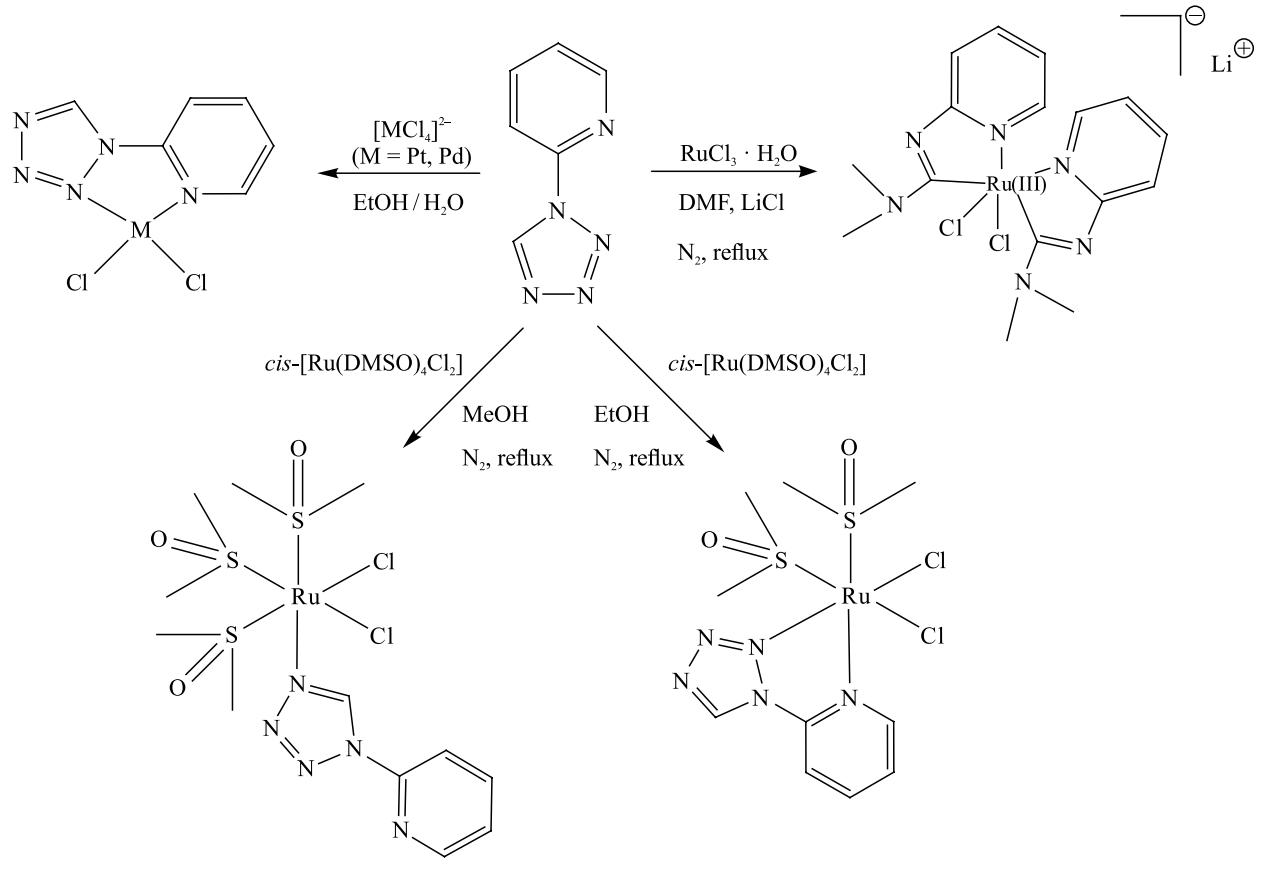

Fig. 1. Synthesis of 2-pytz complexes with Pt(II), Pd(II), and Ru(II/III) chlorides

Direct interaction of diimine heterocyclic ligands with $RuCl_3$ under reflux in ethanol, ethanol-water mixtures, and DMF has been widely reported as an efficient method of Ru(II)-based chelates preparation [8]. This method is applicable to 2,2′-bipyridine, its derivatives, some bisthiazoles, bisimidazoles, etc. [14; 15]. Moreover, it has recently been utilised for the synthesis of Ru(II)-based homoleptic complexes with 2-(2-alkyltetrazol-5-yl)pyridines [6].

In our study, it was shown that 2-pytz did not react with $RuCl_3$ under relatively mild conditions, i. e. under reflux in methanol or ethanol solutions. This may be due to spatial inability of 2-pytz to form stable chelate cycle with the central Ru ion *via* the most basic N^4 atom of the tetrazole ring [16] as it is possible for 2,5-functionalised tetrazole derivatives (fig. 2).

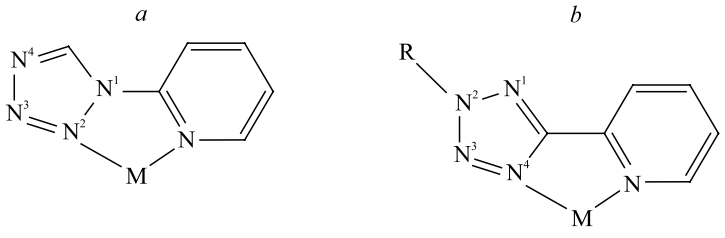

Fig. 2. The structure of the chelate cycle for 2-pytz (*a*) and 2-(2-R-tetrazol-5-yl)pyridines (*b*)

Interaction of $RuCl_3$ with 2-pytz under harsher conditions, i. e. under reflux in DMF in the presence of LiCl, led to formation of a bright-yellow crystalline powder insoluble in DMF, DMSO, acetonitrile and chlorinated solvents, partially soluble in water and hot ethanol. The isolated product was characterised by elemental analysis, ESI(+/–)-MS, IR and ^{1}H NMR spectroscopy, and thermal analysis. The results of ^{1}H NMR spectroscopy point out to the decomposition of the tetrazole cycle and the presence of two non-equivalent methyl groups in the structure of the product. Based on the overall data, the following molecular formula was proposed $Li[Ru^{III}(Py—N{=}C—NMe_2)_2Cl_2]$ for the obtained complex (see fig. 1), that is lithium salt of the anionic Ru(III) complex containing two C-deprotonated *N*,*N*-dimethyl-*N*′-(pyridin-2-yl)formimidamide moieties as bidentate C,N-chelating ligands and two chlorido ligands in the ruthenium inner coordination sphere.

As depicted in fig. 3, the plausible mechanism of *N*,*N*-dimethyl-*N*′-(pyridin-2-yl)formimidamide formation includes three steps. In the first step, thermal decomposition of the 1-substituted tetrazole with formation of *N*-(pyridin-2-yl)cyanamide proceeds. Thermal decomposition of 1-substituted tetrazoles with formation of cyanamides under reflux in DMF solution in the presence of metal salts and also in their absence have been described earlier in the literature [17; 18]. At the second stage, cyanamide is hydrolysed with formation of 2-aminopyridine. Hydrolysis of cyanamides usually proceeds in the presence of water in acidic media [19; 20]. In our case, this process is possible due to the presence of trace amounts of water from $RuCl_3 \cdot H_2O$ and most probably is Ru-catalysed. The last step includes Ru-assisted condensation of 2-aminopyridine and DMF molecule to give coordinated *N*′-(pyridin-2-yl)formimidamide. The similar transformation has recently been reported for the 2-aminopyrazine derivative under heating in DMF in the sealed tube in the presence of CuI as a catalyst [21].

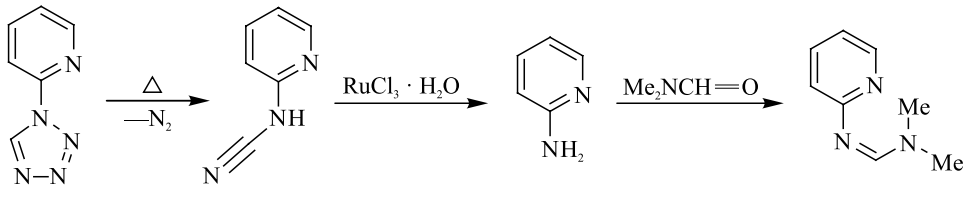

Fig. 3. The proposed mechanism of *N*,*N*-dimethyl-*N*′-(pyridin-2-yl)formimidamide formation

The attributed formula is consistent with the data of elemental analysis, ^{1}H NMR spectroscopy and ESI-MS. In the ^{1}H spectrum of the compound, the two singlets were observed at 3.23 and 2.71 ppm and assigned to the non-equivalent N-bound CH_3 groups, that appeared noticeably shifted in comparison with the spectrum of free *N*,*N*-dimethyl-*N*′-(pyridin-2-yl)formimidamide in D_2O (3.02 and 2.91 ppm, respectively [22]). The absence in the spectrum of the complex of any noticeable signal attributable to azomethine CH proton (observed in the spectrum of the free formimidamide at 7.94 ppm [22]) testifies to the deprotonation of formimidamide moiety upon coordination with formation of the anionic Ru(III) species.

The latter conclusion was also consistent with the ESI(+/–)-MS of the complex. Thus, the signal at $m/z = 468.00$ was observed in the ESI(–)-MS and assigned to $[M - Li^+]^-$ anion (fig. 4, *a*), while the signals at $m/z = 440.09$ and 481.09 detected in the ESI(+)-MS of the complex were attributed to $[M - Cl^-]^+$ and $[M - Cl^- + CH_3CN]^+$ ions (calculated $m/z = 440.06$ and $m/z = 481.09$, respectively). The signal at $m/z = 433.00$ in the ESI(–)-MS was assigned to the Ru(II) species $[Ru^{II}(Py—N{=}C—NMe_2)_2Cl]^-$ (fig. 4, *b*) that can be explained either by the presence of Ru(II)-coordinated complex $Li_2[Ru^{II}(Py—N{=}C—NMe_2)_2Cl_2]$ as a minor impurity in the main Ru(III)-based

product or by reduction of Ru(III) species in the mass-spectrometer due to lability of Ru(II)/Ru(III) redox pair. The presence of the signals at $m/z = 483.95$ and $m/z = 500.95$ in the ESI(−)-MS of the complex was attributed to the hydrolysis of the coordinated formimidamide moiety in the presence of water as a part of eluting mixture. As shown in fig. 4, the above signals were assigned to ions $[Ru^{III}(Py—N{=}C—NMe_2)(Py—N{=}C(NMe_2)O)Cl_2]^-$ and $[Ru^{II}(Py—N{=}C(NMe_2)O)(Py—NH{=}C(NMe_2){=}O)Cl_2]^-$ with the calculated m/z values of 484.01 and 501.02, respectively.

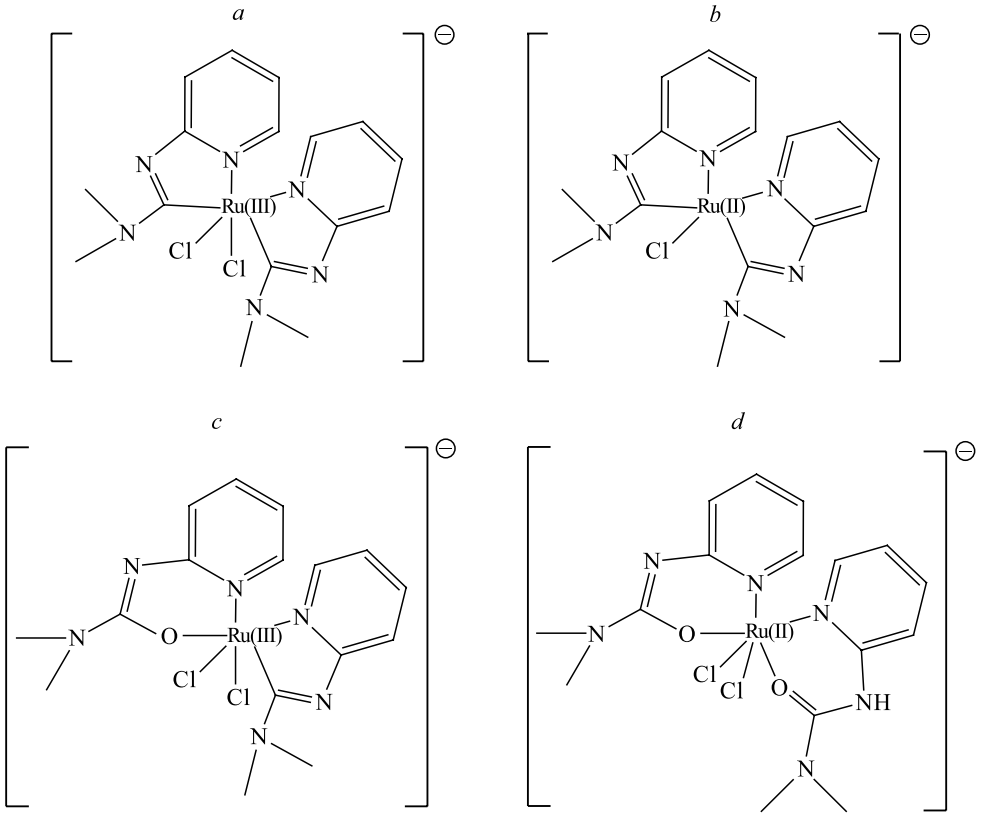

Fig. 4. The structural formulas of the ions detected in the ESI(−)-MS of $Li[Ru^{III}(Py—N{=}C—NMe_2)_2Cl_2]$ with the calculated m/z values of 468.02 (*a*), 433.05 (*b*), 484.01 (*c*), 501.02 (*d*)

Since preparation of Ru(II) complexes with 2-pytz *via* its direct interaction with $RuCl_3$ was found unsuccessful, we further attempted an alternative synthetic procedure that implied interaction of the nitrogenous ligand with a specially prepared Ru(II) precursor, i. e. *cis*-$[Ru(DMSO)_4Cl_2]$. *cis*-$[Ru(DMSO)_4Cl_2]$ is known as a well-behaved Ru(II) precursor [23], and its behaviour in reactions with a variety of nitrogen-based ligands, including heterocyclic derivatives, is well documented [24]. However, no information is present in the literature on the reactivity of *cis*-$[Ru(DMSO)_4Cl_2]$ towards tetrazole derivatives.

2-Pytz was found to react with *cis*-$[Ru(DMSO)_4Cl_2]$ under reflux in methanol or ethanol solutions (see fig. 1). In methanol, reaction leads to the exchange of the *O*-coordinated DMSO molecule with formation of $[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_3Cl_2] \cdot MeOH$ as well defined light-yellow crystals suitable for single crystal XRD analysis. This result is consistent with the previously published data on reactivity of *cis*-$[Ru(DMSO)_4Cl_2]$ and explained by increased lability of *O*-coordinated DMSO molecule in the *trans*-position to *S*-bound DMSO [24].

In ethanol, substitution of the two adjacent DMSO molecules with 2-pytz acting as a bidentate chelating ligand occurs leading to the formation of $[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_2Cl_2]$ as an orange crystalline product. Formation of this complex was observed irrespective of the metal to ligand ratio applied (from 1 : 1 to 1 : 3.5). However, in the presence of excess of 2-pytz, the isolated product contained a significant admixture of the unreacted ligand, and all attempts of its purification either through recrystallisation or *via* column chromatography failed.

The isolated tetrazole-containing Ru(II) complexes were characterised by elemental analyses, IR and NMR spectroscopy, simultaneous thermal analysis. Molecular and crystal structure of $[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_3Cl_2] \cdot MeOH$ was established by single crystal XRD analysis.

Characterisation of the 2-pytz complexes. According to the data of X-ray diffraction analysis, Pt and Pd complexes are isotypic and, therefore, display almost identical IR spectra. Notably, coordination leads to a significant simplification of the vibrational spectra of 2-pytz in the complexes in comparison with the spectrum of the free ligand. Despite the differences in the suggested coordination mode, all the studied complexes demonstrate very similar spectra in the region of the stretching and deformational vibrations of the tetrazole-containing ligand. Thus, strong or medium bands at 1599–1618 and 778 cm^{-1} were assigned to the ν(C═N) stretching and δ_{py} deformational vibrations of the pyridine cycle, respectively. The bands at 1488–1491 and 713–718 cm^{-1} were associated with the ν(C═N) stretching and δ_{tz} deformational vibrations of the tetrazole cycle, correspondingly. Importantly, the latter bands are lacking in the IR spectrum of $Li[Ru^{III}(Py—N═C—NMe_2)_2Cl_2]$ formed as a result of 2-pytz decomposition in boiling DMF (*vide supra*). In the IR spectra of $[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_3Cl_2] \cdot MeOH$ and $[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_2Cl_2]$, the strong bands of stretching ν(S═O) vibrations are additionally observed at approximately 1080–1083 cm^{-1}, pointing out to the presence of the *S*-coordinated DMSO molecules [13].

Pt(II) and Ru(II) complexes were additionally characterised by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The ^1H NMR spectrum of $[Pt(2\text{-pytz})Cl_2]$ displays the set of signals of 2-pytz that is noticeably shifted downfield in comparison with the spectrum of the free ligand, indicating participation of both rings in coordination. According to the data of ^1H NMR spectroscopy, the Pt complex was unstable in DMSO-d^6 solution releasing free 2-pytz ligand upon dissolution. This fact is rather unusual for other cisplatin analogues, that commonly experience substitution of chlorido ligands for DMSO, but retain *N*-coordinated ligands, including N-substituted tetrazole derivatives [25].

Table 1

The chemical shifts of 2-pytz protons in the ^1H NMR spectra of free 2-pytz and its Pt(II) and Ru(II) complexes

Compound	Solvent	δ, ppm				
		$C5H_{tz}$	$C3H_{py}$	$C4H_{py}$	$C5H_{py}$	$C6H_{py}$
2-Pytz	DMSO-d^6	10.18 (s)	8.06 (d)	7.64 (t)	8.19 (t)	8.66 (d)
$Pt(2\text{-pytz})Cl_2$		10.16 (s)	8.15 (d)	7.94 (t)	8.49 (t)	9.51 (d)
2-Pytz	CD_3CN	9.63 (s)	8.05 (d)	7.53 (m)	8.09 (m)	8.58 (d)
$[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_3Cl_2] \cdot MeOH$		10.22 (s)	8.07 (d)	7.60 (m)	8.12 (m)	8.62 (d)
$[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_2Cl_2]$		10.08 (s)	8.18 (d)	7.78 (t)	8.28 (t)	10.42 (d)

The ^1H NMR spectrum of $[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_3Cl_2]$ reveals three singlets in the region 3.39–3.44 ppm indicating the presence of three coordinated DMSO molecules. As follows from the data summarised in table 1, a significant downfield shift of the tetrazole C5H proton signal is observed in the spectrum of this complex at 10.22 ppm as compared to the spectrum of the ligand (9.63 ppm), while the signals of the pyridine cycle protons were only marginally changed. This is in consistence with the suggested monodentate coordination mode of the 2-pytz ligand *via* N^4 atom of the tetrazole ring. As demonstrated by the ^1H NMR data, this complex is unstable in the acetonitrile solution and undergoes decomposition with the release of free 2-pytz.

In accord with the assigned formula, the ^1H NMR spectrum of $[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_2Cl_2]$ exhibits only two singlets in the region of 3.47–3.56 ppm indicating the presence of two coordinated DMSO molecules in its molecular structure. In this case, involvement of the pyridine N atom in coordination is evidenced by a significant downfield shift of the doublet signal corresponding to the C6H proton of the pyridine ring from 8.58 to 10.42 ppm. Based on these data, a bidentate *N*,*N*-chelating mode of 2-pytz coordination was proposed for this compound with N^2 atom of the tetrazole ring situated in the equatorial plane of the Ru(II) distorted octahedral coordination sphere and the pyridine N atom occupying the apical *trans*-position to *S*-coordinated DMSO molecule.

According to the TG and DSC data, Pt and Pd complexes are thermally stable up to 200 °C and decompose exothermally without melting at approximately 220–280 °C (fig. 5), whereas the Ru(II) complexes are less stable and start to decompose at approximately 120–140 °C (fig. 6). Lower thermal stability of Ru(II)-based

compounds is probably due to the presence of coordinated DMSO molecules. For instance, decomposition of $[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_3Cl_2] \cdot MeOH$ starts with a loss of MeOH molecule, which is followed by the endothermal peak at approximately 140 °C with a weight loss of approximately 11 %. The latter was assigned to the loss of one of the coordinated DMSO molecules (calculated weight loss is 13.3 %). Further two-step exothermal decomposition proceeds at 180–350 °C and was assigned to the decomposition of 2-pytz as well as coordinated DMSO molecules. Similar two-step exothermal decomposition of $[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_2Cl_2]$ occurs at 140–340 °C and is preceded by melting observed as an endothermal peak without weight loss at 127 °C. For both Ru(II) complexes, formation of metal sulfide as the final product of thermal decomposition was observed as evidenced by the decomposition residue weights and further confirmed by X-ray powder analysis of the residues.

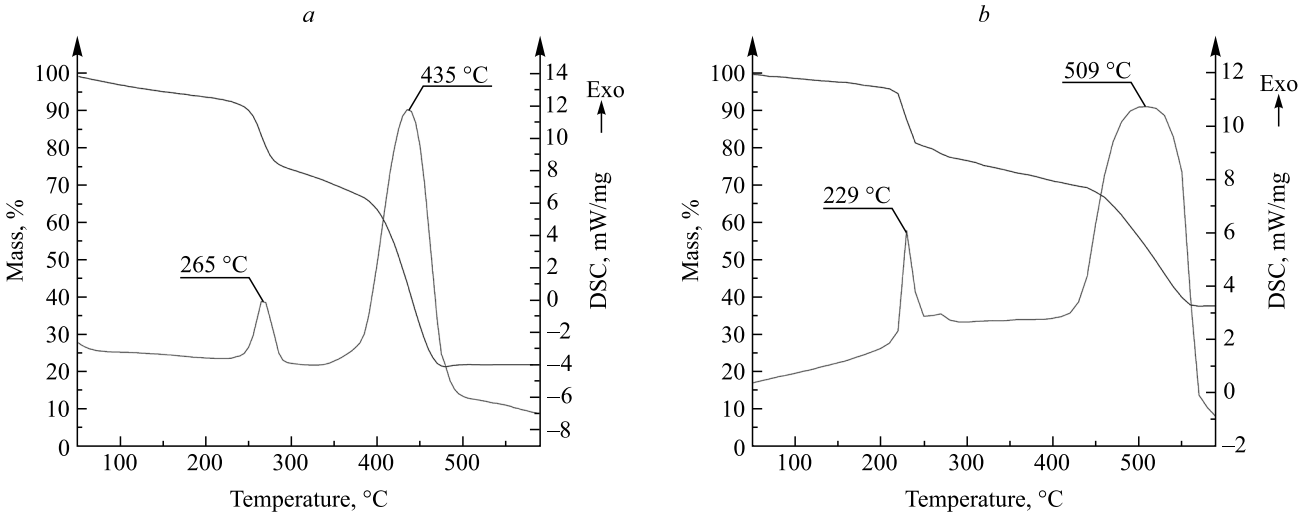

Fig. 5. DSC and TG curves of $[Pd(2\text{-pytz})Cl_2]$ (*a*) and $[Pt(2\text{-pytz})Cl_2]$ (*b*)

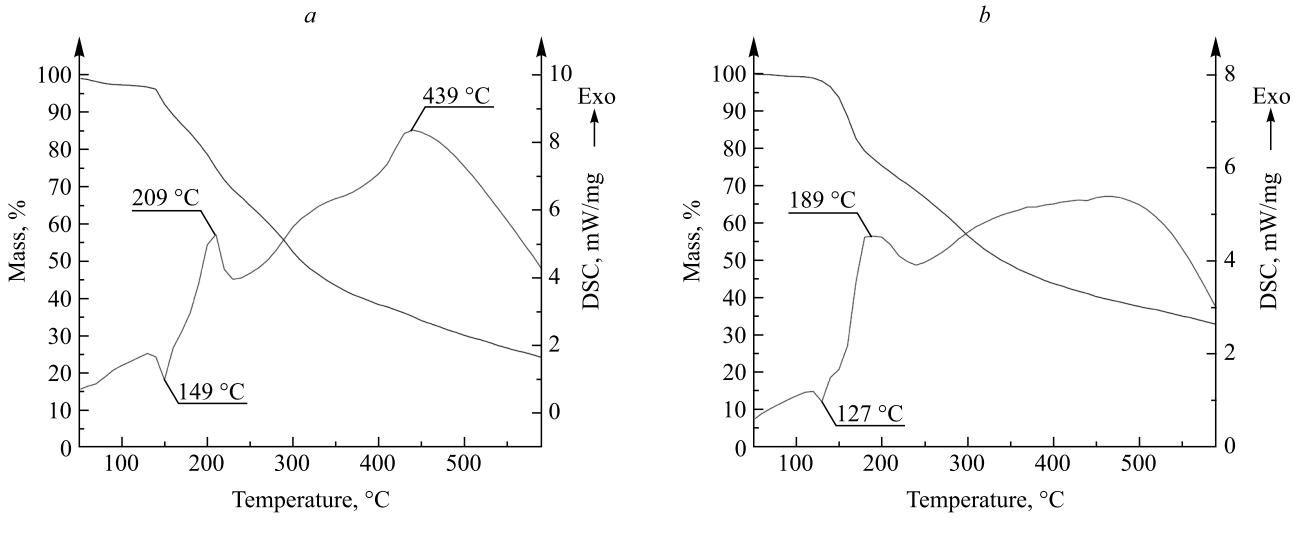

Fig. 6. DSC and TG curves of $[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_3Cl_2] \cdot MeOH$ (*a*) and $[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_2Cl_2]$ (*b*)

X-ray structure determination of $[Pd(2\text{-pytz})Cl_2]$ and $[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_3Cl_2] \cdot MeOH$. Molecular and crystal structures of $[Pd(2\text{-pytz})Cl_2]$ and $[Ru(2\text{-pytz})(DMSO)_3Cl_2] \cdot MeOH$ were established by single crystal XRD analysis at the temperature of 100 K. Crystal data, data collection, and structure refinement details for both compounds are summarised in table 2.

Table 2

Main crystallographic data and structure refinement details for complexes [Pd(2-pytz)Cl_2] and [Ru(2-pytz)$(DMSO)_3Cl_2$] · MeOH

Parameter	[Pd(2-pytz)Cl_2]	[Ru(2-pytz)$(DMSO)_3Cl_2$] · MeOH
Formula	$C_6H_5Cl_2N_5Pd$	$C_{13}H_{27}Cl_2N_5O_4RuS_3$
Formula weight	324.45	585.54
Temperature, K	100(2)	100(2)
Wavelength, Å	0.710 73	0.710 73
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	*C*2/*c*	$P2_1/c$
a, Å	16.5217(8)	9.05360(10)
b, Å	7.3160(4)	15.9560(2)
c, Å	16.9906(8)	16.5396(2)
α, deg	90	90
β, deg	103.5594(13)	104.1928(3)
γ, deg	90	90
V, Å^3	1996.46(17)	2316.37(5)
Z	8	4
d_{calc}, g · cm^{-3}	2.159	1.679
μ, mm^{-1}	2.359	1.206
Crystal size, mm	0.22 × 0.14 × 0.13	0.27 × 0.25 × 0.24
Number of		
measured reflections	45 179	147 256
independent reflections	4413 [R_{int} = 0.019 3]	8086 [R_{int} = 0.018 0]
refined parameters	127	261
Goodness-of-fit on F^2	1.103	1.118
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.014 4, wR_2 = 0.033 6	R_1 = 0.017 0, wR_2 = 0.041 2
R_1, wR_2 [all data]	R_1 = 0.014 9, wR_2 = 0.033 8	R_1 = 0.018 2, wR_2 = 0.041 8
CCDC	2192259	2192260

Note. *Z* is a number of formula units in unit cell; d_{calc} is a calculated density; μ is a linear absorption coefficient; R_1 and wR_2 are discrepancy factors.

[Pd(2-pytz)Cl_2]. This complex is a molecular complex, crystallising in the monoclinic space group *C*2/*c*, with eight complex molecules in the unit cell and one molecule in the asymmetric unit. All atoms are in general positions. The molecule of the complex is presented in fig. 7. The palladium atom shows slightly distorted square environment, formed by two chlorine atoms in *cis*-positions and one ligand molecule coordinated in chelate mode at the expense of the tetrazole ring N2 and the pyridine ring N5 atoms. The coordination core [$PdCl_2N_2$] is very flat, being planar within 0.0058(4) Å. Coordination bond lengths and angles in the complex are given in table 3. As can be seen, coordination bond lengths take the expected values. Among adjacent coordination angles, the angle N2—Pd1—N5 is the smallest because of chelate coordination of 2-pytz ligand. Least squares planes of the tetrazole and pyridine rings in the ligand molecule are inclined at a small angle of 3.56(5)°. The tetrazole ring bond lengths are typical of 1-substituted tetrazoles, with the shortest bond N2—N3 in the ring (see fig. 7).

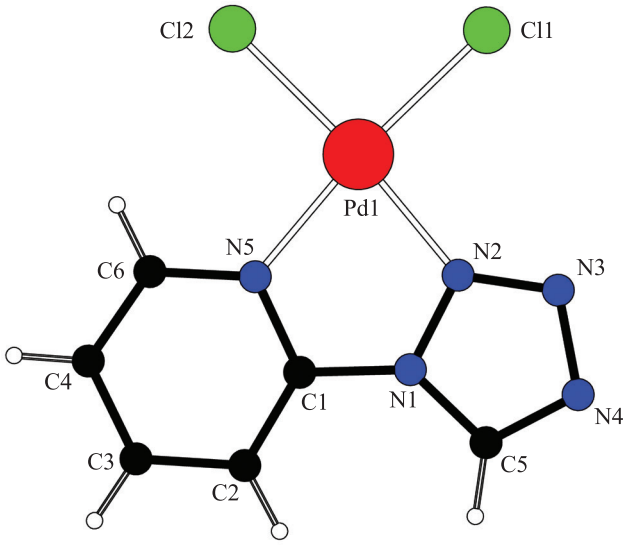

Fig. 7. Complex molecule of [Pd(2-pytz)Cl_2] with the atom-numbering scheme. The tetrazole ring bond lengths, Å: N1—C5 = 1.3425(12), N1—N2 = 1.3508(11), N2—N3 = 1.2924(11), N3—N4 = 1.3561(12), N4—C5 = 1.3268(13)

Table 3

Coordination bond lengths and angles in complex [Pd(2-pytz)Cl_2]

Bond	Bond length, Å
Pd1—N2	2.0016(8)
Pd1—N5	2.0434(8)
Pd1—Cl2	2.2699(2)
Pd1—Cl1	2.2798(2)

Bond	Angles, deg
Cl1—Pd1—Cl2	91.102(9)
Cl1—Pd1—N2	94.45(2)
Cl2—Pd1—N5	94.79(2)
N2—Pd1—N5	79.66(3)
Cl1—Pd1—N5	174.09(2)
Cl2—Pd1—N2	174.44(2)

There are non-classic hydrogen bonds in the crystal structure of [Pd(2-pytz)Cl_2], all hydrogen atoms of the complex participating in them (table 4). The only intramolecular hydrogen bond is C6—H6···Cl2, whereas all others are intermolecular ones forming hydrogen-bonded three-dimensional network. There are also weak $\pi - \pi$ stacking interactions in the complex (fig. 8). They occur between two pyridine rings of neighbouring molecules at (x, y, z) and ($1 - x$, $1 - y$, $1 - z$), with inter-centroid distance Cg···Cg = 3.832 0(6) Å and the dihedral angle between the rings $\alpha = 0°$.

Crystal packing of complex [Pd(2-pytz)Cl_2] is shown in fig. 9.

Table 4

Hydrogen bonds geometry in the crystal structures of [Pd(2-pytz)Cl_2]

D—H···A	D—H, Å	H···A, Å	D···A, Å	D—H···A, deg
C2—H2···Cl2[a]	0.95	2.69	3.5850(10)	157
C3—H3···N3[b]	0.95	2.62	3.2467(13)	124
C4—H4···Cl1[b]	0.95	2.78	3.6741(10)	158
C5—H5···Cl1[a]	0.95	2.67	3.4593(10)	141
C5—H5···Cl2[a]	0.95	2.83	3.6595(10)	147
C6—H6···Cl2	0.95	2.69	3.2738(10)	120

Note. Symmetry codes: $x, -y+1, z-\frac{1}{2}$ ([a]); $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z$ ([b]).

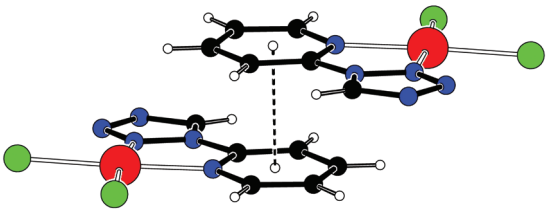

Fig. 8. π – π Stacking interactions in the crystal structure of [Pd(2-pytz)Cl_2]

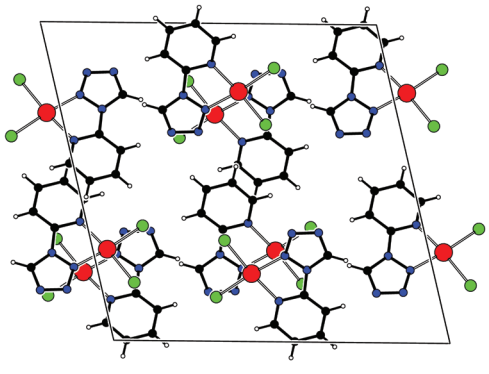

Fig. 9. Crystal structure of [Pd(2-pytz)Cl_2] viewed along *b* axis

[Ru(2-pytz)(DMSO)$_3$Cl$_2$] · MeOH. According to X-ray data, this coordination compound includes complex molecules [Ru(2-pytz)(DMSO)$_3$Cl$_2$] together with co-crystallised methanol molecules. The complex crystallises in the monoclinic space group $P2_1/c$, with four formula units in the unit cell and one molecule in the asymmetric unit. All atoms of the compound occupy general positions. Complex molecule is shown in fig. 10 together with MeOH molecule.

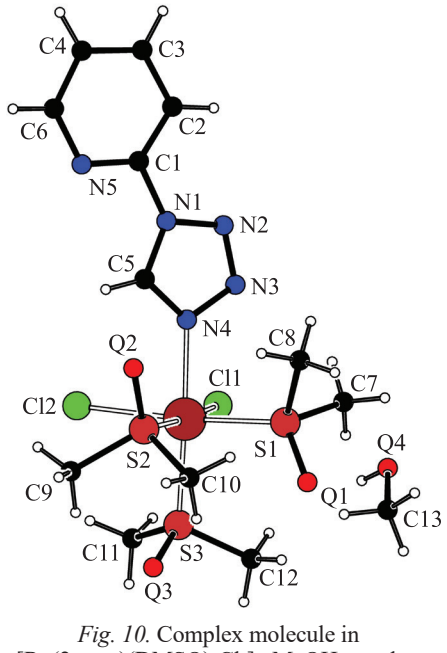

Fig. 10. Complex molecule in [Ru(2-pytz)(DMSO)$_3$Cl$_2$] · MeOH together with co-crystallised methanol molecule. The tetrazole ring bond lengths, Å: N1—C5 = 1.3365(11), N1—N2 = 1.3570(11), N2—N3 = 1.2869(11), N3—N4 = 1.3709(11), N4—C = 1.3196(11)

The Ru1 atom is surrounded by one ligand 2-pytz, coordinated *via* the tetrazole ring N^4 atom, two chlorine atoms in *cis*-position, and three DMSO molecules, coordinated through the sulfur atoms. Coordination bond lengths are given in table 5. Their comparison with the literature data indicates that the Ru1—N4 bond of 2.1142(8) Å in complex [Ru(2-pytz)(DMSO)$_3$Cl$_2$] · MeOH is in the range with the previously reported Ru-tetrazole complexes (2.044(4)–2.010(4) Å [6] and 2.104(3)–2.110(2) Å [26]).

It should be noted that the tetrazole and pyridine rings in 2-pytz are inclined at 3.71(5)°, being close to that in complex [Pd(2-pytz)Cl_2]. The tetrazole ring bond lengths are typical of 1-substituted tetrazoles, with the shortest bond N2—N3 in the ring (see fig. 10).

There are various hydrogen bonds in the crystal structure of complex [Ru(2-pytz)(DMSO)$_3$Cl$_2$] · MeOH. They include classic and non-classic, intra- and intermolecular H-bonds (table 6). All intramolecular H-bonds are non-classic, formed by DMSO hydrogen atoms. These are C—H_{DMSO}···N_{tz} (No. 5), C—H_{DMSO}···Cl (No. 9, 13, 14), and C—H_{DMSO}···O_{DMSO} (No. 8, 10, 15). All other hydrogen bonds are intermolecular. Among them, there are those of pyridine H atoms C—H_{py}··· Cl (No. 2) and C—H_{py}···O_{DMSO} (No. 3), and also the bonds of DMSO hydrogen atoms C—H_{DMSO}···Cl (No. 4, 11), C—H_{DMSO}···O_{DMSO} (No. 12, 15), and C—H_{DMSO}···$O_{methanol}$ (No. 6, 7). The latter bonds of methanol O atom, together with classic bond O—$H_{methanol}$···O_{DMSO} (No. 1) of the methanol H atom held the methanol molecules in the crystal structure of the compound.

Table 5

Coordination bond lengths in complex [Ru(2-pytz)(DMSO)$_3$Cl$_2$] · MeOH

Bond	Bond length, Å
Ru1—N4	2.1142(8)
Ru1—S1	2.2599(2)
Ru1—S2	2.2851(2)
Ru1—S3	2.2909(2)
Ru1—Cl2	2.4111(2)
Ru1—Cl1	2.4159(2)

There are also two types of weak π – π stacking interactions in the crystal structure of [Ru(2-pytz)(DMSO)$_3$Cl$_2$] · MeOH (fig. 11). One of them takes place between two pyridine rings of two neighbouring molecules at (x, y, z) and ($2 - x$, $1 - y$, $2 - z$), with inter-centroid distance Cg···Cg = 4.0467(6) Å and the dihedral angle between the rings α = 0°. Other interaction occurs between the tetrazole ring at (x, y, z) and pyridine ring at ($2 - x$, $1 - y$, $2 - z$), with inter-centroid distance Cg···Cg = 3.7603(5) Å and the dihedral angle between the rings α = 3.71(5)°.

Crystal packing of complex [Ru(2-pytz)(DMSO)$_3$Cl$_2$] · MeOH is shown in fig. 12.

Table 6

Hydrogen bonds geometry in the crystal structures of [Ru(2-pytz)(DMSO)$_3$Cl$_2$] · MeOH

Bond number	D—H···*A*	D—H, Å	H···A, Å	D···A, Å	D—H···A, deg
1	O4—H4···O1	0.84	2.02	2.8280(14)	160
2	C3—H3···Cl2[a]	0.95	2.78	3.4245(10)	126
3	C6—H6···O2[c]	0.95	2.51	3.3586(13)	149
4	C7—H7C···Cl2[b]	0.98	2.81	3.4358(12)	122
5	C8—H8B···N3	0.98	2.56	3.1317(15)	117
6	C8—H8B···O4[e]	0.98	2.53	3.3047(16)	136
7	C8—H8C···O4	0.98	2.56	3.3894(17)	143
8	C9—H9B···O3	0.98	2.32	3.1186(15)	138
9	C9—H9C···Cl2	0.98	2.73	3.2292(13)	112
10	C10—H10B···O3	0.98	2.59	3.3210(15)	131
11	C10—H10C···Cl1[f]	0.98	2.64	3.5426(12)	153
12	C11—H11A···O2[d]	0.98	2.30	3.2469(14)	162
13	C11—H11B···Cl1	0.98	2.79	3.3714(12)	119
14	C11—H11C···Cl2	0.98	2.68	3.2734(12)	120
15	C12—H12A···O1	0.98	2.40	3.1336(15)	131

Note. Symmetry codes: $2 - x, 1 - y, 2 - z$ ([a]); $x, \frac{3}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ ([b]); $1 - x, 1 - y, 2 - z$ ([c]); $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$ ([d]); $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ([e]); $-1 + x, y, z$ ([f]).

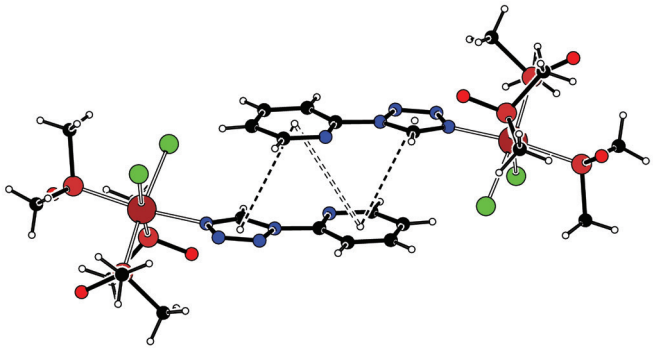

Fig. 11. π – π Stacking interactions in the crystal structure of [Ru(2-pytz)$(DMSO)_3Cl_2$] · MeOH

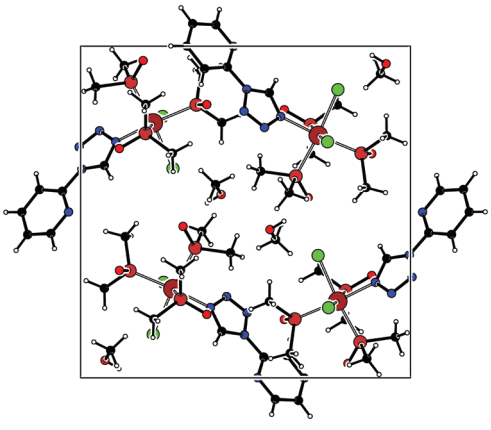

Fig. 12. Crystal packing of [Ru(2-pytz)$(DMSO)_3Cl_2$] · MeOH, viewed along the *a* axis

Conclusion

In the present study, interaction of 2-(tetrazol-1-yl)pyridine with a series of late transition metal halides was investigated. It was shown that Pt(II) and Pd(II) chlorides react with 2-pytz with formation of chelated complexes [M(2-pytz)Cl_2]. $RuCl_3$ does not react with 2-pytz under mild conditions, while under reflux in DMF solution the reaction is accompanied by decomposition of the tetrazole cycle with formation of anionic Ru(III)-coordinated *N*,*N*-dimethyl-*N*′-(pyridin-2-yl)formimidamide derivative $Li[Ru^{III}(Py—N=C—NMe_2)_2Cl_2]$. The proposed mechanism of formation of the above product includes thermal decomposition of 2-(tetrazol-1-yl)pyridine to give *N*-(pyridin-2-yl)cyanamide, its hydrolysis resulting in 2-aminopyridine and Ru-assisted condensation of the latter with DMF molecule. Two octahedral tetrazole-containing Ru(II) complexes, namely [Ru(2-pytz)$(DMSO)_3Cl_2$] · MeOH and [Ru(2-pytz)$(DMSO)_2Cl_2$], were prepared by reacting *cis*-[Ru$(DMSO)_4Cl_2$] with 2-pytz in methanol or ethanol. Molecular and crystal structures of [Ru(2-pytz)$(DMSO)_3Cl_2$] · MeOH and [Pd(2-pytz)Cl_2] were established by single crystal X-ray diffraction. In the former, 2-pytz coordinates as a monodentate ligand *via* N^4 atom of the tetrazole ring, while in complex [Pd(2-pytz)Cl_2], 2-pytz coordinates as a *N*,*N*-chelating ligand *via* the pyridine ring N and the tetrazole ring N^2 atoms. The *N*,*N*-chelating mode of 2-pytz coordination was also proposed for [Ru(2-pytz)$(DMSO)_2Cl_2$] based on the data of ^{1}H NMR spectroscopy. Thus, we can conclude that coordination properties of this ligand depend both on metal ion and reaction conditions.

References

1. Nasrollahzadeh M, Sajjadi M, Ghafuri H, Bidgoli NSS, Pombeiro AJL, Hazra S. Platinum and palladium complexes with tetrazole ligands: synthesis, structure and applications. *Coordination Chemistry Reviews.* 2021;446(1):214132. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214132.

2. Gillam TA, Caporale C, Brooks RD, Bader CA, Sorvina A, Werrett MV, et al. Neutral Re(I) complex platform for live intracellular imaging. *Inorganic Chemistry*. 2021;60(14):10173–10185. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00418.

3. Caporale C, Bader CA, Sorvina A, MaGee KDM, Skelton BW, Gillam TA, et al. Investigating intracellular localisation and cytotoxicity trends for neutral and cationic iridium tetrazolato complexes in live cells. *Chemistry – A European Journal*. 2017;23(62):15666–15679. DOI: 10.1002/chem.201701352.

4. Fiorini V, Monti N, Vigarani G, Santi G, Fasulo F, Massi M, et al. Colourless luminescent solar concentrators based on iridium(III)-phosphors. *Dyes and Pigments.* 2021;193:109532. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109532.

5. Motswainyana WM, Ajibade PA. Anticancer activities of mononuclear ruthenium(II) coordination complexes. *Advances in Chemistry*. 2015;2015:859730. DOI: 10.1155/2015/859730.

6. Monti N, Zacchini S, Massi M, Hochkoeppler A, Giorgini L, Fiorini V, et al. Antibacterial activity of a new class of tris homoleptic Ru(II)-complexes with alkyl-tetrazoles as diimine-type ligands. *Applied Organometallic Chemistry.* 2020;34(9):e5806. DOI: 10.1002/aoc.5806.

7. Ruminski RR, Malkan RM, Gonzalez GM, Powell BL, Hiskey MA. Synthesis and characterization of *bis* bipyridyl ruthenium(II) and osmium(II) complexes with 5,5′-*bis*-tetrazolate and *N*,*N*-bis(tetrazol-5-yl)-amine. *Inorganica Chimica Acta.* 2016;451:135–142. DOI: 10.1016/j.ica.2016.07.002.

8. Spiccia L, Deacon GB, Kepert CM. Synthetic routes to homoleptic and heteroleptic ruthenium(II) complexes incorporating bidentate imine ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2004;248(13–14):1329–1341. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.04.008.

9. Ivanova AD, Grigoriev YV, Komarov VYu, Sukhikh TS, Bogomyakov AS, Sheludyakova LA, et al. First examples of Co(II), Ni(II), and Cu(II) coordination compounds with 1-(pyrid-2-yl)-1*H*-tetrazole: synthesis, structure and properties. *Polyhedron*. 2020;189(1):114750. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114750.

10. Burla MC, Caliandro R, Carrozzini B, Cascarano GL, Cuocci C, Giacovazzo C, et al. Crystal structure determination and refinement via SIR2014. *Journal of Applied Crystallography.* 2015;48:306–309. DOI: 10.1107/S1600576715001132.

11. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with *SHELXL. Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry.* 2015;71: 3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.

12. Spek AL. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D.* 2009;65:148–155. DOI: 10.1107/S090744490804362X.

13. Evans IP, Spencer A, Wilkinson G. Dichlorotetrakis(dimethyl sulphoxide)ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1973;2:204–209. DOI: 10.1039/DT9730000204.

14. Hesek D, Inoue Y, Everitt SRL, Ishida H, Kunieda M, Drew MGB. Novel synthetic routes to several new, differentially substituted ruthenium tris(4,4′-disubstituted-2,2-bipyridine) complexes. *Inorganic Chemistry*. 2000;39(2):308–316. DOI: 10.1021/ic990840i.

15. Sullivan BP, Salmon DJ, Meyer TJ. Mixed phosphine 2,2′-bipyridine complexes of ruthenium. *Inorganic Chemistry*. 1978; 17(12):3334–3341. DOI: 10.1021/ic50190a006.

16. Trifonov RE, Ostrovskii VA. Protolytic equilibria in tetrazoles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2006;42:1585–1605. DOI: 10.1134/S1070428006110017.

17. Du J, Luo K, Zhang X. Synthesis of amides through an oxidative amidation of tetrazoles with aldehydes under transition metal-free conditions. *RSC Advances*. 2014;4(97):54539–54546. DOI: 10.1039/c4ra07658c.

18. Spulak M, Lubojacky R, Senel P, Kunes J, Pour M. Direct C—H arylation and alkenylation of 1-substituted tetrazoles: phosphine as stabilizing factor. *Journal of Organic Chemistry*. 2010;75(1):241–244. DOI: 10.1021/jo902180u.

19. Bell HM, Carver DR, Hubbard JS, Sachdeva YP, Wolfe JF. Reaction of ketone enolates with 2,4-dichloropyrimidine. A novel pyrimidine to pyridine interconversion. *Journal of Organic Chemistry.* 1985;50(19):3442–3444. DOI: 10.1021/jo00219a004.

20. Leivers AL, Tallant M, Shotwell JB, Dickerson S, Leivers MR, McDonald OB, et al. Discovery of selective small molecule type III phosphatidylinositol 4kinase alpha (PI4KIIIα) inhibitors as anti-hepatitis C (HCV) agents. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2014;57(5):2091–2106. DOI: 10.1021/jm400781h.

21. Hu J, Li S, Wang X, Zheng SC, Zhao X. Synthesis of 5-trifluoromethyl-substituted (Z)-*N*,*N*-dimethyl-*N*′-(pyrazin-2-yl)formimidamides from 2-aminopyrazines, LiI/selectfluor, $FSO_2CF_2CO_2Me$ and DMF under Cu catalysis. *Synthesis*. 2022;54(9):2282–2288. DOI: 10.1055/s-0037-1610792.

22. Cunningham ID, Blanden JS, Llor J, Munoz L, Sharratt AP. Chemistry of amidines. Part 1. Determination of the site of initial protonation in N′-pyridylformamidines. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1991;11:1747–1750. DOI: 10.1039/P29910001747.

23. Bratsos I, Alessio E. The pivotal role of Ru-DMSO compounds in the discovery of well-behaved precursors. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2018;2018(26):2996–3013. DOI: 10.1002/ejic.201800469.

24. Alessio E. Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-halide − sulfoxide complexes. *Chemical Reviews*. 2004;104(9): 4203–4242. DOI: 10.1021/cr0307291.

25. Serebryanskaya TV, Yung T, Bogdanov AA, Shchebet A, Johnsen SA, Lyakhov AS, et al. Synthesis, characterization, and biological evaluation of new tetrazole-based platinum(II) and palladium(II) chlorido complexes – Potent cisplatin analogues and their *trans* isomers. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2013;120:44–53. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2012.12.001.

26. Mandal P, Malviya N, Kundu BK, Dhankhar SS, Nagaraja CM, Mukhopadhyay S. RAPTA complexes containing N-substituted tetrazole scaffolds: synthesis, characterization and antiproliferative activity. *Applied Organometallic Chemistry*. 2017;32(3):e4779. DOI: 10.1002/aoc.4179.

Received 07.08.2022 / accepted 08.08.2022.

УДК 621.793.3

ТЕРМОЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ И НИКЕЛЬ-БОРНЫХ ПОКРЫТИЙ

С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ[1)]***, Е. В. МАКОВСКАЯ***[2)]***,***
Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ[1)]***, В. С. ШЕНДЮКОВ***[1)]

[1)]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*

Исследована термозащитная способность электрохимически осажденных покрытий Ni и Ni – B в целях их потенциального применения в производстве подфильерных холодильников ламельного типа. Установлено, что все изученные покрытия на основе никеля сохраняют термическую стабильность при прогреве в воздушной атмосфере в диапазоне температур от 500 до 700 °C. При более высокой температуре прогрева (800 °C) происходит окисление покрытий (в наибольшей степени никелевого) с образованием оксидного слоя толщиной до 7–8 мкм, основным продуктом окисления является $Ni_{0,8}Cu_{0,2}O$. Показано, что наиболее высокую термическую стабильность проявляет покрытие Ni – B, содержащее 4,5 ат. % бора, из-за формирования на его поверхности при прогреве тонкой сплошной пленки бората никеля ($Ni_3(BO_3)_2$), которая препятствует контакту кислорода воздуха с поверхностью и, соответственно, образованию смешанных оксидов меди и никеля, являющихся следствием термической нестабильности никелевых покрытий при прогреве.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; покрытие никель – бор; состав; структура после прогрева; термическая стойкость.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

Образец цитирования:
Перевозников СС, Маковская ЕВ, Цыбульская ЛС, Шендюков ВС. Термозащитная способность электрохимически осажденных никелевых и никель-борных покрытий. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022; 2:52–63.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-52-63

For citation:
Perevoznikov SS, Makovskaya EV, Tsybulskaya LS, Shendyukov VS. Thermal protective ability of electrochemically deposited nickel and nickel – boron coatings. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:52–63. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-52-63

Авторы:
Сергей Сергеевич Перевозников – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.
Екатерина Владимировна Маковская – студентка химического факультета. Научный руководитель – С. С. Перевозников.
Людмила Сергеевна Цыбульская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.
Владислав Сергеевич Шендюков – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Authors:
Sergey S. Perevoznikov, researcher at the laboratory of thin film chemistry.
perevoznikovs@yandex.ru
Ekaterina V. Makovskaya, student at the faculty of chemistry.
Ludmila S. Tsybulskaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin film chemistry.
tsybul@bsu.by
Vladislav S. Shendyukov, researcher at the laboratory of thin film chemistry.
schendi@mail.ru

THERMAL PROTECTIVE ABILITY OF ELECTROCHEMICALLY DEPOSITED NICKEL AND NICKEL − BORON COATINGS

***S. S. PEREVOZNIKOV*[a], *E. V. MAKOVSKAYA*[b], *L. S. TSYBULSKAYA*[a], *V. S. SHENDYUKOV*[a]**

[a]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*
[b]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
Corresponding author: S. S. Perevoznikov (perevoznikovs@yandex.ru)

The thermal protective ability of electrochemically deposited Ni and Ni – B coatings was investigated with the aim of their potential application in the production of lamella-type under-die coolers. It has been established that all studied nickel-based coatings retain thermal stability when heated in an air atmosphere in the temperature range from 500 to 700 °C. At a higher annealing temperature (800 °C), the coatings are oxidised (to the greatest extent the nickel coating) with the formation of an oxide layer up to 7–8 μm thick, the main product of oxidation is $Ni_{0.8}Cu_{0.2}O$. It is shown that the Ni – B coating with a boron content of 4.5 at. % exhibits the highest thermal stability due to the formation of a film of nickel borate ($Ni_3(BO_3)_2$) on its surface during annealing. A thin continuous film of borate prevents the contact of atmospheric oxygen with the surface and, accordingly, the formation of mixed oxides of copper and nickel, which are a consequence of the thermal instability of nickel coatings during annealing.

Keywords: electrochemical deposition; nickel – boron coating; composition; structure after annealing; heat resistance.

Acknowledgements. The work was carried with the financial support of the Ministry of Education of the Republic of Belarus.

Введение

Благодаря высокой теплопроводности, лишь немного уступающей теплопроводности серебра, медь находит широкое применение в качестве материала радиаторов для различных систем охлаждения. В частности, медные радиаторы используются в производстве стекловолокна. Расплавленная стекломасса продавливается через фильеры и для быстрого охлаждения пропускается через медные подфильерные холодильники ламельного типа. При получении волокон из электроизоляционного стекла типа Е, составляющего более 90 % всего получаемого стекловолокна, температура стекломассы в фильерном питателе варьируется от 1190 до 1250 °С. Охлаждение волокон, выходящих из фильер, должно осуществляться со скоростью не менее 1500°С/с. Тепловая нагрузка на медные подфильерные холодильники так высока, что их окисление и разрушение происходят в течение 4–6 ч. Для продления срока службы радиаторов на них наносят термостойкие защитные покрытия. Однако термостойкие краски и эмали не подходят для этих целей, так как они значительно ухудшают теплопередачу и эффективность работы холодильников. В качестве теплопроводных защитных покрытий широко используют металлические суперсплавы на основе никеля [1]. Их наносят на медные холодильники методом диффузионного насыщения поверхностных слоев порошковыми материалами. Данный метод требует высоких температур (около 980 °С), при которых на поверхности образуются стойкие к окислению фазы Ni_3Al и Ni_2Al_3. Возможно нанесение никелевого покрытия на подфильерные холодильники гальваническим способом, но в этом случае покрытие обладает гораздо меньшей термостойкостью. Допирование никелевого покрытия бором приводит к изменению его структуры, повышению микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкостойкости, а также к снижению окисления на воздухе при хранении и эксплуатации [2–8].

Цель данной работы состояла в исследовании термостойкости покрытий Ni и Ni – B, полученных методом электрохимического осаждения на медной подложке.

Методика эксперимента

Для исследования в качестве подложки использовали образцы медной фольги размером 30 × 30 мм, толщиной 40 мкм, которые перед осаждением покрытий тщательно обезжиривали в растворе состава: $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ – 10 г/л, Na_2CO_3 – 25 г/л, синтанол ОС-20 – 1 г/л. Обезжиривание проводили с использованием ультразвуковой ванны Bandelin Sonorex (*Bandelin Electronic*, Германия). Температура раствора составляла (50 ± 2) °С, длительность обработки – 5 мин. Далее с поверхности фольги удаляли оксидную пленку с помощью раствора состава: NH_4NO_3 – 350 г/л, H_3PO_4 – 1300 г/л. Травление выполняли при комнатной температуре в течение 1 мин. Осаждение никелевого покрытия осуществляли из электролита состава: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 180 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 36 г/л, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 129 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, сахаринат

натрия – 1 г/л (pH 4,5 ± 0,2). Для получения покрытий Ni – B в раствор никелирования вводили декагидро-*клозо*-декаборат натрия или морфолин-боран в концентрациях 0,1 и 0,4 г/л. Катодная плотность тока составляла 2 А/дм^2, температура осаждения – (35 ± 1) °С. Перемешивание электролита и поддержание постоянной температуры осуществляли с помощью магнитной мешалки IKA C-MAG HS 7 (*IKA-Werke*, Германия). Толщину покрытий определяли гравиметрическим методом. Для всех образцов она составляла (25 ± 3) мкм. Содержание бора в покрытии определяли методом потенциометрического титрования по количеству образуемой в ходе анализа маннитоборной кислоты [9]. Термический анализ проводили в диапазоне температур 25–850 °С на отделенных от подложки покрытиях с использованием синхронного термического анализатора STA 449 Jupiter (*Netzsch*, Германия). Скорость нагрева образцов на воздухе составляла 10 °С/мин. Рентгеноструктурное исследование выполняли с помощью рентгеновского дифрактометра Empyrean (*PANalytical*, Нидерланды) с использованием излучения CuK_α (Ni-фильтр). Прогрев образцов с покрытием осуществляли на воздухе с применением электропечи SNOL 3000/600 (*Umega*, Литва) в течение 6–24 ч. Точность поддержания температуры печи составляла ±1 °С. Электронно-микроскопическое исследование проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1455 (*Carl Zeiss*, Германия), снабженного приставкой для элементного микроанализа.

Результаты и их обсуждение

Для установления процессов, протекающих при нахождении покрытий Ni и Ni – B при повышенных температурах в воздушной среде, был проведен термический анализ. Из рис. 1 видно, что для никелевого покрытия экзотермический пик на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии наблюдается при температуре 530 °С (см. рис. 1, кривая *1*). Он совпадает с началом увеличения массы образца (см. рис. 1, кривая *2*) и свидетельствует о протекании окислительных процессов с участием кислорода воздуха.

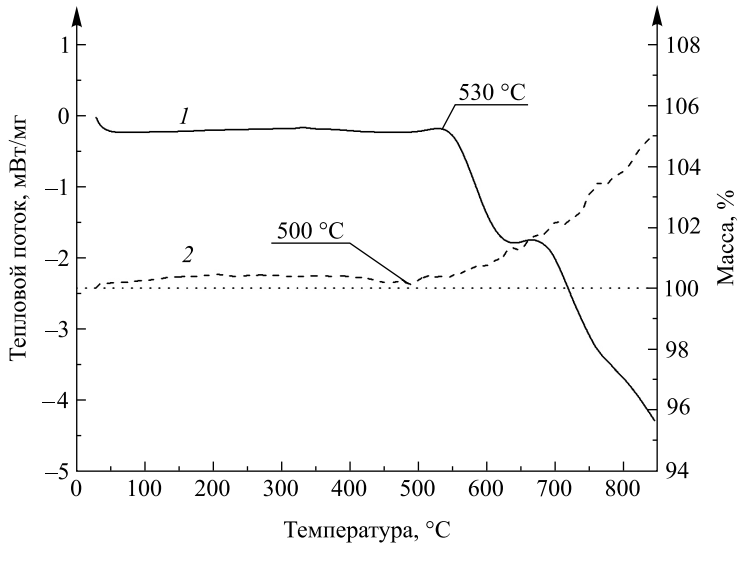

Рис. 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (*1*) и термогравиметрии (*2*), полученные для никелевого покрытия

Fig. 1. Curves of differential scanning calorimetry (*1*) and thermogravimetry (*2*), obtained for nickel coating

При прогреве покрытий Ni – B, полученных из электролита никелирования, содержащего 0,1 г/л морфолин-борана (концентрация бора в покрытии 1,5 ат. %), на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии также наблюдается небольшой экзотермический пик при 422 °С, который не сопровождается изменением массы образца (рис. 2). Ранее было показано [2; 8], что при данной температуре происходит разрушение метастабильного твердого раствора бора в никеле с выделением фазы борида никеля (Ni_3B). Как и в случае никелевого покрытия, масса покрытия Ni – B начинает увеличиваться при температуре более 500 °С, что также сопровождается экзотермическими пиками на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии.

Повышение концентрации морфолин-борана в электролите до 0,4 г/л и содержания бора в покрытии до 2,9 ат. % приводит к росту интенсивности экзотермического пика, что связано с увеличением количества выделяющейся фазы борида никеля (рис. 3). Также происходит смещение положения пика до 380 °С, что, по-видимому, обусловлено облегчением процесса разложения метастабильного твердого раствора бора в никеле при повышении содержания бора. Окислительные процессы, сопровождающиеся увеличением массы образца, в данном случае начинаются при меньшей температуре (около 475 °С).

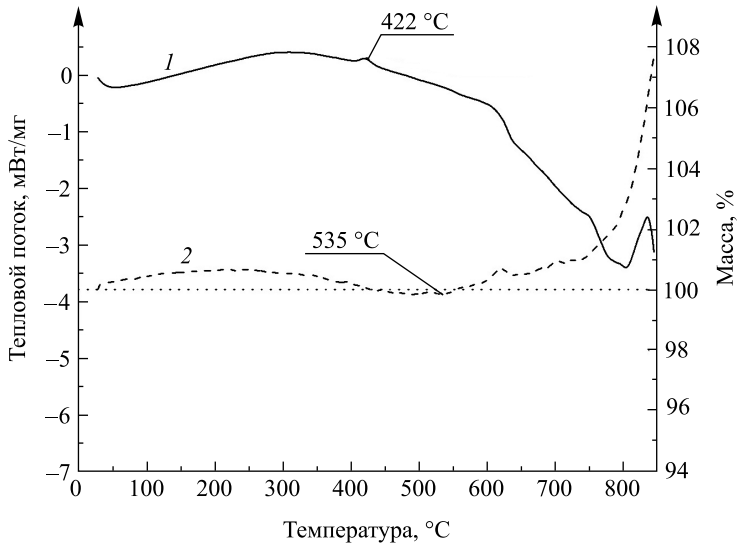

Рис. 2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (*1*) и термогравиметрии (*2*), полученные для покрытия никель – бор, осажденного из электролита, содержащего 0,1 г/л морфолин-борана

Fig. 2. Curves of differential scanning calorimetry (*1*) and thermogravimetry (*2*), obtained for nickel – boron coating deposited from electrolyte containing 0.1 g/L of morpholine-borane

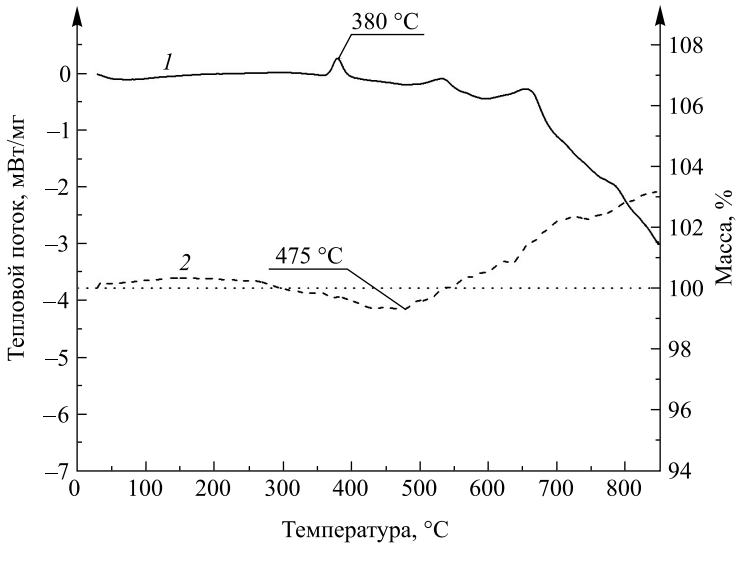

Рис. 3. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (*1*) и термогравиметрии (*2*), полученные для покрытия никель – бор, осажденного из электролита, содержащего 0,4 г/л морфолин-борана

Fig. 3. Curves of differential scanning calorimetry (*1*) and thermogravimetry (*2*), obtained for nickel – boron coating deposited from electrolyte containing 0.4 g/L of morpholine-borane

Термограмма покрытия Ni – B, содержащего 3,3 ат. % бора и полученного из электролита с 0,1 г/л декагидро-*клозо*-декабората натрия (рис. 4), практически идентична термограмме, приведенной на рис. 3, однако температура начала окисления покрытия составляет 502 °C (см. рис. 4).

Увеличение концентрации декагидро-*клозо*-декабората натрия до 0,4 г/л приводит к существенному росту интенсивности экзотермического пика разложения твердого раствора и сдвигу его максимума до 360 °C, что объясняется повышением содержания бора до 4,5 ат. % (рис. 5). При этом форма экзотермического пика, обусловленного окислением покрытия, принимает сложный характер, что может свидетельствовать о многоступенчатом механизме процесса окисления.

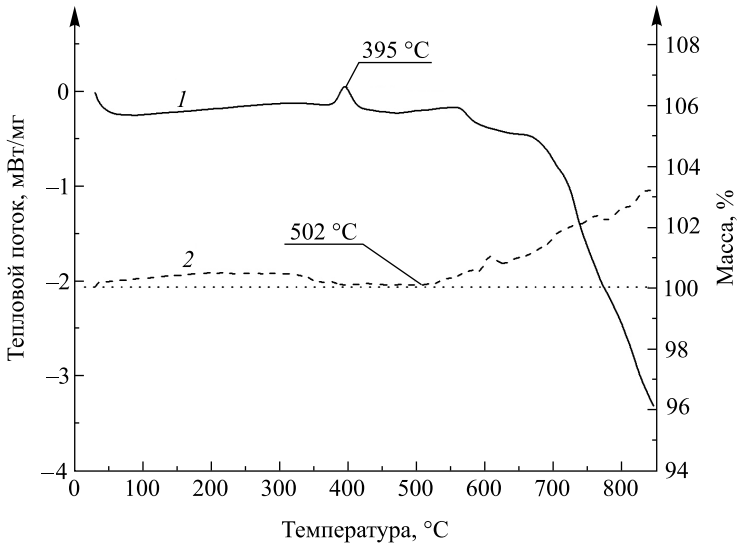

Рис. 4. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (*1*) и термогравиметрии (*2*), полученные для покрытия никель – бор, осажденного из электролита, содержащего 0,1 г/л декагидро-*клозо*-декабората натрия

Fig. 4. Curves of differential scanning calorimetry (*1*) and thermogravimetry (*2*), obtained for nickel – boron coating deposited from electrolyte containing 0.1 g/L of sodium decahydro-*closo*-decaborate

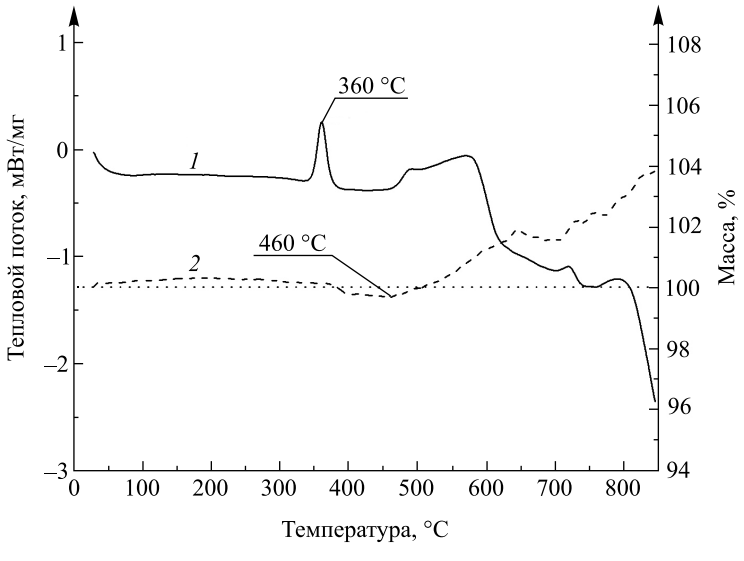

Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (*1*) и термогравиметрии (*2*), полученные для покрытия никель – бор, осажденного из электролита, содержащего 0,4 г/л декагидро-*клозо*-декабората натрия

Fig. 5. Curves of differential scanning calorimetry (*1*) and thermogravimetry (*2*), obtained for nickel – boron coating deposited from electrolyte containing 0.4 g/L of sodium decahydro-*closo*-decaborate

Склонность к окислению покрытий при различных температурах была исследована с использованием гравиметрического метода. Образцы свежеосажденных покрытий прогревали при выбранной температуре в течение 6 ч и определяли изменение массы после прогрева. Для этого образцы помещали в керамические тигли и взвешивали до и после прогрева во избежание ошибки измерения из-за осыпания продуктов окисления с поверхности образцов. Как видно из рис. 6, прирост массы после прогрева при температурах 500, 600 и 700 °C для всех покрытий крайне мал, что говорит о низкой скорости реакции окисления. При температуре прогрева 800 °C процесс окисления интенсифицируется, причем в большей степени для никелевого покрытия. В случае прогрева при 900 °C происходит дальнейшее увеличение скорости окислительных процессов. Большие значения прироста массы также имеют покрытия Ni – B,

осажденные из электролита, содержащего морфолин-боран (см. рис. 6, кривые *2*, *3*), в то время как прирост массы покрытий Ni – B, полученных из электролита, содержащего декагидро-*клозо*-декаборат натрия, остается на стабильно низком уровне даже при 900 °C (см. рис. 6, кривые *4*, *5*). При 1000 °C происходит разрушение всех образцов с покрытиями, что не позволяет определить их прирост массы.

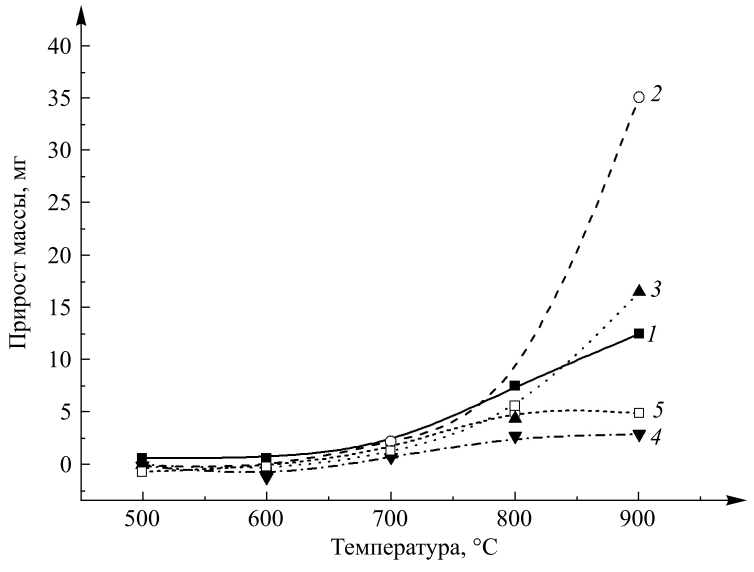

Рис. 6. Зависимость прироста массы никелевого покрытия (*1*)
и покрытий никель – бор, осажденных из электролита, содержащего 0,1 г/л (*2*)
и 0,4 г/л (*3*) морфолин-борана, 0,1 г/л (*4*) и 0,4 г/л (*5*) декагидро-*клозо*-декабората натрия,
от температуры прогрева (продолжительность прогрева 6 ч)

Fig. 6. Effect of annealing temperature on weight gain of nickel coating (*1*)
and nickel – boron coatings deposited from electrolyte containing 0.1 g/L (*2*)
and 0.4 g/L (*3*) of morpholine-borane, 0.1 g/L (*4*) and 0.4 g/L (*5*)
of sodium decahydro-*closo*-decaborate (annealing time 6 h)

Для исследования кинетических зависимостей процессов окисления покрытий Ni и Ni – B была выбрана температура 800 °C. Образцы помещали в керамические тигли, взвешивали, прогревали при 800 °C в течение 6 ч, затем повторно взвешивали. После определения прироста или убыли массы покрытий производили дальнейший прогрев образцов в течение 6 ч. Как видно из рис. 7, в течение первых 6 ч прогрева происходит резкий рост массы покрытий, затем увеличение массы замедляется и имеет линейную зависимость от времени. С помощью линейной аппроксимации полученных данных были определены средние скорости прироста массы покрытий. Из представленных в таблице результатов видно, что скорость прироста массы в процессе прогрева при 800 °C является максимальной для никелевого покрытия и далее уменьшается с увеличением содержания бора в покрытии Ni – B. Сложная зависимость изменения массы при прогреве наблюдается для покрытия Ni – B, содержащего 4,5 ат. % бора и осажденного из электролита с 0,4 г/л декагидро-*клозо*-декабората натрия (см. рис. 7, кривая *4*). После первых 6 ч прогрева масса образца увеличилась больше, чем масса других покрытий, за исключением чистого никеля. Однако при дальнейшем прогреве масса образца начинала стремительно уменьшаться, и подобная тенденция сохранялась вплоть до 24 ч прогрева. Это не позволило рассчитать среднюю скорость увеличения массы покрытия при прогреве.

На поверхности покрытия Ni – B с содержанием бора 4,5 ат. % после первых 6 ч прогрева наблюдаются капельки прозрачной стеклообразной массы. Первоначальный быстрый прирост массы образца может быть связан с интенсивным окислением бора, которое бурно протекает уже при 630 °C с образованием оксида бора (B_2O_3), используемого в качестве флюса при высокотемпературной пайке. Данный оксид предохраняет поверхность металлов от окисления, растекаясь по ней при температуре свыше 580 °C [10]. Однако упругость паров оксида бора довольно высока, и он интенсивно испаряется при 800 °C [11, с. 56], особенно в присутствии паров воды, так как при этом протекает реакция

$$B_2O_{3\ (ж)} + H_2O_{\ (г)} = 2HBO_{2\ (г)}.$$

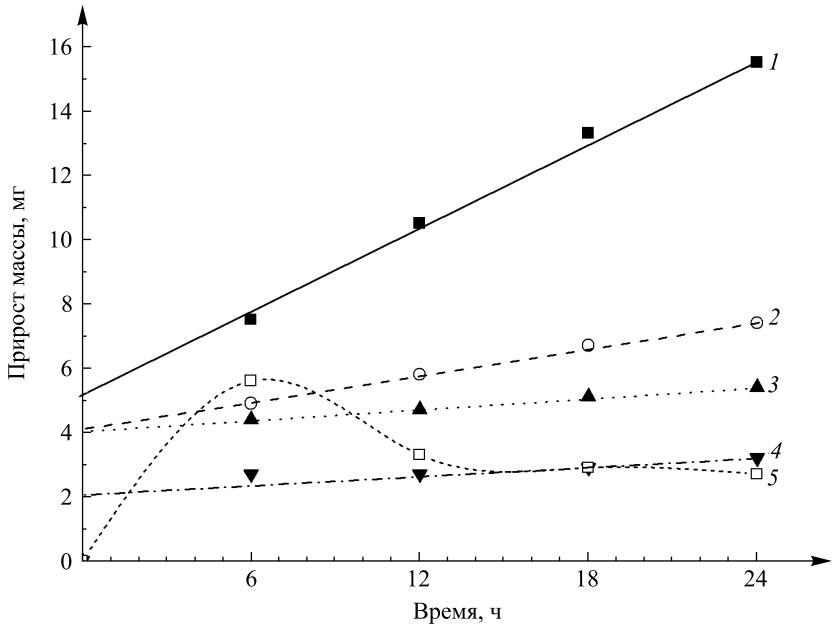

Рис. 7. Зависимость прироста массы никелевого покрытия (*1*) и покрытий никель – бор, осажденных из электролита, содержащего 0,1 г/л (*2*) и 0,4 г/л (*3*) морфолин-борана, 0,1 г/л (*4*) и 0,4 г/л (*5*) декагидро-*клозо*-декабората натрия, от продолжительности прогрева (температура прогрева 800 °С)

Fig. 7. Effect of annealing time on weight gain of nickel coating (*1*) and nickel – boron coatings deposited from electrolyte containing 0.1 g/L (*2*) and 0.4 g/L (*3*) of morpholine-borane, 0.1 g/L (*4*) and 0.4 g/L (*5*) of sodium decahydro-*closo*-decaborate (annealing temperature 800 °C)

Скорость прироста массы покрытий в процессе прогрева при 800 °С

Rate of weight gain of coatings during annealing at 800 °C

Состав покрытия	Содержание бора, ат. %	Вид борсодержащей добавки	Концентрация борсодержащей добавки	Скорость прироста массы, мг/ч
Ni	–	–	–	0,45
Ni – B	1,5	МБ	0,1	0,14
Ni – B	2,9	МБ	0,4	0,06
Ni – B	3,3	ДГКДБ	0,1	0,04
Ni – B	4,5	ДГКДБ	0,4	–

Примечание. МБ – морфолин-боран; ДГКДБ – декагидро-*клозо*-декаборат натрия.

Интенсивное испарение оксида бора, образовавшегося при окислении бора на поверхности покрытия, может являться причиной уменьшения массы образца при последующем прогреве. При постоянных площади поверхности покрытия, температуре и составе газовой среды скорость испарения оксида бора остается неизменной, в то время как содержание бора в покрытии постепенно уменьшается за счет постоянно протекающего процесса окисления, и скорость его диффузии из глубоких слоев к поверхности снижается. В какой-то момент эти скорости сравняются, а затем скорость испарения оксида бора станет выше, и масса образца начнет уменьшаться. По-видимому, перераспределение скоростей процессов окисления и испарения наблюдается в первые 6 ч прогрева, затем масса покрытия уменьшается.

Отсутствие подобных зависимостей для покрытий с более низким содержанием бора может быть связано с тем, что для образования сплошной пленки оксида легкоокисляющегося компонента сплава, эффективно защищающей поверхность от окисления, необходимо превышение пороговой концентрации, только тогда возможно протекание избирательного окисления. В противном случае образуется островковая пленка, не являющаяся надежной защитой, и происходит окисление обоих компонентов

сплава. На основе полученных данных можно заключить, что для покрытий Ni – B такая концентрация бора находится в диапазоне 3,3–4,5 ат. %. Для подтверждения сделанных выводов было проведено исследование продуктов окисления покрытий.

Рентгенофазовый анализ покрытий после прогрева при 800 °C в течение 24 ч выявил формирование на никелевом покрытии низкотемпературной фазы NiO, имеющей кубическую структуру типа NaCl (рис. 8). Однако положения дифракционных максимумов сдвинуты в сторону меньших углов по сравнению с табличными значениями для оксида никеля [12, p. 47] и практически соответствуют соединению $Ni_{0,8}Cu_{0,2}O$, представляющему собой насыщенный твердый раствор оксида меди в оксиде никеля[1]. При этом положения рефлексов гранецентрированной никелевой решетки также ниже табличных значений [12, p. 13], что указывает на формирование твердого раствора меди в никеле. Таким образом, при прогреве никелевого покрытия при 800 °C происходят диффузия атомов меди из подложки в покрытие и окисление меди и никеля с образованием смешанного оксида. Рефлексы никеля имеют низкую интенсивность, что говорит о значительной толщине образующегося оксидного слоя. Это подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), согласно которым толщина слоя продуктов окисления составляет 7–8 мкм (см. рис. 8, вставка).

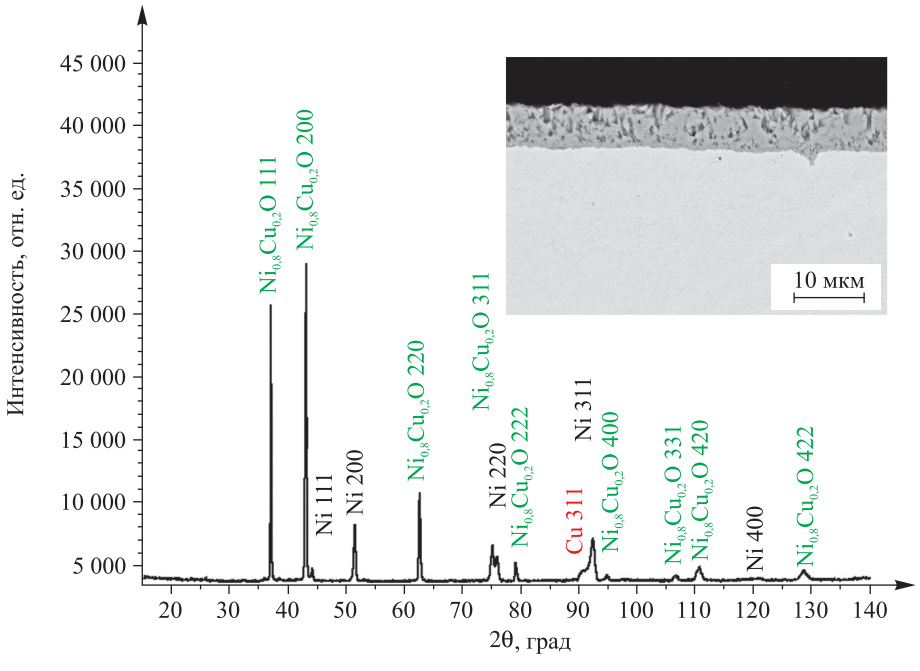

Рис. 8. Фрагмент дифрактограммы никелевого покрытия после прогрева при 800 °C. СЭМ-изображение поперечного шлифа покрытия (вставка)

Fig. 8. Fragment of the diffraction pattern of the nickel coating after annealing at 800 °C. SEM image of the cross section of the coating (insert)

Исследование структуры покрытий Ni – B, осажденных из электролита, содержащего морфолинборан, показало, что на них также формируется фаза смешанного оксида $Ni_{0,8}Cu_{0,2}O$. Однако на дифрактограмме, помимо этого, наблюдаются слабые рефлексы фазы CuO[2], что говорит об интенсивной диффузии меди через никелевое покрытие и ее окислении на поверхности кислородом воздуха. В то же время интенсивность рефлексов никеля несколько выше, чем интенсивность рефлексов никелевого покрытия, что может свидетельствовать о более тонком оксидном слое на поверхности (рис. 9, *а*). По данным СЭМ толщина окисленного слоя составляет около 3 мкм (см. рис. 9, *а*, вставка). Также можно отметить изменение текстуры никеля после рекристаллизации: наибольшую интенсивность приобретают рефлексы 220 и 311.

С увеличением содержания бора в покрытии до 2,9 ат. % дифракционная картина после прогрева не изменяется, но интенсивность рефлексов никеля возрастает, что говорит об уменьшении толщины оксидного слоя на поверхности (рис. 9, *б*). Это также подтверждается данными СЭМ, согласно которым толщина окисленного слоя составляет менее 2 мкм (см. рис. 9, *б*, вставка).

[1]Карточка № 25-1078 в базе данных *Powder Diffraction File*.
[2]Карточка № 00-041-110 в базе данных *Powder Diffraction File*.

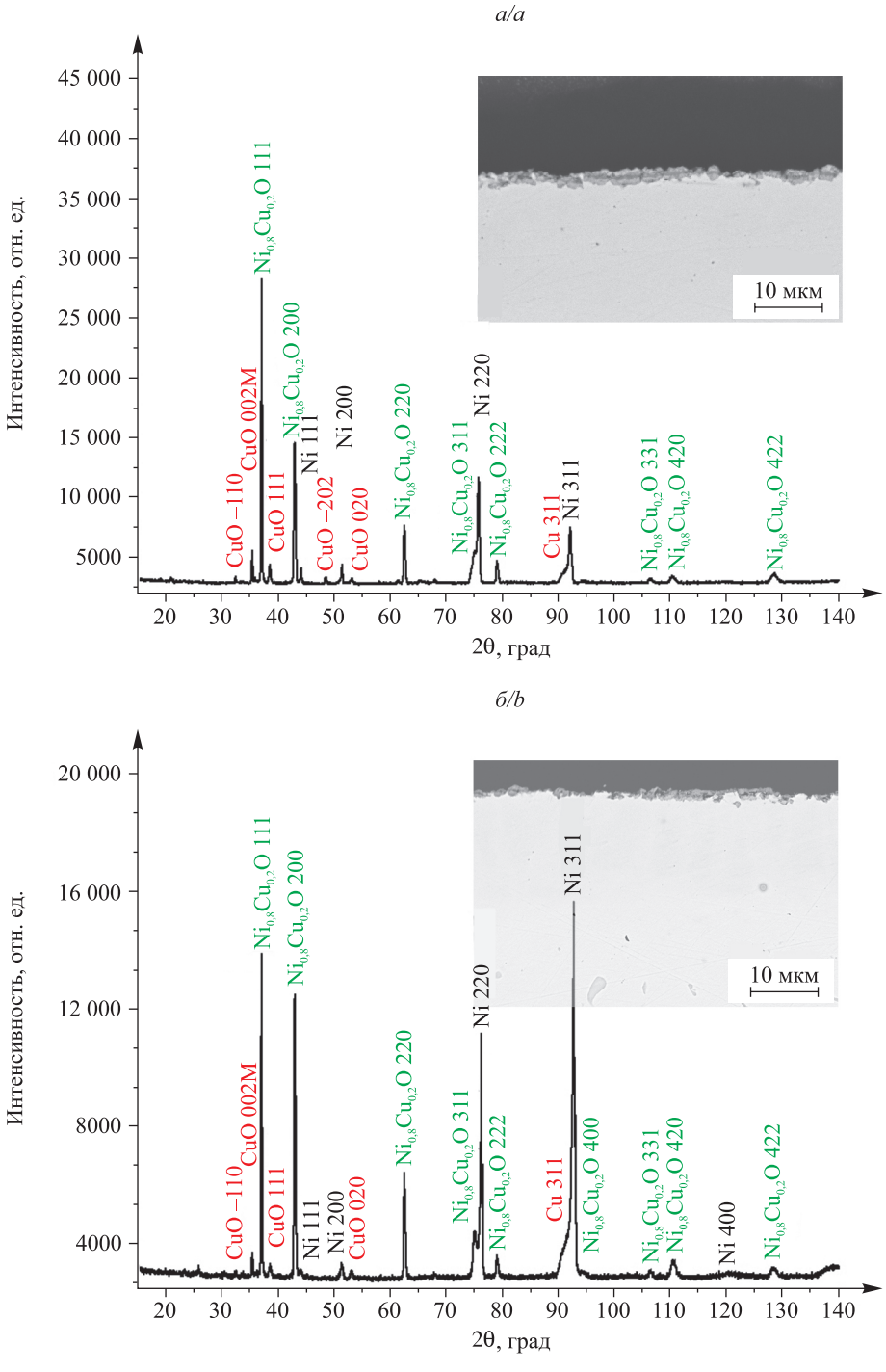

Рис. 9. Фрагменты дифрактограмм покрытий никель – бор, осажденных из электролита, содержащего 0,1 г/л (*а*) и 0,4 г/л (*б*) морфолин-борана, после прогрева при 800 °С. СЭМ-изображения поперечных шлифов покрытий (вставки)

Fig. 9. Fragments of the diffraction patterns of nickel – boron coatings deposited from electrolytes containing 0.1 g/L (*a*) and 0.4 g/L (*b*) of morpholine-borane after annealing at 800 °C. SEM images of the cross sections of the coatings (inserts)

На дифрактограмме прогретого покрытия Ni – B, полученного из электролита, содержащего 0,1 г/л декагидро-*клозо*-декабората натрия (рис. 10, *а*), также фиксируются фазы смешанного оксида $Ni_{0,8}Cu_{0,2}O$ и никеля, соотношение интенсивностей которых близко к аналогичному соотношению для покрытия, полученного из электролита, содержащего 0,4 г/л морфолин-борана. Стоит отметить, что в данном случае перераспределения интенсивностей никелевых рефлексов не произошло, и для покрытия сохраняется текстура с преимущественным расположением кристаллитов параллельно кристаллографической

плоскости (111). Также отсутствуют рефлексы фазы CuO, что свидетельствует о замедлении диффузии меди через покрытие Ni – B. Однако в области углов 20–40° наблюдается большое количество рефлексов малой интенсивности, соответствующих борату никеля ($Ni_3(BO_3)_2$) [13]. Данное соединение может образовываться при взаимодействии формирующихся в процессе окисления оксида никеля и оксида бора:

$$B_2O_3 + 3NiO = Ni_3(BO_3)_2.$$

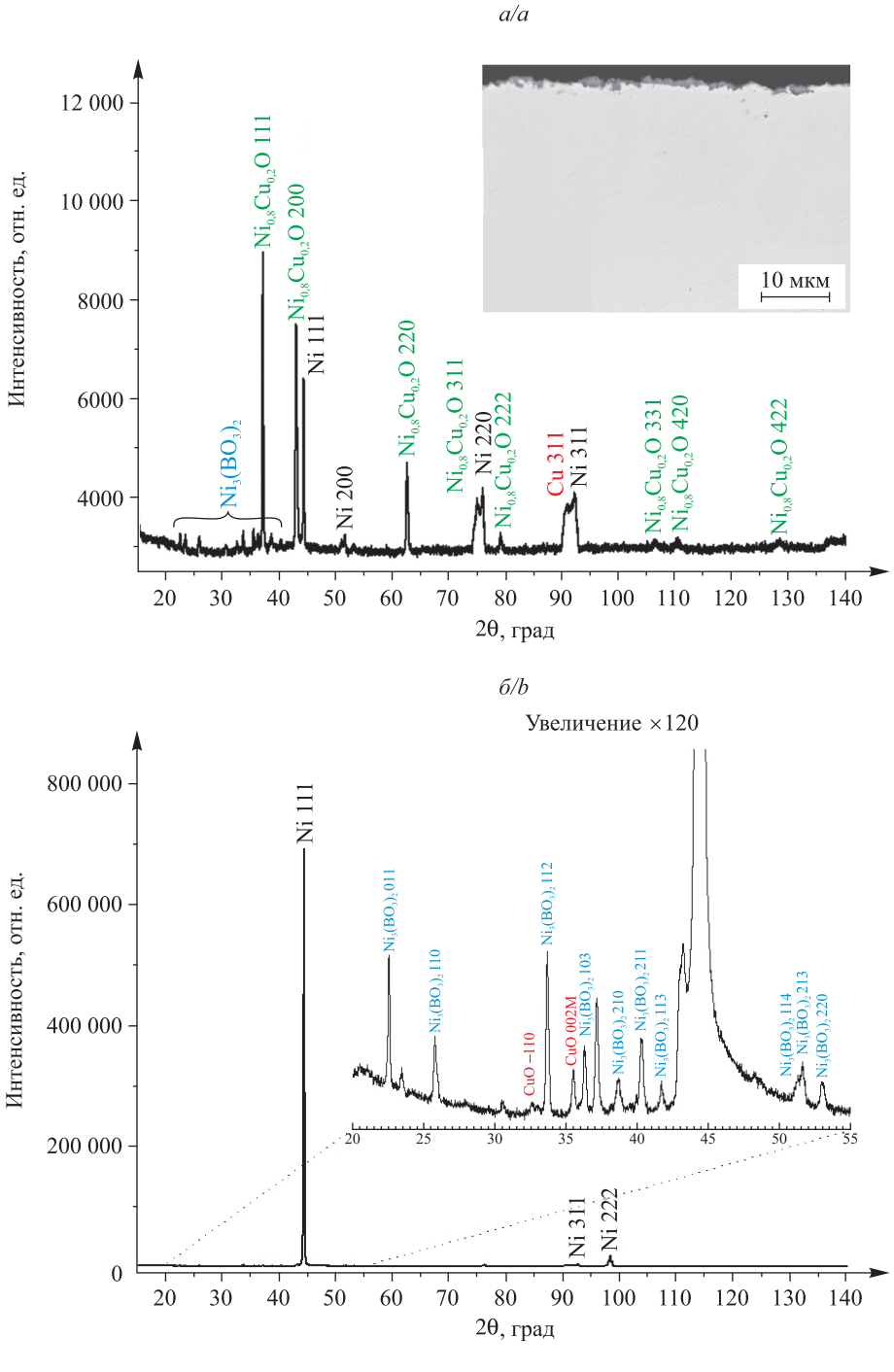

Рис. 10. Фрагменты дифрактограмм покрытий никель – бор, осажденных из электролита, содержащего 0,1 г/л (*а*) и 0,4 г/л (*б*) декагидро-*клозо*-декабората натрия, после прогрева при 800 °С. СЭМ-изображение поперечного шлифа покрытия (вставка)

Fig. 10. Fragments of the diffraction patterns of nickel – boron coatings deposited from electrolytes containing 0.1 g/L (*a*) and 0.4 g/L (*b*) of sodium decahydro-*closo*-decaborate after annealing at 800 °C. SEM image of the cross section of the coating (insert)

Наибольшие отличия наблюдаются для покрытия, осажденного из электролита, содержащего 0,4 г/л декагидро-*клозо*-декабората натрия. На дифрактограмме подвергнутого прогреву образца регистрируется практически единственный рефлекс фазы никеля 111, что говорит о жесткой текстурированности покрытия после прогрева (рис. 10, *б*). Незначительное уширение рефлекса свидетельствует о формировании крупных кристаллитов никеля в процессе прогрева. Положение рефлексов соответствует табличным значениям, что указывает на отсутствие атомов примесных элементов (бора или меди) в кристаллической структуре. В то же время в малоугловой области зафиксировано большое количество рефлексов низкой интенсивности, соответствующих борату никеля. Образование бората никеля на поверхности объясняет термическую устойчивость покрытия, так как это соединение является тугоплавким и обладает высокой энергией кристаллической решетки, что обусловливает его высокую термодинамическую стабильность [14; 15]. Таким образом, испарение с поверхности покрытия жидкого оксида бора не влечет за собой развитие окислительных процессов на поверхности покрытия, так как основную защитную функцию выполняет борат никеля, а содержание бора в покрытии ~4,5 ат. % является достаточным для образования сплошной защитной боратной пленки.

По данным СЭМ продукты окисления покрытия Ni – B, осажденного из электролита с содержанием декагидро-*клозо*-декабората натрия 0,4 г/л, практически отсутствуют.

На основании результатов проведенного исследования была изготовлена опытная партия подфильерных холодильников ламельного типа, на которые методом электрохимического осаждения из электролита никелирования, содержащего 0,4 г/л декагидро-*клозо*-декабората натрия, было нанесено покрытие Ni – B толщиной 20 мкм. Результаты испытаний на предприятии «Полоцк-Стекловолокно» показали перспективность и экономическую целесообразность использования подфильерных холодильников с покрытием Ni – B, содержащим 4,5 ат. % бора, для производства стекловолокна типа Е. По работоспособности, длительности эксплуатации, качеству полученной продукции эти холодильники полностью соответствуют лучшим мировым аналогам.

Заключение

На медную подложку методом электрохимического осаждения нанесены покрытия Ni и Ni – B толщиной (25 ± 3) мкм, и исследованы продукты окисления поверхности после прогрева образцов в воздушной среде в течение 6–24 ч. Покрытия Ni – B содержали от 1,5 до 4,5 ат. % бора в зависимости от природы (декагидро-*клозо*-декаборат натрия или морфолин-боран) и концентрации (0,1 или 0,4 г/л) вводимого в электролит никелирования борсодержащего соединения. Установлено, что окислительные процессы покрытий Ni и Ni – B начинают интенсивно протекать при температуре 800 °C и выше. Наибольшая толщина оксидного слоя (7–8 мкм) отмечена для никелевого покрытия. Основным продуктом окисления является смешанный оксид $Ni_{0,8}Cu_{0,2}O$ – твердый раствор оксида меди в оксиде никеля. Включение бора в покрытие и увеличение его концентрации приводит к уменьшению толщины оксидного слоя до 2–3 мкм. Для покрытия Ni – B, полученного в присутствии морфолин-борана, основным продуктом окисления остается $Ni_{0,8}Cu_{0,2}O$, также зафиксировано наличие небольшого количества фазы CuO, доля которой с ростом содержания бора от 1,5 до 2,9 ат. % уменьшается. Для покрытия Ni – B, полученного в присутствии декагидро-*клозо*-декабората натрия и содержащего 3,3 ат. % бора, наряду с основной фазой $Ni_{0,8}Cu_{0,2}O$ обнаружено наличие фазы бората никеля. Увеличение содержания бора до 4,5 ат. % приводит к формированию тонкой сплошной пленки бората никеля, которая препятствует диффузии меди в никель при прогреве и обеспечивает надежную защиту от окисления поверхности. Результаты испытаний опытной партии подфильерных холодильников ламельного типа с покрытием Ni – B (4,5 ат. % бора) показали их высокую эффективность в производстве стекловолокна и перспективность использования взамен импортных аналогов, выпускаемых в Великобритании, странах Евросоюза и Китае.

Библиографические ссылки

1. Симс ЧТ, Столофф НС, Хагель УК, редакторы. *Суперсплавы II: жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. Книга 2*. Либеров ЮП, Цепелев АБ, переводчики; Шалин РЕ, редактор. Москва: Металлургия; 1995. 384 с.

2. Bekish YuN, Poznyak SK, Tsybulskaya LS, Gaevskaya TV. Electrodeposited Ni – B alloy coatings: structure, corrosion resistance and mechanical properties. *Electrochimica Acta*. 2010;55(7):2223–2231. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.069.

3. Krishnaveni K, Sankara Narayanan TSN, Seshadri SK. Electroless Ni – B coating: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*. 2005;190(1):115–121. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.01.038.

4. Li Hui, Li Hexing, Deng Jing-Fa. The crystallization process of ultrafine Ni – B amorphous alloy. *Materials Letters*. 2001; 50(1):41–46. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00410-9.

5. Oraon B, Majumdar G, Ghosh B. Improving hardness of electroless Ni – B coating using optimized deposition conditions and annealing. *Materials & Design*. 2008;29(7):1412–1418. DOI: 10.1016/j.matdes.2007.09.005.

6. Рогожин ВВ. Особенности катодного осаждения никель-борных покрытий из сернокислого электролита с добавками полиэдрических боратов. *Журнал прикладной химии.* 2008;81(5):757–760.

7. Звягинцева АВ. Взаимосвязь структуры и свойств гальванических никелевых покрытий, легированных бором, в изделиях электронной техники. *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2007;15(1):16–22.

8. Витязь ПА, Кукареко ВА, Цыбульская ЛС, Бекиш ЮН, Гаевская ТВ. Структура и триботехнические свойства гальванических покрытий Ni – B и Co – B. *Трение и износ*. 2010;31(2):159–167.

9. Вальсюнене ЯИ, Норкус ПК. Определение бора в никелевых и кобальтовых покрытиях. *Труды Академии наук Литовской ССР. Серия Б. Химия, техника, физическая география.* 1972;1:93–96.

10. Хряпин ВЕ, Лакедемонский АВ. *Справочник паяльщика*. 4-е издание. Москва: Машиностроение; 1974. 328 с. (Серия справочников для мастеров и рабочих).

11. Рабинович ВА, Хавин ЗЯ. *Краткий химический справочник*. Ленинград: Химия; 1977. 376 с.

12. Swanson HE, Tatge E. *Standard X-ray diffraction powder patterns. National Bureaur of Standards circular 539. Volume 1*. Washington: U. S. Government Printing Office; 1953. 104 p.

13. Pardo J, Martinez-Ripoll M, García-Blanco S. The crystal structure of nickel orthoborate, $Ni_3(BO_3)_2$. *Acta Crystallographica Section B*. 1974;30(1):37–40.

14. Слайдинь ГЯ, редактор. *Бораты и боратные системы*. Рига: Зинатне; 1978. 148 с.

15. Некрасов ИЯ, Григорьев АП, Григорьева ТА, Бровкин АА, Диман ЕН, Новгородов ПГ и др. *Изучение высокотемпературных боратов*. Николаев АВ, редактор. Москва: Наука; 1970. 288 с.

References

1. Sims CT, Stoloff NS, Hagel WC, editors. *Superalloys II: high-temperature materials for aerospace and industrial power*. New York: John Wiley & Sons; 1987. XX, 615 p.

Russian edition: Sims CT, Stoloff NS, Hagel WC, editors. *Supersplavy II: zharoprochnye materialy dlya aerokosmicheskikh i promyshlennykh energoustanovok. Kniga 2*. Liberov YuP, Tsepelev AB, translators; Shalin RE, editor. Moscow: Metallurgiya; 1995. 384 p.

2. Bekish YuN, Poznyak SK, Tsybulskaya LS, Gaevskaya TV. Electrodeposited Ni – B alloy coatings: structure, corrosion resistance and mechanical properties. *Electrochimica Acta.* 2010;55(7):2223–2231. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.069.

3. Krishnaveni K, Sankara Narayanan TSN, Seshadri SK. Electroless Ni – B coating: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. *Surface and Coatings Technology*. 2005;190(1):115–121. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.01.038.

4. Li Hui, Li Hexing, Deng Jing-Fa. The crystallization process of ultrafine Ni – B amorphous alloy. *Materials Letters.* 2001; 50(1):41–46. DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00410-9.

5. Oraon B, Majumdar G, Ghosh B. Improving hardness of electroless Ni – B coating using optimized deposition conditions and annealing. *Materials & Design.* 2008;29(7):1412–1418. DOI: 10.1016/j.matdes.2007.09.005.

6. Rogozhin VV. [Features of the cathodic deposition of nickel-boron coatings from sulfuric acid electrolyte with the addition of polyhedral borates]. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 2008;81(5):757–760. Russian.

7. Zvyagintseva AV. Effects of structure on the characteristics of nickel-boron coatings used in the manufacture of electronic devices. *Electroplating & Surface Treatment*. 2007;15(1):16–22. Russian.

8. Vityaz PA, Kukareko VA, Tsybulskaya LS, Bekish YuN, Gaevskaya TV. Structure and tribological properties of galvanic Ni – B and Co – B coatings. *Friction and Wear.* 2010;31(2):159–167. Russian.

9. Val'syunene YaI, Norkus PK. [Determination of boron in nickel and cobalt coatings]. *Trudy Akademii nauk Litovskoi SSR. Seriya B. Khimiya, tekhnika, fizicheskaya geografiya.* 1972;1:93–96. Russian.

10. Khryapin VE, Lakedemonskii AV. *Spravochnik payal'shchika* [Handbook of the soldering iron]. 4th edition. Moscow: Mashinostroenie; 1974. 328 p. (Seriya spravochnikov dlya masterov i rabochikh). Russian.

11. Rabinovich VA, Khavin ZYa. *Kratkii khimicheskii spravochnik* [Brief chemical reference]. Leningrad: Khimiya; 1977. 376 p. Russian.

12. Swanson HE, Tatge E. *Standard X-ray diffraction powder patterns. National Bureaur of Standards circular 539. Volume 1.* Washington: U. S. Government Printing Office; 1953. 104 p.

13. Pardo J, Martinez-Ripoll M, García-Blanco S. The crystal structure of nickel orthoborate, $Ni_3(BO_3)_2$. *Acta Crystallographica Section B.* 1974;30(1):37–40.

14. Slaidin' GYa, editor. *Boraty i boratnye sistemy* [Borates and borate systems]. Riga: Zinatne; 1978. 148 p. Russian.

15. Nekrasov IYa, Grigor'ev AP, Grigor'eva TA, Brovkin AA, Diman EN, Novgorodov PG, et al. *Izuchenie vysokotemperaturnykh boratov* [Study of high-temperature borates]. Nikolaev AV, editor. Moscow: Nauka; 1970. 288 p. Russian.

Получена 26.07.2022 / исправлена 02.08.2022 / принята 03.08.2022.
Received 26.07.2022 / revised 02.08.2022 / accepted 03.08.2022.

УДК 621.357.7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА ЦИНК И ЕГО СПЛАВЫ

Б. В. КУЗНЕЦОВ[1)]

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

Предложен новый состав электролита. Подобраны условия осаждения качественных (светлых, плотноупакованных, однородных) медных покрытий на цинк и его сплавы. Установлено, что электрохимическое осаждение меди возможно из щелочного раствора, содержащего пропиленгликоль. Введение в раствор оксиэтилидендифосфоновой кислоты стабилизирует электролит при хранении и эксплуатации, а добавка морфолина позволяет получать качественные медные покрытия на цинке и его сплавах в широком диапазоне плотностей тока.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; электролит; медные покрытия; цинк; сплавы цинка; пропиленгликоль; оксиэтилидендифосфоновая кислота.

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF COPPER ON ZINC AND ITS ALLOYS

B. V. KUZNETSOV [a]

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

A new electrolyte composition and deposition conditions of quality (light, densely packed, homogeneous) copper coatings on zinc and its alloys were found. It was established that the electrochemical deposition of copper is possible from an alkaline solution containing propylene glycol. It was shown that the adding of hydroxyethylidene diphosphonic acid in the solution stabilises the electrolyte during operation and storage. The addition of morpholine provided deposition of quality copper coatings on zinc and its alloys in a wide range of current densities.

Keywords: electrochemical deposition; electrolyte; copper coatings; zinc; zinc alloys; propylene glycol; hydroxyethylidene diphosphonic acid.

Введение

Электрохимическое осаждение медных покрытий широко используется в производстве изделий радиоэлектроники и бытовой техники, разнообразных отраслях промышленности, таких как автомобиле- и самолетостроение. Достоинствами медных покрытий являются эффективное сцепление практически со всеми металлами, высокие удельная электропроводность и теплопроводность. Медь часто используется для нанесения промежуточного подслоя под покрытия из никеля, хрома и т. д. Для осаждения меди обычно применяются кислые электролиты [1–4]. Однако непосредственное осаждение меди из кислых

Образец цитирования:
Кузнецов БВ. Электрохимическое осаждение меди на цинк и его сплавы. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022;2:64–69.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-64-69

For citation:
Kuznetsov BV. Electrochemical deposition of copper on zinc and its alloys. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:64–69. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-64-69

Автор:
Борис Викторович Кузнецов – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Author:
Boris V. Kuznetsov, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
sirob@list.ru
https://orcid.org/0000-0001-7196-4163

растворов на такие активные металлы, как цинк, практически невозможно, поскольку он имеет отрицательный электродный потенциал. В этих условиях на поверхности цинка протекает процесс цементации меди с образованием рыхлого некачественного покрытия, имеющего плохую адгезию к основе. В связи с этим осаждение ведется из щелочных электролитов, где процессы цементации протекают значительно медленнее, особенно в случае образования прочных комплексных соединений меди [5–13]. Другими преимуществами щелочных электролитов являются их высокая рассеивающая способность и возможность получения мелкокристаллической структуры меди [14]. Сегодня чаще встречаются цианидные электролиты. Однако эти растворы крайне токсичны. Актуальной задачей является поиск новых безцианидных электролитов, позволяющих получать качественные медные покрытия с высокой адгезией к основному металлу.

Цель настоящего исследования заключается в разработке нового безцианидного электролита осаждения меди на цинк и его сплавы, изучении процесса электрохимического осаждения меди, установлении микроструктуры получаемых медных покрытий.

Материалы и методы исследования

В качестве подложки для нанесения медных покрытий использовали цинк, сплав ЦАМ 4-1 (цинк, алюминий – 4 %, медь – 1 %) и сплав ЦАМ 4-3. Перед осаждением подложки обезжиривали спиртом, промывали дистиллированной водой, травили в 0,1 моль/л растворе серной кислоты в течение 30 с, снова промывали дистиллированной водой и высушивали. Источник питания Б5-78/6 (ОАО «Минский научно-исследовательский приборостроительный институт», Беларусь) применяли для подачи постоянного тока. Плотность тока варьировали в диапазоне 0,2–2,0 А/дм^2, в качестве анодов использовали электролитическую медь (99,99 %). Наносили медные покрытия толщиной 10 мкм. Выход меди по току определяли гравиметрическим методом (весы Ohaus PA214C, США) с применением закона Фарадея для электролиза. Адгезию меди к цинку или сплавам ЦАМ проверяли методом нанесения сетки царапин (ГОСТ 9.302-88). Адгезия считалась хорошей, если при нанесении сетки царапин отслаивание покрытия не происходило.

В работе использовали следующие реактивы марки «ч. д. а.»: серную кислоту, сульфат меди, гидроксид натрия, глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль, этилендиамин, этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА), триэтаноламин, глицин, лимонную кислоту, сульфаминовую кислоту, оксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ), морфолин. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Индивидуальные вещества растворяли в отдельных порциях воды, а затем смешивали полученные растворы.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке, включающей рабочий электрод, платиновый вспомогательный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. В качестве рабочего электрода использовали медный электрод. Площадь поверхности рабочего электрода составляла 1 см^2. Циклические поляризационные кривые записывали в потенциостатическом режиме с помощью потенциостата Autolab PGSTAT204 (*Metrohm*, Нидерланды). Скорость развертки потенциала равнялась 50 мВ/с.

Микроструктуру покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия).

Фазовый состав определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 (ИЦ «Буревестник», Россия). Рентгенограммы записывали со скоростью 1 град/мин. Съемку рентгенограмм проводили с использованием CuK_α-излучения. Линии на рентгенограммах идентифицировали на основании данных картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Все эксперименты проводили при комнатной температуре (20 ± 2) °С.

Результаты и их обсуждение

В качестве прототипа выбрали щелочной электролит, предложенный для осаждения меди авторами работ [15–17]. В состав раствора входили сульфат меди (0,1 моль/л), гидроксид натрия (1,5 моль/л), глицерин (0,6 моль/л). Выбор этого электролита обусловлен простотой приготовления и экологической безопасностью его компонентов. Рассмотрим образование комплекса меди(II) с глицерином (рис. 1).

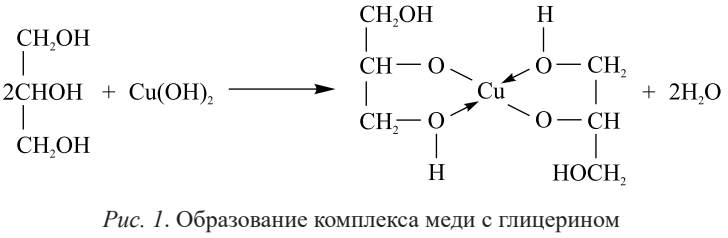

Рис. 1. Образование комплекса меди с глицерином
Fig. 1. Formation of a copper complex with glycerol

Поскольку только две из трех гидроксогрупп глицерина участвуют в образовании комплекса меди(II), можно предположить, что свойства этого комплекса будут похожи на свойства комплексов меди с двухатомными спиртами – этиленгликолем или пропиленгликолем. Для исследования был выбран пропиленгликоль, который широко применяется в промышленности и бытовой химии. В отличие от глицерина пропиленгликоль значительно более дешевый и доступный реактив, а по сравнению с этиленгликолем пропиленгликоль нетоксичен. Анализ показал, что гликолевые комплексы меди(II) устойчивы в интервале pH 8–14 и наиболее качественные медные покрытия осаждаются при pH 12–13. Установлено, что все три гликоля обеспечивают достаточно высокий (более 80 %) выход меди по току в широком диапазоне (от 0,2 до 2,0 А/дм^2) используемых плотностей токов.

Обнаружено, что при длительном (более одного месяца) хранении электролиты на основе глицерина, пропиленгликоля и этиленгликоля разлагаются с выделением черного осадка. Методом рентгенофазового анализа установлено, что черный осадок представляет собой оксид меди(II). С целью стабилизировать электролит на основе пропиленгликоля, который был выбран как наиболее перспективный, в него добавляли вещества (2 г на 1 л), образующие устойчивые комплексы с медью. Результаты эксперимента представлены в таблице.

Время начала выпадения осадка из раствора на основе пропиленгликоля

Precipitation start time for propylene glycol based solution

Добавка	Время, мес.
Нет	1
Лимонная кислота [9]	2
Сульфаминовая кислота [10]	3
Глицин [10]	4
Триэтаноламин [11]	4
Этилендиамин [10]	8
ЭДТА [12]	9
ОЭДФ [13]	более 12

Как видно из представленных данных, наиболее перспективной добавкой является ОЭДФ, стабилизирующая раствор более года. Оказалось, что эта добавка позволяет предотвратить пассивацию медных анодов, происходящую при использовании значительных (более 1 А/дм^2) плотностей тока. Это подтверждают данные, полученные при исследовании анодного поведения меди в растворах ОЭДФ [18]. Для улучшения качества медных покрытий добавляли морфолин (0,2 г на 1 л) , рекомендуемый для использования в щелочных растворах электрохимического осаждения меди [8]. Установлено, что однородность (отсутствие пятен и равномерность цвета) поверхности медных покрытий, получаемых в присутствии морфолина, улучшается. Важно, что медные покрытия, осаждаемые на цинк и сплавы ЦАМ, имеют хорошую адгезию к основе, т. е. не отслаиваются при нанесении сетки царапин, а также устойчивы при длительном хранении.

Таким образом, предложен новый электролит осаждения качественных медных покрытий на цинк и его сплавы следующего состава: сульфат меди ($CuSO_4$) – 0,1 моль/л; гидроксид натрия (NaOH) – 1,5; пропиленгликоль ($C_3H_8O_2$) – 0,6; оксиэтилидендифосфоновая кислота ($C_2H_8O_7P_2$) – 0,01; морфолин (C_4H_9NO) – 0,002 моль/л.

С целью изучить процессы электрохимического осаждения меди из нового электролита проводили вольт-амперные исследования поведения медного электрода в растворах различного состава. Результаты представлены на рис. 2–5.

Осаждение меди из раствора сульфата меди начинается при потенциале 155 мВ. Катодный ток нарастает до значения –15 мА/см^2 при потенциале –1000 мВ (см. рис. 2).

Вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в щелочном растворе на основе комплекса меди с пропиленгликолем имеет более сложную форму. Осаждение меди начинается при потенциале –660 мВ. Катодный ток плавно нарастает, достигает значения –7 мА/см^2 при потенциале –1000 мВ (см. рис. 3).

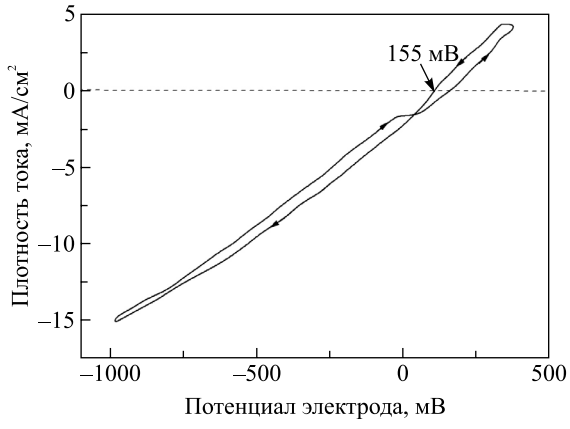

Рис. 2. Вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в растворе, моль/л: $CuSO_4$ – 0,1

Fig. 2. Volt-ampere curve of polarisation of copper electrode in solution, mol/L: $CuSO_4$ – 0.1

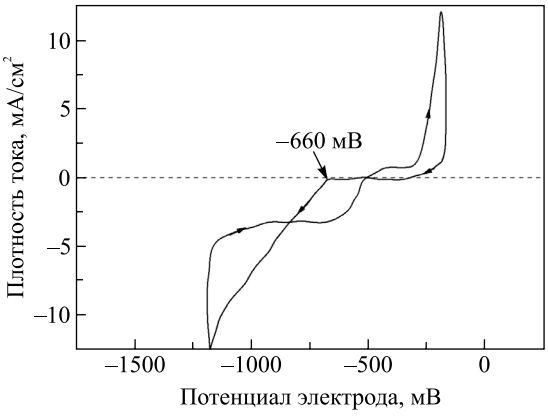

Рис. 3. Вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в растворе, моль/л: $CuSO_4$ – 0,1; NaOH – 1,5; $C_3H_8O_2$ – 0,6

Fig. 3. Volt-ampere curve of polarisation of copper electrode in solution, mol/L: $CuSO_4$ – 0.1; NaOH – 1.5; $C_3H_8O_2$ – 0.6

Данные, представленные на рис. 2 и 3, показывают, что осаждение меди из щелочного раствора на основе пропиленгликоля сопровождается значительным процессом поляризации (смещением потенциала начала восстановления меди в отрицательную область значений с одновременным уменьшением модуля катодной плотности тока). Следовательно, процесс осаждения меди затрудняется, что приводит к формированию более плотного мелкокристаллического покрытия.

Из рис. 4 видно, что вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в щелочном растворе на основе пропиленгликоля, содержащем ОЭДФ, также имеет сложную форму. Процесс восстановления меди из раствора начинает протекать при потенциалах отрицательнее –930 мВ. На кривой наблюдается характерный катодный пик в области потенциалов –1100 мВ. При потенциалах отрицательнее –1500 мВ начинает выделяться водород. Сравнение данных, представленных на рис. 3 и 4, показало, что введение в раствор ОЭДФ сопровождается еще большей поляризацией восстановления меди. Следовательно, осаждение меди затрудняется, что способствует получению более плотного покрытия.

На рис. 5 приведена вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в щелочном растворе на основе пропиленгликоля, содержащем ОЭДФ и морфолин.

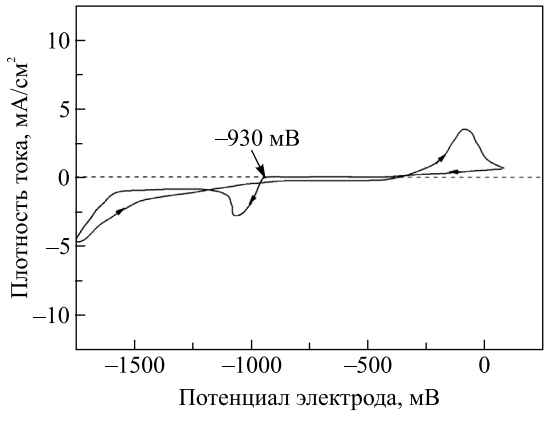

Рис. 4. Вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в растворе, моль/л: $CuSO_4$ – 0,1; NaOH – 1,5; $C_3H_8O_2$ – 0,6; $C_2H_8O_7P_2$ – 0,01

Fig. 4. Volt-ampere curve of polarisation of copper electrode in solution, mol/L: $CuSO_4$ – 0.1; NaOH – 1.5; $C_3H_8O_2$ – 0.6; $C_2H_8O_7P_2$ – 0.01

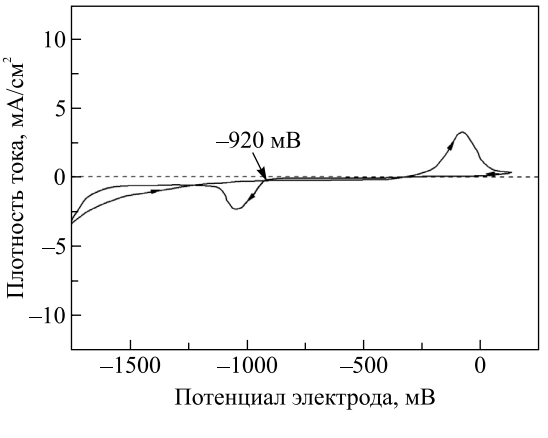

Рис 5. Вольт-амперная кривая поляризации медного электрода в растворе, моль/л: $CuSO_4$ – 0,1; NaOH – 1,5; $C_3H_8O_2$ – 0,6; $C_2H_8O_7P_2$ – 0,01; C_4H_9NO – 0,002

Fig. 5. Volt-ampere curve of polarisation of copper electrode in solution, mol/L: $CuSO_4$ – 0.1; NaOH – 1.5; $C_3H_8O_2$ – 0.6; $C_2H_8O_7P_2$ – 0.01; C_4H_9NO – 0.002

Сравнение данных, представленных на рис. 4 и 5, позволяет заключить, что введение морфолина в раствор практически не влияет на форму вольт-амперной зависимости. Следовательно, эта добавка не оказывает существенного влияния на процесс осаждения меди.

Снимки поверхности медного покрытия, осажденного из щелочного раствора на основе пропиленгликоля, содержащего ОЭДФ, представлены на рис. 6.

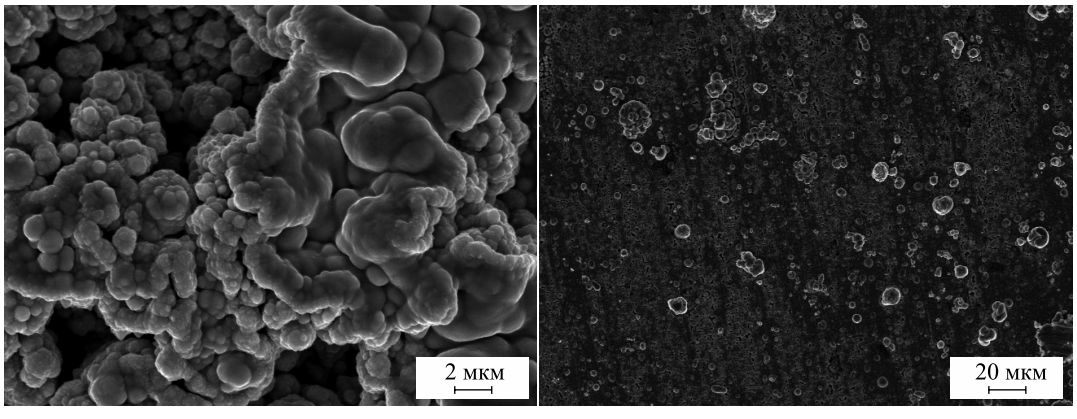

Рис. 6. Микроструктура поверхности меди, осажденной из щелочного раствора на основе пропиленгликоля, содержащего ОЭДФ

Fig. 6. Microstructure of the surface of copper deposited from an alkaline solution based on propylene glycol with hydroxyethylidene diphosphonic acid

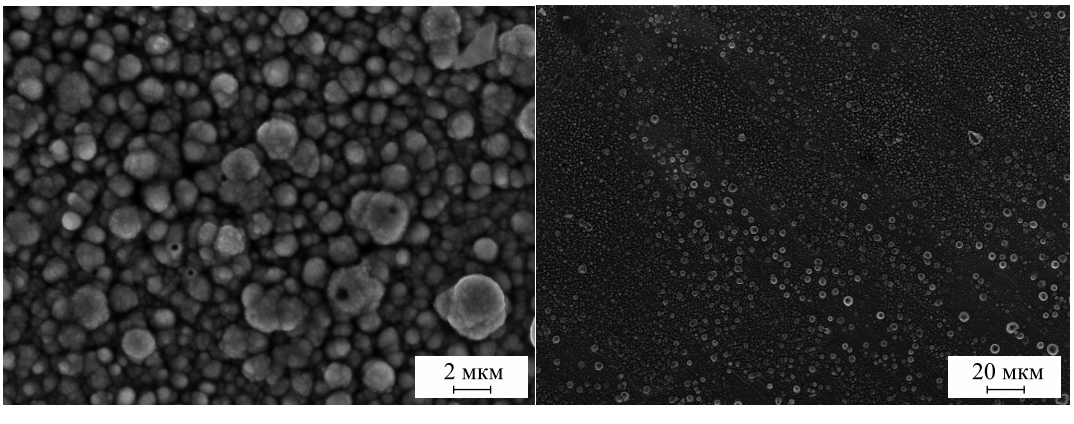

Рис. 7. Микроструктура поверхности меди, осажденной из щелочного раствора на основе пропиленгликоля, содержащего ОЭДФ и морфолин

Fig. 7. Microstructure of the surface of copper deposited from an alkaline solution based on propylene glycol with hydroxyethylidene diphosphonic acid and morpholine

Из рис. 6 видно, что морфология поверхности достаточно неоднородна, частицы имеют неправильную форму, некоторые из них образуют агломераты. Поверхность формируют как мелкие, так и крупные частицы. Средний размер наиболее часто повторяющихся зерен составляет 2–3 мкм. Присутствуют большое количество пор размером от 0,1 до 0,4 мкм.

Введение в раствор морфолина существенно сказывается на морфологии поверхности меди. Как видно из рис. 7, поверхность становится однороднее, а отдельные частицы имеют более округлую форму. Средний размер зерен уменьшается и составляет 0,5–1,5 мкм. Количество пор сокращается, что свидетельствует о получении более плотноупакованного медного покрытия.

Заключение

Установлено, что из щелочного электролита, содержащего пропиленгликоль, возможно осаждение меди на цинк и его сплавы. Получаемые покрытия имеют высокую адгезию к основе, не отслаиваются при нанесении сетки царапин, устойчивы при длительном хранении. Однако щелочной раствор на основе пропиленгликоля неустойчив при длительном хранении. Кроме того, при эксплуатации происходит пассивация медных анодов, что препятствует стабильной работе электролита.

Показано, что введение в раствор оксиэтилидендифосфоновой кислоты в количестве 2 г/л стабилизирует электролит при хранении и препятствует пассивации медных анодов при эксплуатации.

Найдено, что введение в раствор добавки морфолина в количестве 0,2 г/л позволяет осаждать светлые, плотноупакованные, однородные медные покрытия при плотности тока от 0,2 до 2,0 А/дм^2, при этом выход меди по току составляет более 80 %.

Библиографические ссылки / References

1. Pasquale MA, Gassa LM, Arvia AJ. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives. *Electrochimica Acta*. 2008;53(20):5891–5904. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.03.073.

2. Kang Moo Seong, Kim Soo-Kil, Kim Keeho, Kim Jae Jeong. The influence of thiourea on copper electrodeposition: adsorbate identification and effect on electrochemical nucleation. *Thin Solid Films.* 2008;516(12):3761–3766. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.06.069.

3. Dudin PV, Reva OV, Vorobyova TN. High rate of copper electrodeposition from the hexafluorosilicate bath. *Surface and Coatings Technology*. 2010;204(20):3141–3146. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.02.062.

4. Ibrahim MAM, Bakdash RS. New non-cyanide acidic copper electroplating bath based on glutamate complexing agent. *Surface and Coatings Technology*. 2015;282:139–148. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.024.

5. Ramírez C, Bozzini B, Calderón JA. Electrodeposition of copper from triethanolamine as a complexing agent in alkaline solution. *Electrochimica Acta.* 2022;425:140654. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140654.

6. Lin Chaoyu, Hu Jiaping, Zhang Jinqiu, Yang Peixia, Kong Xiangwei, Han Guofeng, et al. A comparative investigation of the effects of some alcohols on copper electrodeposition from pyrophosphate bath. *Surfaces and Interfaces.* 2021;22:100804. DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100804.

7. Lin Chun-Cheng, Hu Chi-Chang, Lu Yi-Ting, Guo Ren-Hau. Reconsider the depolarization behavior of copper electrodeposition in the presence of 3-mercapto-1-propanesulfonate. *Electrochemistry Communications*. 2018;91:75–78. DOI: 10.1016/j.elecom.2018.05.003.

8. González Mercado GV, González CJ, Oliva MI, Brunetti V, Eimer GA. Morphology of copper deposits obtained by metallic electrodeposition. *Procedia Materials Science*. 2015;8:635–640. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.04.119.

9. Lizama-Tzec FI, Canché-Canul L, Oskam G. Electrodeposition of copper into trenches from a citrate plating bath. *Electrochimica Acta.* 2011;56(25):9391–9396. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.08.023.

10. Drissi-Daoudi R, Irhzo A, Darchen A. Electrochemical investigation of copper behaviour in different cupric complex solutions: voltammetric study. *Journal of Applied Electrochemistry.* 2003;33(3–4):339–343. DOI: 10.1023/a:1024191404595.

11. Zheng Jingwu, Chen Haibo, Cai Wei, Zhou Jie, Qiao Liang, Jiang Liqiang. Mechanisms of triethanolamine on copper electrodeposition from 1-hydroxyethylene-1,1-diphosphonic acid electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*. 2017;164(12):D798–D801. DOI: 10.1149/2.0091713jes.

12. Aravinda CL, Mayanna SM, Muralidharan VS. Electrochemical behaviour of alkaline copper complexes. *Journal of Chemical Sciences*. 2000;112(5):543–550. DOI: 10.1007/bf02709287.

13. Pecequilo CV, Panossian Z. Study of copper electrodeposition mechanism from a strike alkaline bath prepared with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid through cyclic voltammetry technique. *Electrochimica Acta*. 2010;55(12):3870–3875. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.01.113.

14. Hamid ZA, Aal AA. New environmentally friendly non-cyanide alkaline electrolyte for copper electroplating. *Surface and Coatings Technology*. 2009;203(10–11):1360–1365. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.11.001.

15. De Almeida MRH, Carlos IA, Barbosa LL, Carlos RM, Lima-Neto BS, Pallone EMJA. Voltammetric and morphological characterization of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2002;32(7):763–773. DOI: 10.1023/a:1020182120035.

16. Sekar R, Jagadesh KK, Ramesh Bapu GNK. Electrodeposition and characterisation of copper deposits from non-cyanide electrolytes. *Surface Engineering*. 2015;31(6):433–438. DOI: 10.1179/1743294414y.0000000400.

17. Sivasakthi P, Sekar R, Ramesh Bapu GNK. Electrodeposition and characterisation of copper deposited from cyanide-free alkaline glycerol complex bath. *Transactions of the IMF*. 2015;93(1):32–37. DOI: 10.1179/0020296714z.000000000196.

18. Zheng Jingwu, Zheng Biao, Ying Yao, Qiao Liang, Jiang Liqiang, Zhang Cheng. Anodic behavior of copper in 1-hydroxyethylene-1,1-diphosphonic acid (HEDPA) baths. *Advanced Materials Research*. 2012;472–475:3–7. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.472-475.3.

Получена 24.07.2022 / исправлена 09.08.2022 / принята 09.08.2022.
Received 24.07.2022 / revised 09.08.2022 / accepted 09.08.2022.

УДК 546;546.185;666.76; 699.86

ТЕРМОСТОЙКИЕ ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР И ТВЕРДЫХ ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ: РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ

Н. С. АПАНАСЕВИЧ [1)]***, А. А. СОКОЛ*** [2)]***, А. Н. КУДЛАШ*** [2)]***, К. Н. ЛАПКО*** [1), 2)]***,***
А. Ю. СЁМУХА [2)]***, А. М. ЕРОХОВЕЦ*** [2)]

[1)]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,*
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь
[2)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*

Предложены новые термостойкие теплоизолирующие композиционные материалы на основе твердых магний-фосфатных и кальций-фосфатных связующих, зольных и стеклянных полых микросфер. Изучены термические и фазовые превращения, определены прочностные характеристики исходных композитов и продуктов их термообработки при температуре до 1000 °С. Показано, что полученные фосфатные композиты являются термически стабильными в интервале температур 20–1000 °С, имеют плотность 0,4–0,6 г/см^3, теплопроводность 0,11–0,19 Вт/(м · К), а также обладают достаточно высокими прочностными свойствами ($\sigma_{сж}$ = 1,4–3,2 МПа).

Ключевые слова: термостойкие композиты; теплоизолирующие материалы; твердые фосфатные связующие; магний-фосфатное связующее; кальций-фосфатное связующее; зольные полые микросферы; стеклянные полые микросферы.

Образец цитирования:
Апанасевич НС, Сокол АА, Кудлаш АН, Лапко КН, Сёмуха АЮ, Ероховец АМ. Термостойкие теплоизолирующие композиционные материалы на основе полых микросфер и твердых фосфатных связующих: разработка и исследование. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022;2:70–82.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-70-82

For citation:
Apanasevich NS, Sokal AA, Kudlash AN, Lapko KN, Siomukha AYu, Yerakhavets AM. Thermostable heat-insulating composite materials based on hollow microspheres and solid phosphate binders: development and research. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:70–82. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-70-82

Авторы:
Наталья Сергеевна Апанасевич – научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
Алексей Анатольевич Сокол – научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории неорганической и общей химии кафедры неорганической химии химического факультета.
Александр Николаевич Кудлаш – старший преподаватель кафедры общей химии и методики преподавания химии химического факультета.
Константин Николаевич Лапко – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред[1)], ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории неорганической и общей химии кафедры неорганической химии химического факультета[2)].
Алеся Юрьевна Сёмуха – студентка химического факультета. Научный руководитель – К. Н. Лапко.
Александра Максимовна Ероховец – студентка химического факультета. Научный руководитель – К. Н. Лапко.

Authors:
Natalia S. Apanasevich, researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
natalia_apanasevich@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-0848-9678
Aliaksei A. Sokal, researcher at the laboratory for inorganic and general chemistry, department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
sokolaa@bsu.by
https://orcid.org/0000-0001-6768-0264
Alexander N. Kudlash, senior lecturer at the department of general chemistry and methods of teaching chemistry, faculty of chemistry.
kudlash@bsu.by
https://orcid.org/0000-0001-6794-7424
Konstantin N. Lapko, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems[a] and leading researcher at the laboratory for inorganic and general chemistry, department of inorganic chemistry, faculty of chemistry[b].
lapkokn@bsu.by
https://orcid.org/0000-0002-3148-2976
Alesia Yu. Siomikha, student at the faculty of chemistry.
alesyaschool1@mail.ru
Aliaksandra M. Yerakhavets, student at the faculty of chemistry.
che.erohovec@bsu.by

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.07.02 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия»). Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией радиационно-конвективного теплообмена Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси доктору физико-математических наук П. С. Гринчуку за проведение исследований по измерению теплопроводности полученных материалов.

THERMOSTABLE HEAT-INSULATING COMPOSITE MATERIALS BASED ON HOLLOW MICROSPHERES AND SOLID PHOSPHATE BINDERS: DEVELOPMENT AND RESEARCH

N. S. APANASEVICH [a], ***A. A. SOKAL*** [b], ***A. N. KUDLASH*** [b], ***K. N. LAPKO*** [a, b], ***A. Yu. SIOMUKHA*** [b], ***A. M. YERAKHAVETS*** [b]

[a]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*
[b]*Belarusian State University, 4 Niezależnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
Corresponding author: A. N. Kudlash (kudlash@bsu.by)

Thermostable heat-insulating composite materials based on solid magnesium phosphate and calcium phosphate binders, fly-ash and glass hollow microspheres have been developed and proposed. Thermal and phase transformations have been studied as well as strength characteristics of the initial composites and products of their thermal treatment up to 1000 °C have been determined. It is shown that the prepared phosphate composites are thermally stable in the temperature range of 20–1000 °C, have a density 0.4–0.6 g/cm^3, thermal conductivity 0.11–0.19 W/(m · K) and show sufficiently high strength properties (compressive strength 1.4–3.2 MPa).

Keywords: thermostable composites; heat-insulating materials; solid phosphate binders; magnesium phosphate binder; calcium phosphate binder; hollow ash microspheres; hollow glass microspheres.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.07.02 of the state program of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry»). The authors are grateful to doctor of science (physics and mathematics) P. S. Grinchuk, head of the laboratory of radiation-convection heat transfer of A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, for help in research on measuring the thermal conductivity of prepared materials.

Введение

Снижение энергопотребления является важной задачей, решение которой предполагает разработку новых теплоизолирующих материалов и усовершенствование технологии и методов их получения. К теплоизолирующим материалам, как и к другим строительно-конструкционным материалам, предъявляются особые требования по физической, химической, биологической и пожарной безопасности[1] [1]. Одними из наиболее перспективных материалов являются неорганические композиты, так как они нетоксичные, негорючие, термостойкие, химически устойчивые, механически прочные. Обычно неорганические термостойкие теплоизолирующие композиты состоят из матрицы и теплоизолирующего наполнителя. В качестве матриц могут быть использованы силикатные [2; 3], фосфатные [4–6], цементные [7] и глинистые композиции [8]. Для получения термостойких теплоизолирующих материалов фосфатная матрица является наиболее подходящей. В качестве теплоизолирующих наполнителей применяют полые микросферы (ПМС) [2–11], вспученный вермикулит [12], вспученный перлит, трепел, керамзит и др. [13].

Для изготовления термостойких композиционных материалов (КМ) традиционно используют жидкие фосфатные вяжущие системы, среди которых наиболее часто применяют алюмофосфатные связующие и магний-фосфатные связующие (МФС) [14–21]. Однако при этом приходится сталкиваться с целым рядом проблем: жидкие связующие, как правило, неустойчивы при хранении, со временем в них происходят процессы кристаллизации, приводящие к усложнению технологических операций, связанных с их последующим использованием [9; 22; 23]. Применение твердых связующих, таких как МФС и кальций-фосфатное связующее (КФС), позволяет использовать на практике более совершенную технологию сухих строительных смесей. Точное соблюдение требований, касающихся подготовки исходного сырья, его дозирования и перемешивания, обеспечивает получение сухих смесей и высококачественной конечной продукции на их основе [23–25].

[1]ТР 2009/013/BY. Здания и сооружения, строительные материалы и изделия. Безопасность. Технический регламент Республики Беларусь. Введ. 1 авг. 2010. Минск : Госстандарт, 2015. 28 с.

К перспективным наполнителям для термостойких теплоизолирующих материалов относятся неорганические ПМС, которые представляют собой мелкодисперсные сыпучие порошки, состоящие из тонкостенных газонаполненных оболочек диаметром в несколько десятков микрометров, реже сотен микрометров. Полые микросферы обладают такими ценными свойствами, как малая плотность, высокая прочность в условиях объемного сжатия, хорошая теплоизолирующая способность [26–28]. Особый интерес вызывают те виды ПМС, которые можно применить для получения термостойких теплоизолирующих материалов с рабочими температурами выше 1000 °С и создания на их основе огнезащитных материалов. Для этой цели используются некоторые виды стеклянных ПМС (СПМС) [10; 11; 28], зольные ПМС (ЗПМС) [3; 5–8] и корундовые ПМС [4; 6; 29].

В процессе приготовления теплоизолирующих композиций путем традиционного перемешивания жидких связующих с другими компонентами-наполнителями, обладающими абразивными свойствами (корунд, шамот, отходы промышленного производства и пр.), происходит частичное разрушение самих ПМС. Известен способ мокрого или полусухого прессования массы, включающий замешивание микросфер с водным раствором связки и приводящий к их разрушению, что уменьшает эффективность применения микросфер для получения теплоизолирующих материалов [30]. Чтобы минимизировать повреждения ПМС, авторы настоящей работы предлагают методику приготовления твердых смесей путем перемешивания компонентов в воздушно-взвешенном состоянии.

В настоящей статье разрабатываются и исследуются термостойкие теплоизолирующие КМ на основе твердых МФС и КФС с использованием зольных и стеклянных ПМС в качестве функционального наполнителя.

Материалы и методы исследования

В работе использовали следующие реактивы: корунд (α-Al_2O_3; электрокорунд, фракция F1000, $d_{частиц}$ = 2–10 мкм) (АО «РУСАЛ Бокситогорский глинозем», Россия); нитрид алюминия (AlN) Grade A ($d_{частиц}$ = 0,01–0,10 мкм) (ООО «Плазма, керамика, технология», Латвия); тетрагидрат дигидрофосфата магния ($Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) марки «х. ч.» (АО «База № 1 химреактивов», Россия); моногидрат дигидрофосфата кальция ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$) марки «ч. д. а.» (*Sigma Aldrich*, Испания); зольные алюмосиликатные ПМС марки SG (ООО «Омега Минералз», Украина); стеклянные ПМС Vioterm марки V-01 (ООО СП «Верниче декор», Россия).

Образцы термостойких КМ на основе твердых МФС и КФС и неорганических ПМС (рис. 1) изготовлены путем тщательного перетирания в ступке основного наполнителя и связующего в сухом виде (основной наполнитель получали смешиванием порошков α-Al_2O_3 и AlN, взятых в массовом соотношении 9 : 1 [22; 23]). В полученную однородную смесь вносили ПМС и перемешивали все компоненты в воздушно-взвешенном состоянии. Затем при помощи аэрозольного распылителя добавляли воду и продолжали перемешивание компонентов. После этого композиционную смесь прессовали в форме цилиндров диаметром 30 мм и высотой 9–10 мм или в форме теплоизолирующих плит размером 100 × 100 × 15 мм. Удельное давление прессования составляло 1,1 МПа. После отверждения полученных материалов на воздухе в течение суток при температуре (20 ± 2) °С и относительной влажности 65–80 % проводили их термообработку в воздушной атмосфере в печи SNOL (*Umega*, Литва) при температуре до 200 °С (скорость нагревания 1 °С/мин), в температурных интервалах 200–300 °С (скорость нагревания 2 °С/мин) и 300–600 °С (скорость нагревания 3 °С/мин) и при температуре свыше 600 °С (скорость нагревания 5 °С/мин).

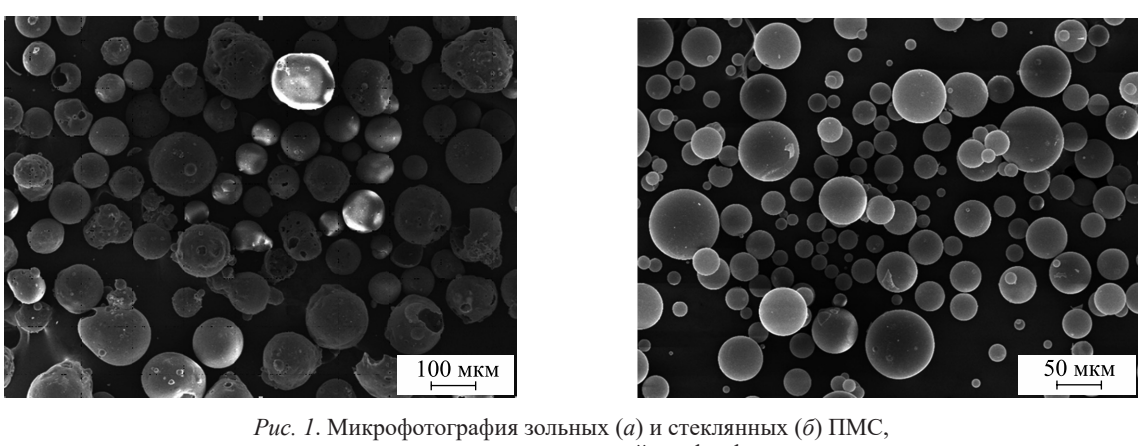

Рис. 1. Микрофотография зольных (*а*) и стеклянных (*б*) ПМС, использованных для получения термостойких фосфатных композитов

Fig. 1. SEM images of fly-ash (*a*) and glass (*b*) hollow microspheres used for the preparation of phosphate composites

Для выбора оптимального состава КМ, содержащего ПМС, проводили термообработку полученных фосфатных композитов при 200 °С (скорость нагревания 1 °С/мин) с последующим измерением их плотности и прочностных характеристик.

Физико-химическое исследование КМ. Образцы для термического анализа были отверждены при комнатной температуре и растерты до порошкообразного состояния. Исследования выполняли с использованием термоанализатора Netzsch STA 449C (Германия) при нагревании композитов от 20 до 1000 °С в воздушной атмосфере со скоростью 10 °С/мин. Навеска образца составляла от 5 до 10 мг.

Испытания на прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$) термостойких фосфатных композитов проводили на универсальной испытательной машине MTS Criterion 43 (*MTS Systems Corporation*, США) со скоростью траверсы 5 мм/мин.

Рентгенограммы образцов записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 (ИЦ «Буревестник», Россия) с использованием CoK_{α}-излучения (λ = 1,788 9 Å) в интервале углов 2θ, равном 5−80°, со скоростью развертки 1° в минуту. Предварительно образцы для рентгенофазового анализа обрабатывали при определенных температурах. Идентификацию кристаллических фаз композитов проводили в программе *PCPDFWIN*.

Микроструктуры фосфатных композитов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия) при увеличении в 20–50 тыс. раз поверхности и бокового скола образцов.

Определение теплопроводности и термического сопротивления теплоизолирующих плит на основе фосфатных композитов и ПМС проводили при температуре (20 ± 1) °С и относительной влажности воздуха (40 ± 2) %, используя измеритель теплопроводности ИТП-МГ4 «100» (СКБ «Стройприбор», Россия) при стационарном режиме по ГОСТ 7076.

Результаты и их обсуждение

Результаты электронно-микроскопических исследований фосфатных композитов с ПМС (рис. 2) показали, что применение предложенной нами методики (воздушно-взвешенного смешивания ПМС с другими компонентами) для приготовления теплоизолирующих композиций практически не приводит к разрушению микросфер, о чем свидетельствуют изображения как поверхности, так и бокового скола полученных композитов на основе твердых фосфатных связующих. На микрофотографии видно, что микросферы в составе композита остаются преимущественно в неразрушенном состоянии, что определяет эффективность примененной методики для получения теплоизолирующих фосфатных композитов.

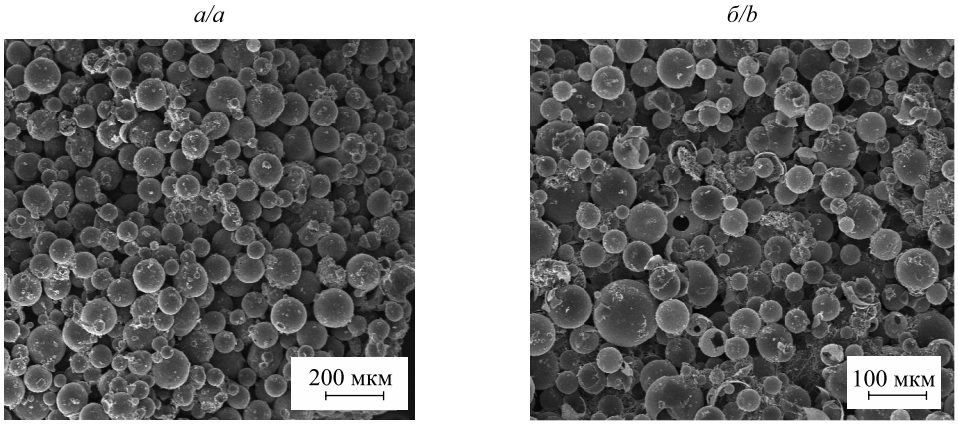

Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности (*а*) и бокового скола (*б*) композита, полученного на основе твердого МФС с зольными (*а*) и стеклянными (*б*) ПМС

Fig. 2. SEM images of the surface (*a*) and side split (*b*) of the prepared composite based on solid magnesium phosphate binder with fly-ash (*a*) and glass (*b*) hollow microspheres

Термостойкие КМ на основе твердых фосфатных связующих и зольных ПМС. На основе твердых МФС и КФС и зольных ПМС разработаны и исследованы составы термостойких КМ. Оптимальные соотношения компонентов термостойких композитов подобраны путем изучения зависимостей прочности на сжатие и плотности образцов термостойких КМ от природы твердых связующих (магний- и кальций-фосфатных), от содержания зольных ПМС и воды.

Для получения термостойких КМ на основе зольных ПМС содержание твердых связующих варьировали в интервале 10–40 мас. %, доля основного наполнителя в образцах составляла 5, 10, 15 и 20 мас. %. Экспериментально установлено, что оптимальное содержание воды в данных композитах составляет 15–20 мас. % (H_2O берется сверх массы сухих компонентов). Использование меньшего количества воды не позволяет получать образцы с достаточной прочностью, в то время как при введении воды в количестве более 20 мас. % композиция становится пластичной, что затрудняет формование образцов описанным в методике способом.

Как показали результаты исследования прочностных свойств (рис. 3, *а*; рис. 4, *а*), полученные магний- и кальций-фосфатные термостойкие КМ обладают высокими значениями прочности на сжатие, характерными для теплоизолирующих материалов. Установлено, что в изучаемых системах оптимальное содержание твердого фосфатного связующего составляет 20 мас. %, основного наполнителя – 20 мас. %, зольных ПМС – 60 мас. % (на рис. 3 и 4 и далее по тексту оптимальные составы выделены в рамку). Увеличение содержания связующего и основного наполнителя приводит к значительному возрастанию плотности композитов (рис. 3, *б*; рис. 4, *б*), что отрицательно влияет на их теплоизолирующие свойства. Следует отметить, что композиты на основе твердого МФС превосходят по прочности композиты на основе твердого КФС. Так, прочность на сжатие КМ на основе МФС составляет 3,2–5,8 МПа, а прочность на сжатие композитов на основе КФС не превышает 1,8–2,5 МПа.

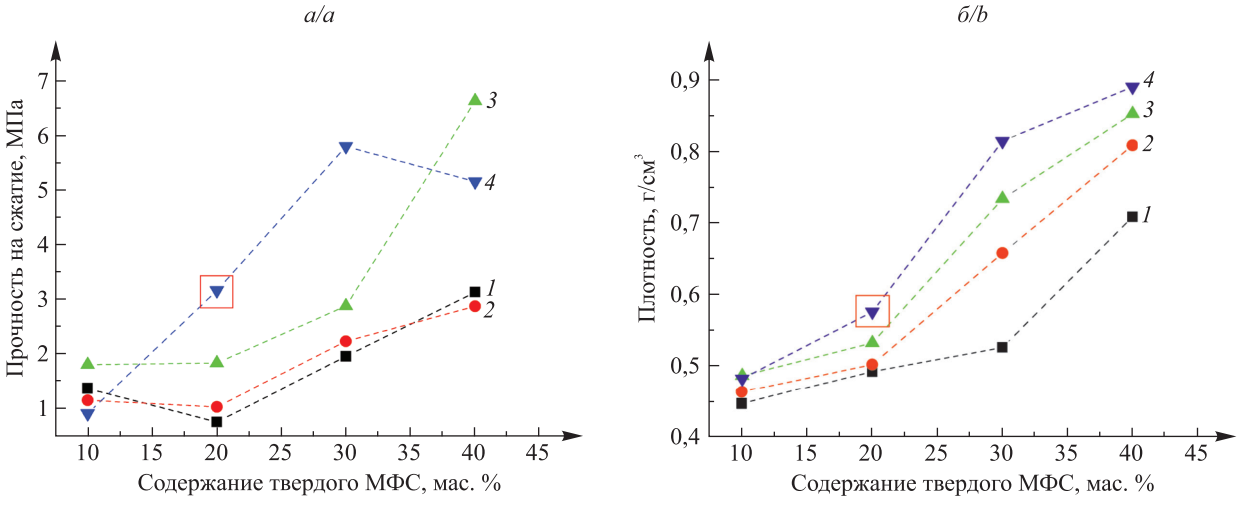

Рис. 3. Зависимость прочности (*а*) и плотности (*б*) композитов с зольными ПМС от содержания твердого МФС и основного наполнителя: *1* – 5 мас. %; *2* – 10 мас. %; *3* – 15 мас. %; *4* – 20 мас. %

Fig. 3. Dependence of compressive strength (*a*) and density (*b*) of the composites containing fly-ash hollow microspheres on the content of solid magnesium phosphate binder and main filler: *1* – 5 wt. %; *2* – 10 wt. %; *3* – 15 wt. %; *4* – 20 wt. %

Термические превращения фосфатного композита на основе твердого МФС и зольных ПМС описываются термограммой, приведенной на рис. 5. Анализ полученных результатов показывает, что при нагревании композита до 200 °С наблюдается эндоэффект, связанный с удалением адсорбированной и кристаллизационной воды. В температурном интервале 200–1000 °С фиксируется только экзоэффект с максимумом при ~650 °С, обусловленный кристаллизацией $AlPO_4$ [23]. На термогравиметрической кривой в этом интервале температур наблюдается плавное уменьшение массы образца, обусловленное удалением воды, образовавшейся как в результате поликонденсации протонсодержащих фосфатных групп, так и в результате кислотно-основного взаимодействия наполнителя и связующего. Общая потеря массы образца составляет менее 8 %, причем наиболее существенная потеря происходит при термообработке до 200 °С. Именно этот факт позволил определить указанную температуру в качестве критерия, необходимого для получения термостойких фосфатных композитов и дальнейшего изучения их функциональных характеристик (прочность на сжатие, плотность, теплопроводность).

Исследование фазовых превращений КМ на основе твердого МФС в процессе термообработки при температуре до 1000 °С (рис. 6) показало, что при комнатной температуре основными зафиксированными кристаллическими фазами композита являются корунд α-Al_2O_3 (компонент наполнителя), алюмосиликаты $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (входят в состав зольных ПМС) и твердое магний-фосфатное связующее $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. После термообработки композита при 200 °С рефлексы, соответствующие твердому

связующему, исчезают, что связано с удалением кристаллизационной воды. В температурном интервале 200–600 °С кристаллические фазы композита представлены только α-Al_2O_3 и $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, связующее и продукты его взаимодействия с компонентами наполнителя находятся в рентгеноаморфном состоянии. Термообработка композита при температуре выше 600 °С приводит к появлению кристаллической фазы ортофосфата алюминия $AlPO_4$, который образуется в результате химического взаимодействия нитрида алюминия и МФС, что согласуется с данными комплексного термического анализа [23].

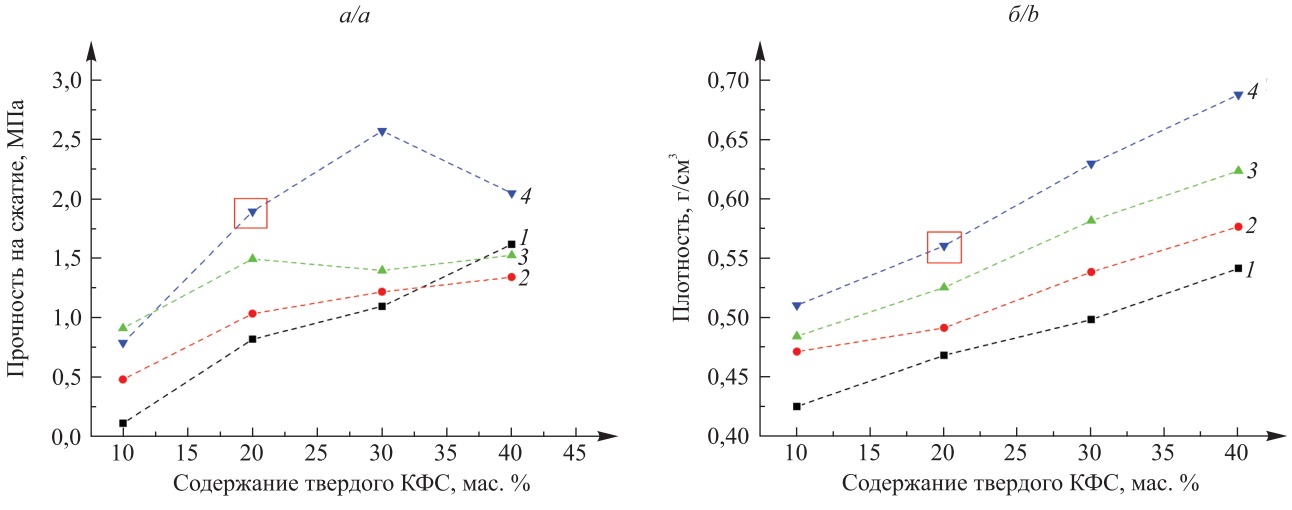

Рис. 4. Зависимость прочности (*а*) и плотности (*б*) композитов с зольными ПМС от содержания твердого КФС и основного наполнителя: *1* – 5 мас. %; *2* – 10 мас. %; *3* – 15 мас. %; *4* – 20 мас. %

Fig. 4. Dependence of compressive strength (*a*) and density (*b*) of the composites containing fly-ash hollow microspheres on the content of solid calcium phosphate binder and main filler: *1* – 5 wt. %; *2* – 10 wt. %; *3* – 15 wt. %; *4* – 20 wt. %

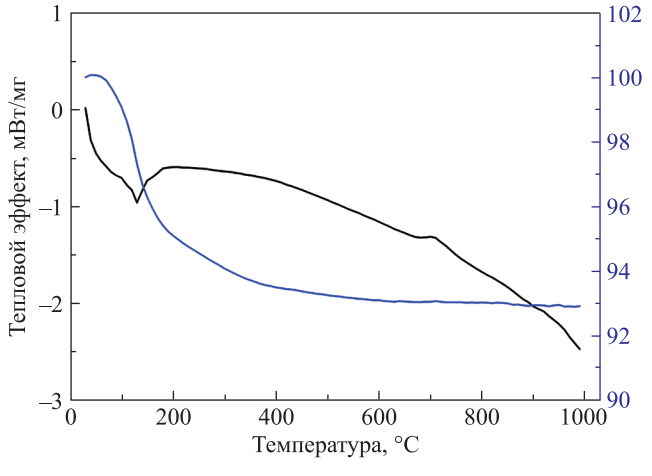

Рис. 5. Термограмма композита на основе твердого МФС и зольных ПМС ($w_{МФС}$ = 20 %, $w_{наполнителя}$ = 20 %, $w_{ЗПМС}$ = 60 %)

Fig. 5. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry curves of composite material based solid magnesium phosphate binder and fly-ash hollow microspheres (w_{binder} = 20 %, w_{filler} = 20 %, $w_{microspheres}$ = 60 %)

Как показали результаты изучения зависимости прочностных свойств КМ, полученного на основе твердого МФС и зольных ПМС, от температуры (рис. 7), разработанные теплоизолирующие композиты в исследованном интервале температур обладают достаточно высокими значениями прочности на сжатие. Установлено, что термообработка композитов при температуре до 600 °С приводит к последовательному увеличению их прочности примерно в 3 раза (значения $\sigma_{сж}$ достигают 3,6 МПа), далее в интервале температур 600–1000 °С происходит незначительное уменьшение (не более 15 %) прочности образцов. Из рис. 7 видно, что оптимальную прочность фосфатные композиты приобретают после их термообработки при 200 °С.

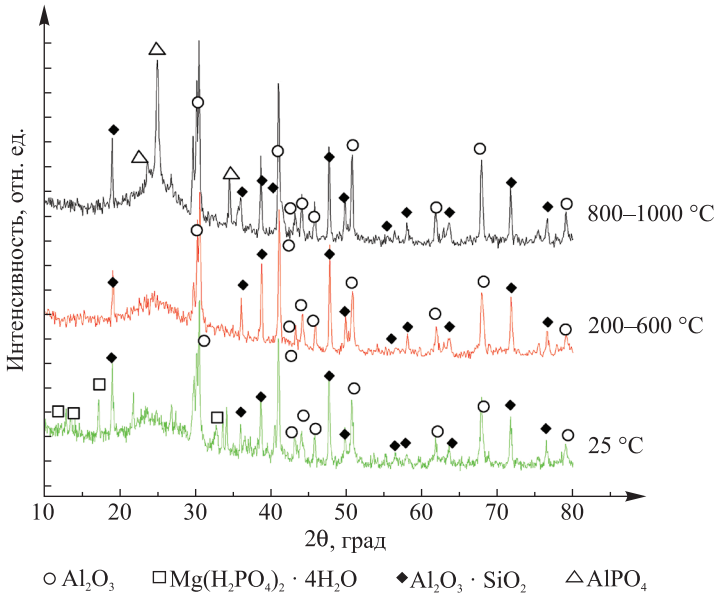

Рис. 6. Рентгенограммы образцов термостойкого магний-фосфатного композита с зольными ПМС, обработанных при различных температурах

Fig. 6. XRD patterns of thermostable magnesium phosphate composite containing fly-ash hollow microspheres at various treating temperatures

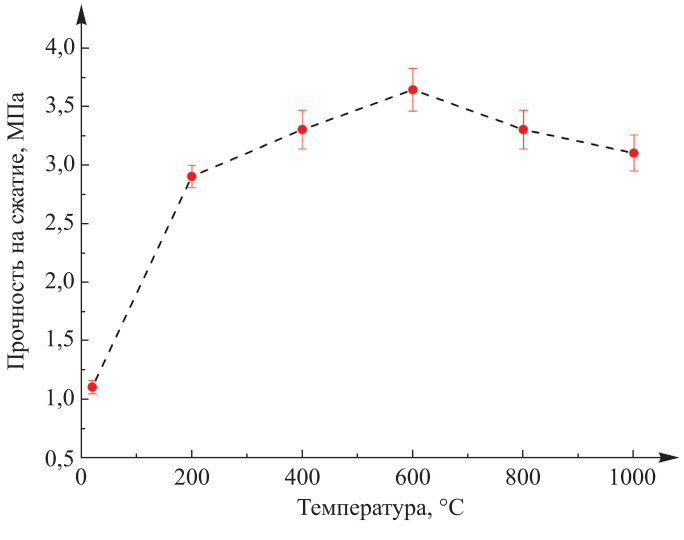

Рис. 7. Зависимость прочности термостойкого композита на основе твердого МФС и зольных ПМС от температуры обработки ($w_{МФС}$ = 20 %, $w_{наполнителя}$ = 20 %, $w_{ЗПМС}$ = 60 %)

Fig. 7. Dependence of compressive strength of thermostable composite based on solid magnesium phosphate binder and fly-ash hollow microspheres on treating temperature (w_{binder} = 20 %, w_{filler} = 20 %, $w_{microspheres}$ = 60 %)

Термостойкие КМ на основе твердых фосфатных связующих и стеклянных ПМС. С использованием твердых МФС и КФС и стеклянных ПМС получены термостойкие теплоизолирующие композиты, изучены их прочностные свойства (рис. 8, *а*; рис. 9, *а*). Установлено, что оптимальное содержание твердого фосфатного связующего в рассматриваемых системах составляет 30 мас. %, а массовые доли основного наполнителя и стеклянных ПМС могут варьироваться в интервалах 40–50 % и 20–30 % соответственно. Показано, что при более высоком содержании связующего и основного наполнителя плотность образцов значительно увеличивается (рис. 8, *б*; рис. 9, *б*), что негативно сказывается на теплоизолирующих свойствах композитов. Следует отметить, что по аналогии с композитами, содержащими зольные микросферы, образцы термостойких теплоизолирующих материалов на основе МФС обладают большей прочностью по сравнению с образцами на основе КФС. Так, прочность на сжатие

магний-фосфатных композитов со стеклянными ПМС составляет 2,4–5,0 МПа, а прочность на сжатие композитов на основе КФС не превышает 1,7 МПа. Экспериментально установлено, что оптимальное содержание воды в фосфатных композитах со стеклянными ПМС составляет 15–20 мас. % (сверх массы сухих компонентов). Как и в ранее описанном случае образцов на основе зольных микросфер, использование меньшего количества воды не позволяет получать образцы с достаточной прочностью, в то время как при введении воды в количестве более 20 мас. % перетираемая масса становится пластичной, что усложняет формирование образцов описанным в методике способом.

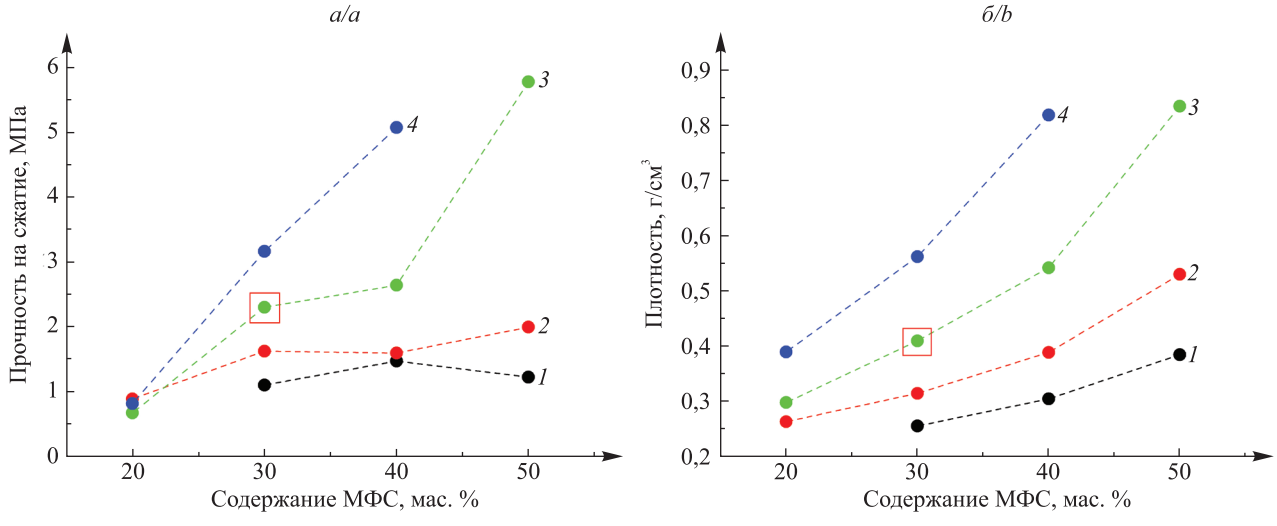

Рис. 8. Зависимость прочности (*а*) и плотности (*б*) композитов со стеклянными ПМС от содержания твердого МФС и основного наполнителя: *1* – 20 мас. %; *2* – 30 мас. %; *3* – 40 мас. %; *4* – 50 мас. %

Fig. 8. Dependence of compressive strength (*a*) and density (*b*) of the composites containing glass hollow microspheres on the content of solid magnesium phosphate binder and main filler: *1* – 20 wt. %; *2* – 30 wt. %; *3* – 40 wt. %; *4* – 50 wt. %

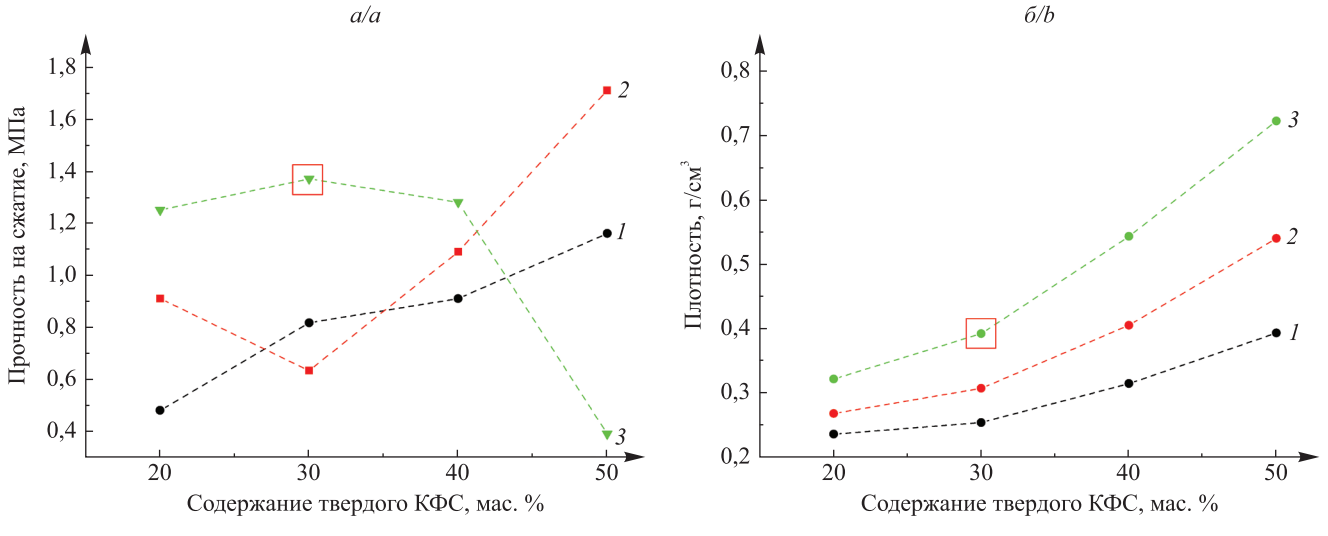

Рис. 9. Зависимость прочности (*а*) и плотности (*б*) термостойких композитов со стеклянными ПМС от содержания твердого КФС и основного наполнителя: *1* – 20 мас. %; *2* – 30 мас. %; *3* – 40 мас. %

Fig. 9. Dependence of compressive strength (*a*) and density (*b*) of the composites containing glass hollow microspheres on the content of solid calcium phosphate binder and main filler: *1* – 20 wt. %; *2* – 30 wt. %; *3* – 40 wt. %

Результаты термического анализа образца композита на основе твердого МФС и стеклянных ПМС (рис. 10) показывают, что характер термических превращений изученного композита в общем аналогичен поведению описанного выше композита, содержащего зольные ПМС. В температурном интервале 20–200 °С наблюдаются два эндоэффекта, связанные с процессами удаления адсорбированной и кристаллизационной воды, что соответствует потере массы около 6 %. При дальнейшем нагревании до 1000 °С происходит плавное уменьшение массы образца. Общая потеря массы композита составляет менее 9 %. Наличие экзоэффекта при 675 °С обусловлено процессами кристаллизации $AlPO_4$ [23].

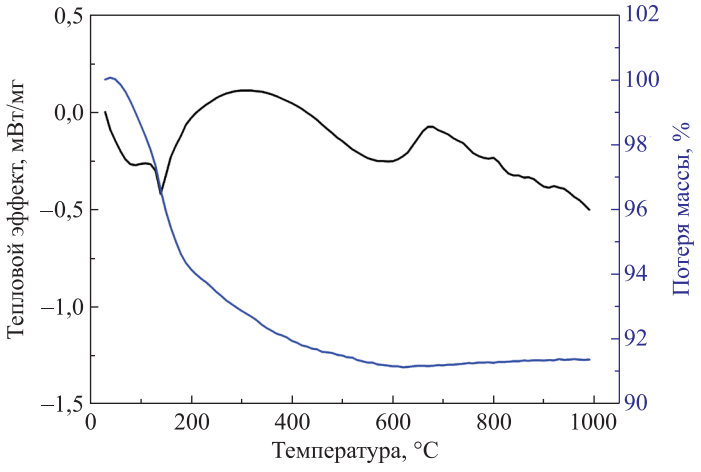

Рис. 10. Термограмма фосфатного композита на основе твердого МФС и стеклянных ПМС ($w_{МФС}$ = 30 %, $w_{наполнителя}$ = 40 %, $w_{СПМС}$ = 30 %)

Fig. 10. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry curves of composite material based on solid magnesium phosphate binder and glass hollow microspheres (w_{binder} = 30 %, w_{filler} = 40 %, $w_{microspheres}$ = 30 %)

Рентгенофазовый анализ композитов, полученных на основе твердого МФС и стеклянных ПМС, при комнатной температуре и после их термообработки при 200, 400, 600, 800 и 1000 °C показал (рис. 11), что в исходных образцах в кристаллическом состоянии зафиксированы связующее и компонент наполнителя α-Al_2O_3. В температурном интервале 200–600 °C кристаллическая фаза композита представлена только α-Al_2O_3, связующее и продукты его взаимодействия находятся в рентгеноаморфном состоянии. После термообработки при температуре выше 600 °C в композитах появляется кристаллическая фаза $AlPO_4$, которая зафиксирована на рентгенограммах образцов после их обработки при 800 и 1000 °C.

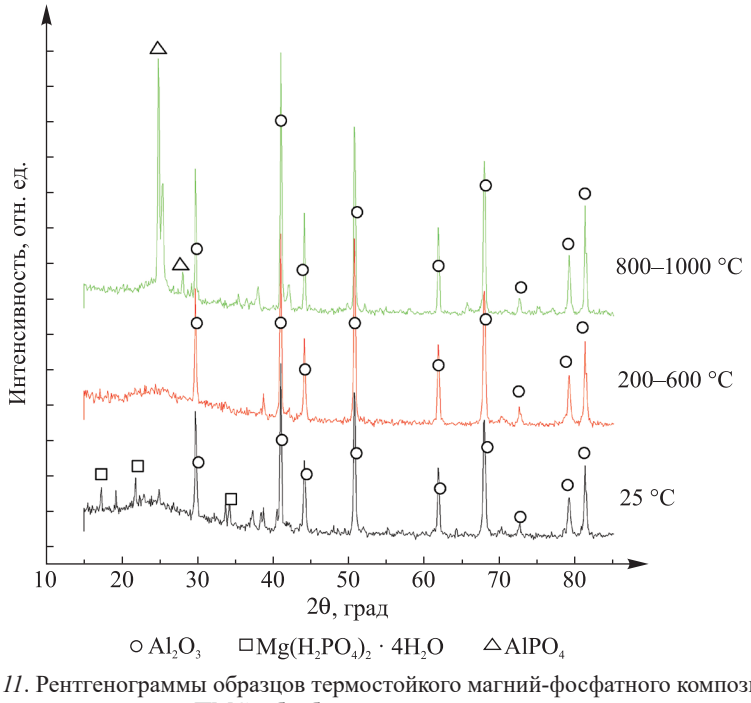

Рис. 11. Рентгенограммы образцов термостойкого магний-фосфатного композита со стеклянными ПМС, обработанных при различных температурах

Fig. 11. XRD patterns of thermostable magnesium phosphate composites containing glass hollow microspheres at various treating temperatures

Результаты изучения зависимости прочностных свойств композитов на основе стеклянных ПМС и твердого МФС показали (рис. 12), что в температурном интервале 20–1000 °C полученный КМ обладает высокой прочностью для теплоизолирующих материалов. Значения $\sigma_{сж}$ для образцов со стеклянными ПМС варьируются в пределах 2,5–4,5 МПа и в отличие от композитов с зольными микросферами их прочностные показатели последовательно возрастают при увеличении температуры обработки. Из рис. 12 видно, что термообработка при 200 °C позволяет повысить прочность композитов на основе стеклянных ПМС в ~2,5 раза по сравнению с исходным значением.

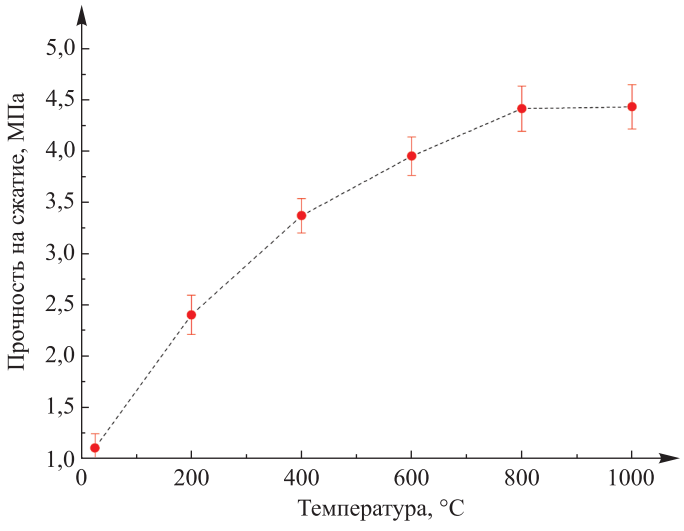

Рис. 12. Зависимость прочности термостойкого фосфатного композита на основе твердого МФС и стеклянных ПМС от температуры обработки ($w_{МФС}$ = 30 %, $w_{наполнителя}$ = 40 %, $w_{СПМС}$ = 30 %)

Fig. 12. Dependence of compressive strength of thermostable composite based on solid magnesium phosphate binder and glass hollow microspheres on treating temperature (w_{binder} = 30 %, w_{filler} = 40 %, $w_{microspheres}$ = 30 %)

Измерение коэффициентов теплопроводности (λ) для изготовленных лабораторных образцов теплоизолирующих плит показало (см. таблицу), что разработанные фосфатные композиты с зольными и стеклянными ПМС представляют собой материалы, характеризующиеся невысокой теплопередачей и имеющие значения λ в интервале от 0,107 до 0,193 Вт/(м · К), что позволяет отнести их к термостойким теплоизолирующим материалам класса В [31].

Результаты определения теплопроводности фосфатных композитов с ПМС стационарным методом при комнатной температуре

The results of determining the thermal conductivity of phosphate composites with hollow microspheres by a stationary method at ambient temperature

Идентификация образца фосфатного композита	Плотность, г/см^3	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)	Термическое сопротивление, м^2 · К / Вт	Плотность теплового потока, Вт/м^2
МФС + ЗПМС	0,58	0,165	0,068	292,0
КФС + ЗПМС	0,60	0,193	0,057	347,6
МФС + СПМС	0,43	0,127	0,118	169,2
КФС + СПМС	0,40	0,107	0,145	137,2

Как следует из анализа результатов, представленных в таблице, наименьшая теплопроводность и наиболее высокое термическое сопротивление наблюдаются для термостойкого композита, полученного на основе КФС и стеклянных ПМС. Композиты, содержащие зольные ПМС, независимо от типа использованного связующего, характеризуются большей теплопроводностью по сравнению с композитами на основе стеклянных ПМС.

Заключение

Разработаны и исследованы составы термостойких теплоизолирующих КМ на основе твердых фосфатных связующих, зольных и стеклянных ПМС.

Предложены экспериментально обоснованные оптимальные соотношения компонентов для изготовления термостойких теплоизолирующих материалов на основе твердых МФС и КФС и двух видов ПМС: связующее (твердое МФС или твердое КФС) – 20 мас. %, основной наполнитель – 20 мас. %, зольные ПМС – 60 мас. %; связующее (твердое МФС или твердое КФС) – 30 мас. %, основной наполнитель – 40 мас. %, стеклянные ПМС – 30 мас. %.

Предложена эффективная методика изготовления термостойких теплоизолирующих материалов, включающая воздушно-взвешенное смешивание микросфер с твердыми связующими и основным наполнителем, которая позволяет сохранять целостность ПМС и получать фосфатные композиты, имеющие теплопроводность 0,11–0,19 Вт/(м · К) и прочность на сжатие 1,4–3,2 МПа в зависимости от типа использованных ПМС.

Полученные фосфатные композиты устойчивы в интервале температур 20–1000 °С, причем термообработка композитов приводит к увеличению их прочностных характеристик в три-четыре раза.

Библиографические ссылки

1. Хабибуллин ЮХ, Барышева ОБ. Энергосберегающие покрытия на основе минеральных микросфер. *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета*. 2014;2:144–148.

2. Быкова ЭВ, Коршунова ГХ, авторы; Всероссийский НИИ экспериментальной физики, правообладатель. *Теплоизоляционный состав*. Патент RU2098379C1. 10 декабря 1997 г.

3. Кудлаш АН, Лапко КН. Получение теплоизолирующих материалов на основе полых микросфер и силикатных связующих. *Свиридовские чтения.* 2004;1:122–126.

4. Дудеров ЮГ, Фехретдинов ФА, Иванова ВБ, Мельников ЕВ. Высокотемпературный легковесный теплоизолирующий материал на основе корундовых микросфер и фосфатного связующего. В: *Физико-химические исследования фосфатов. Тезисы докладов V Всесоюзной конференции; Ленинград, СССР.* Ленинград: ЛенНИИГипрохим; 1981. с. 125–126.

5. Лапко КН, Врублевская ОН. Термостойкие композиционные материалы с неорганическими полыми микросферами в качестве наполнителя. *Белорусский строительный рынок*. 2001;7:18–19.

6. Лапко КН, Выдумчик ГН, Врублевская ОН, Кудлаш АН. Термостойкие теплоизолирующие материалы на основе фосфатных связующих и неорганических полых микросфер. В: Ильющенко АФ, редактор. *Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка. Материалы докладов 6-й Международной научно-технической конференции; 6–7 апреля 2004 г.; Минск, Беларусь.* Минск: Тонпик; 2004. с. 318.

7. Ехаб Мохамед Хоссни Рагаб. *Жаростойкие легкие бетоны на композиционных вяжущих с полыми зольными микросферами* [диссертация]. Москва: Московский государственный строительный университет; 2005. 119 с.

8. Скрипникова НК, Григоревская ДК, Семеновых МА. Исследование влияния зольных микросфер на свойства керамических изделий. *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2020;22(2):112−119. DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-2-112-119.

9. Lapko KN, Apanasevich NS, Kudlash AN, Sokal AA, Kliaulin YuD, Siomukha AYu. Thermostable heat-insulating materials based on solid phosphate binders and hollow microspheres. In: Vorobyova TN, Vasilevskaya EI, editors. *Sviridov Readings – 2021: 9th International conference on chemistry and chemical education; Minsk, Belarus; 2021 April 13–14.* Minsk: Belarusian State University; 2021. p. 26.

10. Qi Wang, Jun Chen, Bingqiang Gui, Tong Zhai, De'an Yang. Fabrication and properties of thermal insulating material using hollow glass microspheres bonded by aluminum-chrome-phosphate and tetraethyl orthosilicate. *Ceramics International*. 2016;42(4): 4886–4892. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.12.003.

11. Junjie Ding, Qiang Liu, Biao Zhang, Feng Ye, Ye Gao. Preparation and characterisation of hollow glass microsphere ceramics and silica aerogel/hollow glass microsphere ceramics having low density and low thermal conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;831:154737. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154737.

12. Лапко КН, Кудлаш АН, Бойба ДН, Лаппо ДВ, Журихо ЛА. Разработка и исследование термостойких теплоизолирующих композиционных материалов на основе твердых связующих. В: Василевская ЕИ, Воробьева ТН, редакторы. *Свиридовские чтения – 2018: 8-я Международная конференция по химии и химическому образованию; Минск, Беларусь; 10–13 апреля 2018*. Минск: Красико-Принт; 2018. с. 63–65.

13. Зин Мин Хтет. *Композиционные материалы на основе жидкостекольного связующего для теплоизоляции* [диссертация]. Москва: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева; 2020. 146 с.

14. Копейкин ВА, Климентьева ВС, Красный БЛ. *Огнеупорные растворы на фосфатных связующих*. Москва: Металлургия; 1986. 240 с.

15. Kingery WD. Fundamental study of phosphate bonding in refractories: IV, mortars bonded with monoaluminum and monomagnesium phosphate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1952;35(3):61–63. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1952.tb13069.x.

16. Судакас ЛГ. *Фосфатные вяжущие системы*. Санкт-Петербург: Квинтет; 2008. 260 с.

17. Wagh AS. *Chemically bonded phosphate ceramic. Twenty-first century materials with diverse applications.* 2nd edition. Amsterdam: Elsevier; 2016. 422 p. DOI: 10.1016/C2014-0-02562-2.

18. Morris JH, Perkins PG, Rose AEA, Smith WE. The chemistry and binding properties of aluminium phosphates. *Chemical Society Review*. 1977;6(2):173–194. DOI: 10.1039/CS9770600173.

19. Luz AP, Lopes SJS, Gomes DT, Pandolfelli VC. High-alumina chemically bonded refractory castables containing liquid or powdered binders. *Refractories WORLDFORUM*. 2018;10(2):68–73.

20. Yan-Shuai Wang, Yazan Alrefaei, Jian-Guo Dai. Improvement of early-age properties of silico-aluminophosphate geopolymer using dead burnt magnesia. *Construction and Building Materials*. 2019;217:1–11. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.050.

21. Xin Xu, Junyi Zhang, Pan Jiang, Desheng Liu, Xin Jia, Xiaolong Wang, et al. Direct ink writing of aluminum-phosphate-bonded Al_2O_3 ceramic with ultra-low dimensional shrinkage. *Ceramics International*. 2022;48:864–871. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.168.

22. Apanasevich NS, Sokal AA, Lapko KN, Kudlash AN, Lomonosov V, Plyushch A, et al. Phosphate ceramics – carbon nanotubes composites: liquid aluminum phosphate *vs* solid magnesium phosphate binder. *Ceramics International*. 2015;41(9 part B): 12147–12152. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.033.

23. Апанасевич НС, Лапко КН, Кудлаш АН, Сокол АА, Клявлин ЮД, Вишневский КВ. Получение и исследование термостойких композитов на основе твердых магний-фосфатных и кальций-фосфатных связующих. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;2:50–61. DOI: 10.33581/2520-257X-2021-2-50-61.

24. Карапузов ЕК, Лутц Г, Герольд Х, Толмачев НГ, Спектор ЮП. *Сухие строительные смеси*. Киев: Техника; 2000. 226 с.

25. Лапко КН, Апанасевич НС, Шульга ТН, Кудлаш АН, Галеева НН. Применение твердых фосфатных связующих в качестве компонентов сухих строительных смесей для получения термостойких функциональных композиционных материалов. *ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2015;2–3:78–83.

26. Асланова МС, Стеценко ВЯ, Шустров АФ. Полые неорганические микросферы. В: Патрикеева НИ, Кореньков ГЛ, Кричевский ИЕ, Барабанова АВ, Осипова ЛВ, Швартина НМ и др., редакторы. *Химическая промышленность за рубежом. Выпуск 9.* Москва: НИИТЭХИМ; 1981. с. 33–51.

27. Будов ВВ. Физико-химические процессы в технологии полых микросфер. *Стекло и керамика*. 1990;3:9–10.

28. Verweij H, With GD, Veeneman D. Hollow glass microspheres composites: preparation and properties. *Journal of Materials Science*. 1985;20:1069–1078. DOI: 10.1007/BF00585751.

29. Красный БЛ, Тарасовский ВП, Красный АБ, Галгонова АЛ, Резниченко АВ. Теплоизоляционные огнеупорные материалы на основе полых корундовых микросфер. *Новые огнеупоры*. 2014;12:29–31. DOI: 10.17073/1683-4518-2014-12-29-31.

30. Шуменко ВН, Таук ТВ, Шуменко ВВ. Мокрое прессование в жидкости полых микросфер. В: Анциферов ВН, Баглюк ГА, Витязь ПА, Дорофеев ВЮ, Ильющенко АФ, Капцевич ВМ и др., редакторы. *Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе. Материалы докладов 4-го Международного симпозиума; 27–28 октября 2011 г.; Минск, Беларусь.* Минск: Институт порошковой металлургии; 2011. с. 394–398.

31. Основин ВН, Шуляков ЛВ. *Строительные материалы и изделия*. Минск: Вышэйшая школа; 2009. 224 с.

References

1. Khabibullin YuKh, Barysheva OB. Energysaving coverages based on mineral microspheres. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2014;2:144–148. Russian.

2. Bykova EV, Korshunova GKh, authors; Vserossiiskii NII eksperimental'noi fiziki, inventors. *Heat-insulating composition*. Russian Federation patent RU2098379C1. 1997 December 10.

3. Kudlash AN, Lapko KN. [Preparation of heat-insulating materials based on hollow microspheres and silicate binders]. *Sviridovskie chteniya.* 2004;1:122–126. Russian.

4. Duderov YuG, Fekhretdinov FA, Ivanova VB, Melnikov EV. [High-temperature lightweight heat-insulating material based on corundum microspheres and phosphate binder]. In: *Fiziko-khimicheskie issledovaniya fosfatov. Tezisy dokladov V Vsesoyuznoi konferentsii; Leningrad, SSSR* [Physico-chemical studies of phosphates. Abstracts of the 5th All-union conference; Leningrad, USSR]. Leningrad: LenNIIGiprokhim; 1981. p. 125–126. Russian.

5. Lapko KN, Vrublevskaya ON. [Heat-resistant composite materials with inorganic hollow microspheres as a filler]. *Belorusskii stroitel'nyi rynok.* 2001;7:18–19. Russian.

6. Lapko KN, Vydumchik GN, Vrublevskaya ON, Kudlash AN. [Thermoresistant heat-insulating materials based on phosphate binders and inorganic hollow microspheres]. In: Il'yushchenko AF, editor. *Novye materialy i tekhnologii: poroshkovaya metallurgiya, kompozitsionnye materialy, zashchitnye pokrytiya, svarka. Materialy dokladov 6-i Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii; 6–7 aprelya 2004 g.; Minsk, Belarus'* [New materials and technologies: powder metallurgy, composite materials, protective coatings, welding. Proceedings of the 6th International scientific and technical conference; 2004 April 6–7; Minsk, Belarus]. Minsk: Tonpik; 2004. p. 318. Russian.

7. Yehab Mohamed Hossni Ragab. *Zharostoikiye liogkiye bietony na kompozitsionnykh viazhushchikh s polymi zolnymi mikrosferami* [Heat-resistant lightweight concretes based on composite binders with hollow ash microspheres] [dissertation]. Moscow: Moscow State University of Civil Engineering; 2005. 119 p. Russian.

8. Skripnikova NK, Grigorevskaya DK, Semenovykh MA. The influence of ash microspheres on ceramic properties. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2020;22(2):112–119. Russian. DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-2-112-119.

9. Lapko KN, Apanasevich NS, Kudlash AN, Sokal AA, Kliaulin YuD, Siomukha AYu. Thermostable heat-insulating materials based on solid phosphate binders and hollow microspheres. In: Vorobyova TN, Vasilevskaya EI, editors. *Sviridov Readings – 2021: 9th International conference on chemistry and chemical education; Minsk, Belarus; 2021 April 13–14.* Minsk: Belarusian State University; 2021. p. 26.

10. Qi Wang, Jun Chen, Bingqiang Gui, Tong Zhai, De'an Yang. Fabrication and properties of thermal insulating material using hollow glass microspheres bonded by aluminum-chrome-phosphate and tetraethyl orthosilicate. *Ceramics International*. 2016;42(4): 4886–4892. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.12.003.

11. Junjie Ding, Qiang Liu, Biao Zhang, Feng Ye, Ye Gao. Preparation and characterisation of hollow glass microsphere ceramics and silica aerogel/hollow glass microsphere ceramics having low density and low thermal conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;831:154737. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154737.

12. Lapko KN, Kudlash AN, Boyba DN, Lappo DV, Zhurikho LA. [Development and research of thermoresistant heat-insulating composite materials based on solid binders]. In: Vorobyova TN, Vasilevskaya EI, editors. *Sviridov Readings 2018: 8th International conference on chemistry and chemical education; Minsk, Belarus; 2018 April 10–13*. Minsk: Krasiko-Print; 2018. p. 63–65. Russian.

13. Zin Min Khtiet. *Kompozitsionnye materially na osnovie zhidkostiekolnogo sviazuyushchiego dlia tieploizoliatsii* [Composite materials based on a liquid glass binder for thermal insulation] [dissertation]. Moscow: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; 2020. 146 p. Russian.

14. Kopeikin VA, Kliment'eva VS, Krasnyi BL. *Ogneupornye rastvory na fosfatnykh svyazuyushchikh* [Refractory solutions based on phosphate binders]. Moscow: Metallurgiya; 1986. 240 p. Russian.

15. Kingery WD. Fundamental study of phosphate bonding in refractories: IV, mortars bonded with monoaluminum and monomagnesium phosphate. *Journal of the American Ceramic Society*. 1952;35(3):61–63. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1952.tb13069.x.

16. Sudakas LG. *Fosfatnye vyazhushchie sistemy* [Phosphate binding systems]. Saint Petersburg: Kvintet; 2008. 260 p. Russian.

17. Wagh AS. *Chemically bonded phosphate ceramic. Twenty-first century materials with diverse applications.* 2nd edition. Amsterdam: Elsevier; 2016. 422 p. DOI: 10.1016/C2014-0-02562-2.

18. Morris JH, Perkins PG, Rose AEA, Smith WE. The chemistry and binding properties of aluminium phosphates. *Chemical Society Review*. 1977;6(2):173–194. DOI: 10.1039/CS9770600173.

19. Luz AP, Lopes SJS, Gomes DT, Pandolfelli VC. High-alumina chemically bonded refractory castables containing liquid or powdered binders. *Refractories WORLDFORUM*. 2018;10(2):68–73.

20. Yan-Shuai Wang, Yazan Alrefaei, Jian-Guo Dai. Improvement of early-age properties of silico-aluminophosphate geopolymer using dead burnt magnesia. *Construction and Building Materials*. 2019;217:1–11. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.05.050.

21. Xin Xu, Junyi Zhang, Pan Jiang, Desheng Liu, Xin Jia, Xiaolong Wang, et al. Direct ink writing of aluminum-phosphate-bonded Al_2O_3 ceramic with ultra-low dimensional shrinkage. *Ceramics International*. 2022;48:864–871. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.168.

22. Apanasevich NS, Sokal AA, Lapko KN, Kudlash AN, Lomonosov V, Plyushch A, et al. Phosphate ceramics – carbon nanotubes composites: liquid aluminum phosphate *vs* solid magnesium phosphate binder. *Ceramics International*. 2015;41(9 part B): 12147–12152. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.033.

23. Apanasevich NS, Lapko KN, Kudlash AN, Sokal AA, Kliaulin YuD, Vishnevskii KV. Preparation and study of thermostable composites based on solid magnesium and calcium phosphate binders. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2021;2:50–61. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2021-2-50-61.

24. Karapuzov EK, Lutts G, Gerol'd Kh, Tolmachev NG, Spektor YuP. *Sukhiye stroitelnye smiesi* [Dry building mixes]. Kyiv: Tekhnika; 2000. 226 p. Russian.

25. Lapko KN, Apanasevich NS, Shulga TN, Kudlash AN, Galeyeva NN. Dry building mixtures based on solid phosphate binders for thermostable functional composite materials. *ALITinform: Cement. Concrete. Dry Mixtures.* 2015;2–3:78–83. Russian.

26. Aslanova MS, Stetsenko VYa, Shustrov AF. [Hollow inorganic microspheres]. In: Patrikeeva NI, Koren'kov GL, Krichevskii IE, Barabanova AV, Osipova LV, Shvartina NM et al., editors. *Khimicheskaya promyshlennost' za rubezhom. Vypusk 9* [Chemical industry abroad. Issue 9]. Moscow: NIITEKhIM; 1981. p. 33–51. Russian.

27. Budov VV. [Physical and chemical processes in the technology of hollow microspheres]. *Steklo i keramika*. 1990;3:9–10. Russian.

28. Verweij H, With GD, Veeneman D. Hollow glass microspheres composites: preparation and properties. *Journal of Materials Science*. 1985;20:1069–1078. DOI: 10.1007/BF00585751.

29. Krasnii BL, Tarasovskii VP, Krasnii AB, Galgonova AL, Reznichenko AV. [Heat-insulating refractory material based on hollow corundum microspheres]. *Novye ogneupory*. 2014;12:29–31. Russian. DOI: 10.17073/1683-4518-2014-12-29-31.

30. Shumenko VN, Tauk TV, Shumenko VV. [Wet pressing in liquid of hollow microspheres]. In: Antsiferov VN, Baglyuk GA, Vityaz PA, Dorofeev VYu, Ilyushchenko AF, Kaptsevich VM et al., editors. *Poristye pronitsayemye materialy: tekhnologii i izdeliya na ikh osnove. Materialy dokladov 4-go Mezhdunarodnogo simpoziuma; 27–28 oktyabrya 2011 g.; Minsk, Belarus'* [Porous permeable materials: technologies and products based on them. Materials of reports of the 4th International symposium; 2011 October 27–28; Minsk, Belarus]. Minsk: Institute of Powder Metallurgy; 2011. p. 394–398. Russian.

31. Osnovin VN, Shulyakov LV. *Stroitel'nye materialy i izdeliya* [Building materials and products]. Minsk: Vyshjejshaja shkola; 2009. 224 p. Russian.

Получена 02.08.2022 / исправлена 10.08.2022 / принята 10.08.2022.
Received 02.08.2022 / revised 10.08.2022 / accepted 10.08.2022.

УДК 378.4

ПРЕПОДАВАНИЕ ЗЕЛЕНОЙ ХИМИИ: ВЗГЛЯД ИЗ БЕЛАРУСИ ЧЕРЕЗ ПРИЗМУ МИРОВЫХ ТЕНДЕНЦИЙ

Т. А. САВИЦКАЯ [1)]***, А. П. ЛЕОНТЬЕВ*** [1)]***, И. М. КИМЛЕНКО*** [1)]***,***
Д. Д. ГРИНШПАН [2)]***, П. ДРАШАР*** [3)]***, ТРАН ДАЙ ЛАМ*** [4)]***, ФАМ ТХИ ЛАН*** [4)]

[1)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь*
[2)]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,*
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь
[3)]*Высшая школа химической технологии, ул. Техническая, 5, 166 28, г. Прага 6, Чехия*
[4)]*Институт тропических технологий Вьетнамской академии наук и технологий,*
ул. Хоанг Куок Вьет, 18, А12-А13, г. Ханой, Вьетнам

Представлен анализ учебных программ по дисциплинам «зеленая химия» и «химия устойчивого развития», преподаваемых в различных университетах мира. Описаны тенденции развития образования и науки в области зеленой химии, а также актуальные проблемы преподавания зеленой химии, требующие решения. Исходя из полученных данных были выделены три подхода к построению траектории преподавания базовых основ зеленой химии: британский, европейский и американский. Первый подход предполагает углубленное изучение зеленой химии и формирование компетенций в этой области, второй подход – включение зеленой химии в традиционные химические дисциплины (органическую химию, аналитическую химию и др.), третий подход – включение зеленой химии в качестве раздела в такие практико-ориентированные дисциплины, как биотехнология, пищевая

Образец цитирования:
Савицкая ТА, Леонтьев АП, Кимленко ИМ, Гриншпан ДД, Драшар П, Тран Дай Лам, Фам Тхи Лан. Преподавание зеленой химии: взгляд из Беларуси через призму мировых тенденций. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022;2:83–94 (на англ.).
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-83-94

For citation:
Savitskaya TA, Liavontsyeu AP, Kimlenka IM, Grinshpan DD, Drashar P, Tran Dai Lam, Pham Thi Lan. Green chemistry teaching: Belarusian view through world tendencies. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:83–94.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-83-94

Авторы:
Татьяна Александровна Савицкая – доктор химических наук; профессор кафедры физической химии химического факультета.
Алексей Павлович Леонтьев – стажер младшего научного сотрудника научно-исследовательской лаборатории неорганической и общей химии химического факультета.
Ирина Михайловна Кимленко – кандидат химических наук; доцент кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета.
Дмитрий Давидович Гриншпан – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки.
Павел Драшар – доктор наук (химия); профессор кафедры химии природных веществ факультета пищевых и биохимических технологий.
Тран Дай Лам – доктор наук (химия); директор.
Фам Тхи Лан – доктор наук (химия); заведующий лабораторией прикладных исследований и технологий.

Authors:
Tatsiana A. Savitskaya, doctor of science (chemistry); professor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.
savitskayata@bsu.by
https://orcid.org/0000-0003-4151-3614
Aliaksei P. Liavontsyeu, trainee of junior researcher at the laboratory of inorganic and general chemistry, faculty of chemistry.
apleontiev@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-8496-7854
Iryna M. Kimlenka, PhD (chemistry); associate professor at the department of radiation chemistry and chemical and pharmaceutical technologies, faculty of chemistry.
kimlenka@bsu.by
https://orcid.org/0000-0001-5035-2993
Dmitry D. Grinshpan, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.
grinshpan@bsu.by
https://orcid.org/0000-0001-8937-3396
Pavel Drashar, doctor of science (chemistry); professor at the department of chemistry of natural compounds.
pavel.drasar@vscht.cz
https://orcid.org/0000-0003-0093-7007
Tran Dai Lam, doctor of science (chemistry); director.
https://orcid.org/0000-0003-1364-8001
Pham Thi Lan, doctor of science (chemistry); head of the laboratory of applied research and technology.
https://orcid.org/0000-0002-8317-0763

безопасность, экология и др. Рассматриваются содержание лабораторных занятий в программах по зеленой химии и применение метрики «зеленая звезда» (green star) для оценки их безопасности. Предлагается объединить усилия разных стран для продвижения и трансфера идей зеленой химии за счет создания центров передового опыта по использованию принципов и методов зеленой химии в научных исследованиях и образовательном процессе.

Ключевые слова: зеленая химия; химия устойчивого развития; учебные программы; безопасные лабораторные работы; центры передового опыта.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Б21 ВТНГ-002).

GREEN CHEMISTRY TEACHING: BELARUSIAN VIEW THROUGH WORLD TENDENCIES

***T. A. SAVITSKAYA*[a], *A. P. LIAVONTSYEU*[a], *I. M. KIMLENKA*[a],**
***D. D. GRINSHPAN*[b], *P. DRASHAR*[c], *TRAN DAI LAM*[d], *PHAM THI LAN*[d]**

[a]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
[b]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*
[c]*University of Chemistry and Technology Prague, 5 Technicka Street, 166 28, Prague 6, Czechia*
[d]*Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quac Viet, A12-A13, Hanoi, Vietnam*

Corresponding author: T. A. Savitskaya (savitskayata@bsu.by)

The disciplines curricula on green chemistry and sustainable chemistry available in various universities of the world were analysed. Trends in education development and science in this particular area were described as well as actual green chemistry teaching problems that need to be solved. Analysing the data obtained three approaches defining a trajectory for teaching the basic foundations of green chemistry were identified: British, European, and American. The first one involves in-depth study and the formation of competencies in the field of green chemistry. The second approach implies the inclusion of green chemistry in traditional chemical disciplines (organic, analytical chemistry, etc.). The third approach implies the inclusion of green chemistry as a module in such practice-oriented disciplines as biotechnology, food safety, ecology, etc. The content of the laboratory classes in green chemistry curricula and the usage of a green chemistry metric «green star» for assessment of their safety are discussed. It is proposed to join efforts of different countries for green chemistry ideas promotion and transfer the green chemistry ideas through creation of green chemistry centers of excellence for the use of its principles and methods in scientific research and the educational process.

Keywords: green chemistry; sustainable chemistry; curricula; safe laboratory classes; centers of excellence.

Acknowledgements. The research was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. B21 VTNG-002).

Introduction

Formed in the late 1990s green chemistry (GC) [1–4] has become today one of the leading scientific paradigms underlying the development of modern industrial production not only in the chemical industry, but also in other industries that use chemicals, for example, in the textile and food industries. However, the results of the survey allow us to state that the implementation of the principles of GC in a number of enterprises took place regardless of awareness of the leadership about this new scientific direction [5–7]. In their turn, many researchers including younger ones have no detailed information and deep understanding of GC concept [8, p. 16420]. This *status quo* needs to enhance the quality of high education in chemistry by the development of GC component. Numerous articles mirror the state of the art in GC education [9–10]. The most fundamental of them give the analysis on the difference between meaning of GC and sustainable chemistry (SC) and stress that it is needed «to mainstream GCE and SCE into chemistry and other education curricula and teaching, including gathering and disseminating best practice and forging new and strengthened partnerships at the national, regional and global level» [8, p. 16420]. There is the identification of suitable pedagogical approaches to teaching and learning GC [11, p. 7] to foster and improve scientific literacy in sustainability and to develop

the corresponding skills among the present and future generations. However, most authors provide analysis only for individual countries or make the comparative analysis for several countries [10, p. 288]. This study was guided by the analysis of the programs of higher education institutions around the world, to reveal some trends in the development of GC in the field of education and identified advantages of some curricula that can be implemented in the educational system of the new-comer countries which are at the intention level or at the early beginning on the way to GC education.

Materials and methods

The most data analysed were obtained using the Internet resources. In particular, official web-sites of the universities, faculties, scientific departments. The well-known resources such as American Chemical Society (ACS) and Royal Society of Chemistry were used to search the curricula of the universities. These web-sites are connected with many scientific databases of the American and the British higher education institutions. The web-sites of the following universities were considered in the review (table 1).

Table 1

The list of considered universities

Country	University
Australia	University of Sydney
Austria	University of Vienna TU Wien University of Natural Resources and Life Sciences
Belarus	Belarusian State University
Brazil	University of Sao Paulo
Canada	Queen's University McGill University
China	Lanzhou Institute of Chemical Physics
Czechia	University of Chemistry and Technology Prague
Denmark	University of Copenhagen
Finland	Lappeenranta – Lahti University of Technology
Germany	Leuphana University Lüneburg
Ireland	University College Dublin
Japan	Shizuoka University
New Zeland	Aukland University
Norway	Western Norway University of Applied Sciences
Poland	Jagiellonian University University of Wrocław
Portugal	University of Aveiro NOVA University Lisbon University of Porto
Russia	Lomonosov Moscow State University ITMO University Mendeleev University of Chemical Technology
Singapore	National University of Singapore
Slovenia	University of Nova Gorica
Spain	University of Zaragoza
Sweden	Lund University

Ending table 1

Country	University
United Kingdom	University of York University of Nottingham
USA	University of Michigan – Flint George Washington University South Dakota School of Mines and Technology University of Massachusetts Boston Washington College Yale University Colorado School of Mines Hendrix College University of Florida St. Olaf College University of Scranton University of Wisconsin – Parkside
Vietnam	Hanoi University of Industry

We take into consideration the fact that some information cannot be up to date if some web-sites are not updated. According to the ACS, at least in the USA green chemistry programs are present in various formats in the universities of more than a half of the states. Thus, the main principle of universities selection was to encompass different geographical regions.

The authors used the following criteria for the comparative analysis: what higher education level includes a GC course or program in the curriculum, availability of GC laboratory classes, separation of GC into a special discipline or teaching the related disciplines along with it, and green research activity at the university.

Results and discussion

A number of programs of higher education institutions around the world has been analysed, some trends in the development of GC in the field of education and identified advantages of some curricula that can be implemented in the educational system of the Republic of Belarus have been revealed. The analysed countries are presented in the world map constructed by the authors (fig. 1).

Figure 1 represents the countries where GC is included in the universities curricula. The designed by authors map on fig. 2 reflects the spreading of GC courses in geographical manner.

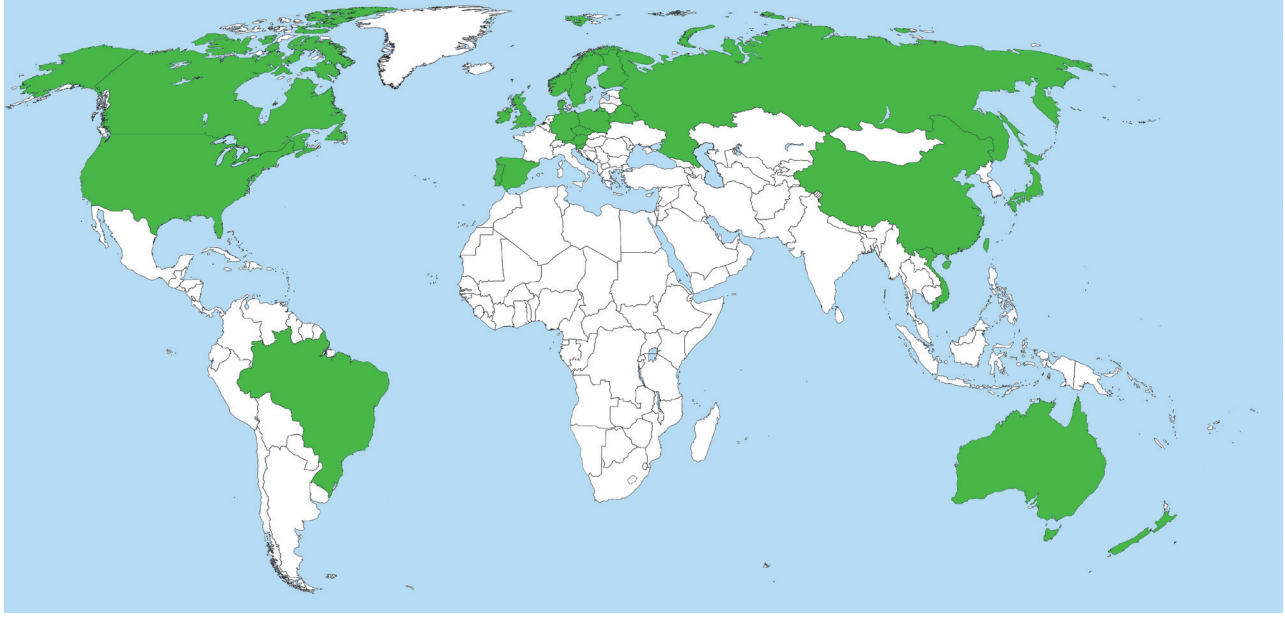

Fig. 1. Countries selected for the analysis according to the availability of data about GC education

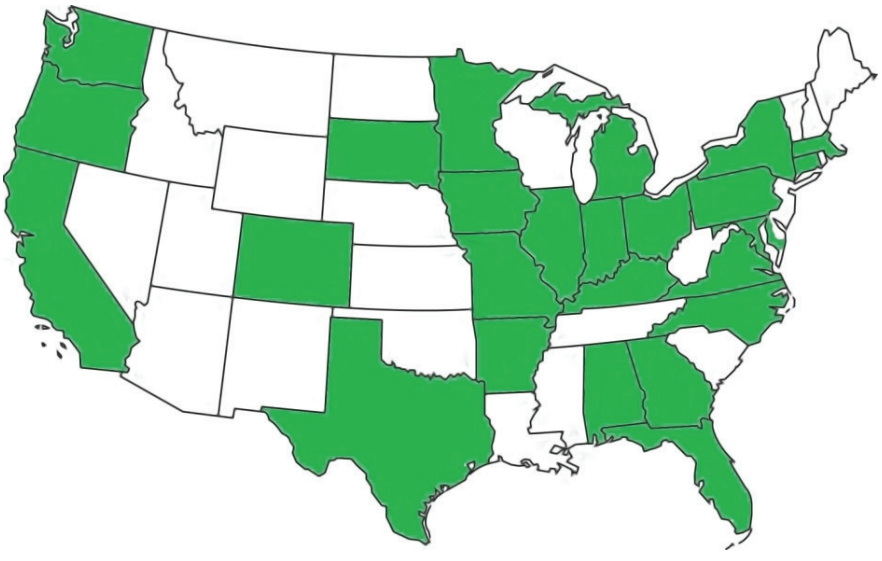

Fig. 2. American states, where GC presents at the universities' curricula (according ACS)

Tables 2–4 illustrate the criteria for curricula analysing: the higher education levels (bachelor, master, PhD) where GC courses are taught (see table 2), the programs content (see table 3) and presence/absence of the laboratory classes (see table 4). It is pertinent to note that even the associate of science degree in GC is proposed. An associate degree is an undergraduate degree awarded after a course of post-secondary study lasting two or three years. It is a level of qualification above a high school diploma but below a bachelor's degree. The associate of science degree mainly applies in the United Kingdom and the USA.

As the data of table 2 illustrate, GC and related courses introduction into the curricula at all education levels is an exception not a rule.

The analysis revealed that both specialists and people who are far from chemistry often use the terms «green chemistry» and «sustainable chemistry» interchangeably, although these terms are not the same. The terms «green chemistry» and «sustainable chemistry» are similar in meaning, because they both focus on protecting our planet and its natural resources, but this is the only similarity.

Nowadays the blurring borders of the GC concept are an acute problem. The authors [12, p. 69] offer to attach to GC only those chemical processes, which fulfill all the twelve principles, but not one or two of them. This proposition can be expanded on educational programs.

Sustainable chemistry comes out for ensuring environmentally friendly development while GC focuses on the development, production and use of chemicals and chemical processes that minimise potential pollution or environmental risks and are economically and technologically feasible. Table 3 shows how various universities tackle this issue.

For example, the jointly hosted program of the University of Aveiro, the NOVA University Lisbon and the University of Porto «PhD in sustainable chemistry» includes such disciplines as new synthesis strategies, new catalysts design that belong to the field of GC. In addition, within the framework of the program, students study food safety, which is not related directly to GC, but clearly corresponds to the concept of sustainable development. They also study analytical transfer methods (hyphenated analytical techniques) and chemical biology. These two disciplines can be considered as tools of green chemistry (GC-tools) actively used by green chemists.

It should be noted that both SC and GC pursue sustainable development goals. At the same time, SC includes such areas as human health, environmental monitoring and food safety. In addition, SC strives for resource efficiency. The Organisation for Economic Cooperation and Development gives the following definition to SC: sustainable chemistry is a scientific concept aimed at improving the resource use efficiency to meet human needs for chemical products and services.

It is significant that in July 2019 even US congressional panel examined two concepts for differentiating between GC and SC: one well-defined with history and the other never and less distinct. It was told that the term «sustainable chemistry» has been introduced more recently and possesses countless definitions put forth by individuals, companies, trade associations, not-for-profit organisations, and governmental entities. In addition, there is no consensus on how to measure the sustainability of chemical processes and products. But the participants of the discussion emphasised that GC is an essential component of SC. Sustainable chemistry cannot be conducted in the absence of GC. Green chemistry according to IUPAC definition is the invention, design and application of chemical products and processes to reduce or to eliminate the use of hazardous substances for workers and consumers.

Table 2

The examples of the universities offering GC programs at different levels

Bachelor courses	Master courses	PhD courses	Several levels of education	Level of GC program is not concretised
• Lund University • University of Nova Gorica • University of Michigan – Flint • Hanoi University of Industry • Western Norway University of Applied Sciences	• University of Copenhagen • Lomonosov Moscow State University • University of Zaragoza • University of Nottingham • George Washington University • South Dakota School of Mines and Technology (*intent to plan*) • Leuphana University Lüneburg (*sustainable chemistry*) • ITMO University (*chemistry of applied materials*) • University College Dublin • Jointly hosted program of the University of Vienna, the TU Wien, the University of Natural Resources and Life Sciences • University of Chemistry and Technology Prague	• Jointly hosted program of the University of Aveiro, the NOVA University Lisbon, the University of Porto • Center for Green Chemistry of the University of Massachusetts Boston	• Aukland University • University of Sydney • National University of Singapore • Queen's University • Washington College • Belarusian State University • Mendeleev University of Chemical Technology • Jagiellonian University • University of Wrocław • University of York	• Lanzhou Institute of Chemical Physics • Shizuoka University • McGill University • University of Sao Paulo • Lappeenranta – Lahti University of Technology • Center for Green Chemistry and Green Engineering of the Yale University • Colorado School of Mines (*incorporated into bachelor of science curriculum*) • Toad Suck Institute for Green Organic Chemistry of the Hendrix College (*incorporated into bachelor of science curriculum*) • University of Florida • (*incorporated into organic labs*) • St. Olaf College (*incorporated into bachelor of science curriculum*) • University of Scranton (*incorporated into bachelor of science curriculum*)

Table 3

Program content at various universities in the world

University	Level of degree program
GC	
University of Nova Gorica	2nd, 3rd year of bachelor courses as an elective subject
Aukland University	Master course: introduction to green chemistry PhD course: contemporary green chemistry Postgraduate course: advanced green chemistry
University of Sydney	Green chemistry and renewable energy
Belarusian State University	Bachelor course: introduction to green chemistry Master course: green technologies in chemical industry
Hanoi University of Industry	Bachelor course: green chemistry
University of Wisconsin – Parkside	Associate of science degree: green chemistry
University of Massachusetts Boston	Center for Green Chemistry
University of Michigan – Flint	Bachelor course: green chemistry
Yale University	Center for Green Chemistry and Green Engineering
Jointly hosted program of the University of Vienna, the TU Wien, the University of Natural Resources and Life Sciences	Master course: green chemistry
Western Norway University of Applied Sciences	Bachelor course: green chemistry
University of Wrocław	Bachelor course: green chemistry Master course: catalysis and green chemistry
University of Chemistry and Technology Prague	1st year of master courses as a mandatory subject
SC	
Jointly hosted program of the University of Aveiro, the NOVA University Lisbon, the University of Porto	PhD program: sustainable chemistry
Lomonosov Moscow State University	Chemistry for sustainable development
Leuphana University Lüneburg	Master course: sustainable chemistry
Jagiellonian University	Bachelor and master courses: sustainable chemistry
GC + *SC*	
University of Nottingham	Master course: green and sustainable chemistry
University of Copenhagen	Master course: green and sustainable chemistry
National University of Singapore	Bachelor and master courses: sustainable and green chemistry
Washington College	Undergraduate course: green and sustainable chemistry
Mendeleev University of Chemical Technology	Department: green chemistry for sustainable development
University College Dublin	Undergraduate course: chemistry with environmental and sustainable chemistry
GC + *N*, *SC* + *N*	
Lund University	Bachelor course: green chemisrty and biotechnology
University of York	Bachelor and master courses, PhD program: green chemisrty and sustainable industrial technology
Queen's University	Bachelor course: environmental and green chemistry
George Washington University	Master course: interdisciplinary program
ITMO University	PhD program: chemistry of applied materials, sustainable chemical technologies

Note. *N* is a number of some disciplines, added to GC.

This uncertainty was reflected in the content of the curriculum. For example, such disciplines as air pollution and health, atmospheric chemistry of the environment, protein structure and functions, reactions and synthesis in medical chemistry are included in the program «GC and SC» of the University of Copenhagen. These disciplines are more related to chemical ecology, environmental chemistry and human health in general, while the GC and SC program at the University of Nottingham aims at providing students with classical competencies in the field of GC.

In general, analysis of the curricula shows that the boundary line between the notions of GC and SC is still uncertain. Moreover, there is a tendency to include in GC programs the disciplines that complement GC and are aimed at achieving sustainable development. This trend can be represented by the GC + *N* formula, when some disciplines (*N* is their number) are added to GC. For example, the program «Green chemistry and biotechnology» of the Lund University presupposes that students also acquire knowledge in the field of biotechnology. This combination is understandable, since today biotechnologies play an important role in the mineral processing industry, for example, in isolation of chemicals from plant materials by enzymatic methods. It is also important that biocatalysis has many attractive features in the context of GC: mild reaction conditions (physiological pH and temperature), environmentally compatible catalysts and solvent (often water) combined with high activities, and chemo-, regio- and stereoselectivities in multifunctional molecules [13, p. 1]. It will certainly upgrade the professional competencies of Lund University graduates. However, the question is whether or not to use this combination in the name of the program. The program «Sustainable and green chemistry»of the National University of Singapore also includes biotechnology. In addition to biotechnology, chemical technology is yet another popular component of *N* in the GC + *N* formula. In the United Kingdom, which can be considered as the founder of GC, the University of York program is called «GC and sustainable industrial technology». In our opinion, introduction of both biotechnology and chemical technology into GC courses as separate subjects is discussable because it is difficult to imagine GC itself without these technologies. Queen's University offers the program «Environmental and green chemistry», while George Washington University focuses on the program that includes not only GC, but also environmental chemistry, public health, politics and business. Thus, there is a tendency to replace green chemistry by GC + *N* or, at least, GC + SC.

At the same time, some additional disciplines such as photochemistry, toxicology, in-process analysis and others not directly related to the field of GC are not always indicated in the title of the program though quite often they form a part of it. A good command of these disciplines certainly plays an important role in GC application and therefore they should be part of GC-tools.

Sometimes GC programs are not highly specialised and include general chemical disciplines: organic, inorganic, physical, analytical chemistry. Presence of general and special chemical disciplines, together with GC, makes it possible to train generalists who are able to work in various branches of chemistry and put the acquired knowledge into practice. Extending the concept of GC to other fields of chemical sciences enhances the interdisciplinary character of GC programs.

Special attention should be paid to the development of GC in Germany, namely its sustainable initiatives such as DECHEMA (Society for Chemical Engineering and Biotechnology) presupposing close cooperation of industry, institutes, universities and government agencies. It is aimed at developing green metrics for chemical and biotechnological processes and green solvents for catalysis. Abiding by this interdisciplinary approach the German Chemical Society established a subject division on environmental chemistry and ecotoxicology. Federal Environmental Agency, Federal Ministry of Education and Research exercise strong support for GC initiatives in Germany. Besides, German Federal Environmental Foundation (the largest environmental foundation in Europe) encourages environmental protection projects of young researchers by personal scholarships. The network of six universities developing a new organic chemistry curriculum to teach students to apply GC in their research is another important project of this organisation.

As a result, we extracted three approaches to the construction of GC programs. Despite of the fact that GC programs are implemented all around the world the teaching technologies are differ. The article [10, p. 288] aims at comparing the programs by the following criteria: logic, objective and content. We would like to consider the criteria of content more profound.

The principles of programs elaboration were also identified in the course of analysis. It is our opinion that there are three approaches to GC programs design: separative, integrative and inclusive. We informally call them British, European and American approaches to stress their wide-spreading in the universities of these geographical areas. The British approach is a classic, conservative one. Within the framework of this approach, elaborated programs do not overstep GC boundaries and suggest its in-depth study. The programs of the University of Nottingham and the University of York testify to this fact. The program «Introduction to green chemistry» of the Belarusian State University also reflects the British approach. One of the advantages of the British approach is its focus on the economic aspect. Future specialists study to develop green chemical

processes and promote economic benefits of safer processes. Students also undergo practical training based on the demands of private companies. Some American institutions of higher education pursue the same goals.

The European approach fits well with the GC + *N* formula. This approach is to some extent opposite to the British one. It presupposes introduction of additional disciplines related to GC and SC and considered as GC-tools. A similar approach is being implemented at the Lund University, where biotechnology is included in the program. The University of Copenhagen and the Portuguese program «PhD in sustainable chemistry» can also be included in this group, since the students of these universities study the disciplines related to sustainable development as a whole. At the same time, the program of the University of York, called «GC and sustainable industrial technology» formally corresponds to the GC + *N* formula but adheres to «pure» GC and doesn't contain such optional disciplines as food safety or air pollution and health which can be found in the program of the University of Copenhagen and in the Portuguese program «PhD in sustainable chemistry».

The American approach does not run counter to the British and European ones, it compliments them. This approach provides both elaboration of a separate GC program and integration of this discipline into other programs. There are many universities in the USA that have separate high-quality GC programs, but there are also other programs where GC is an important integral part of the curriculum. Hendrix College in Arkansas, Colorado School of Mines, University of Florida in Gainesville, St. Olaf College in Minnesota, and University of Scranton in Pennsylvania have such programs. The recent example of GC incorporation is the general chemistry course redesign at the University of Berkley [14, p. 2410]. One may notice that GC is often introduced directly into organic synthesis programs. It is logical enough taking into account the specifics of this area. To some extent, the American approach is correlated with the European one, where additional disciplines are included in the GC program. Under the American approach, GC is introduced into other programs.

The question whether it is better to design a brand-new, stand-alone course, or try and add greener modules to existing courses in the curriculum has been discussed many times. The pedagogical literature shows that these two approaches can be successful, but there are obvious «pros and cons». In both cases, this strategy allows young specialists to enhance their competence [15, p. 1].

It can be assumed that in the near future the identified approaches will be combined into the general one. Integration of the approaches will upgrade interdisciplinary communication and promote synergies in learning. In its turn, this will help to enhance the competence of specialists making them clearly understand the whole picture of the chemical world and developing their ability to apply knowledge from various fields of chemistry for sustainable development.

Table 4 reflects the laboratory classes in the GC programs. Currently the issue of teaching laboratories safety is one of the main priorities of GC development.

However, the fact is that the concept of safety is quite broad. In this regard, it's very important to create green metrics to evaluate the greenness of chemical processes and to compare them. The elaboration of green metrics is one of the main fields of GC development. They range from classical and simple ones such as atom-economy and E-factor to modern and complex metrics [16, p. 18]. For example, carbon efficiency, effective mass yield, mass intensity, process mass intensity, reaction mass efficiency are used in organic chemistry. NEMI labeling is taken into service in green analytical chemistry [17, p. 10928]. Green aspiration level, green hazop analysis, green motion et cetera quantify the environmental impact of producing the specific pharmaceutical agents in pharmaceutical industry [18, p. 752]. The stay of the art in GC metrics usage is the only beginning of the way but we will move from metrics for the assessment of the efficiency of chemical reactions in organic synthesis to metrics for the assessment of the sustainability of different processes for the production of basic chemicals in the biorefinery.

But now when facing the metrics for evaluation of teaching laboratory experiments it makes sense to use a holistic GC metric as described in the educational letter «Green star» [13, p. 1]: «The basic idea of green star is to construct a star with a number of corners equal to the number of principles used for the evaluation of the synthesis reaction, all 12 or only some if the remaining are not applicable, each corner with length proportional to the degree of accomplishment of the corresponding principle – a semi-quantitative view of the global greenness of the reaction can then be obtained by looking at the star and appreciating its area: the larger the area, the greener is the reaction».

It may be premature to talk about criteria of greenness while the very existence of laboratory classes is a problem in GC programs that focus not on general chemical disciplines but on GC itself.

The problem of GC-curriculum content was in detail described by E. Jarvis in her research letter «Green chemistry in United States science policy». She noted that general and organic chemistry courses are often «fairly narrowly defined in scope of creative content» and they often assign a modest role to GC by attaching it to elective courses. Therefore, not all the students acquire relevant knowledge in the field of this discipline.

Special attention has to be paid to the lack financial investment to GC innovations. It happens due to the fact that GC importance is often underestimated (the results of these innovations are not seen right away, but in long-term perspective the costs fully pay off and insure stable income). One of the main ways to solve the problem is to raise awareness among business persons and policymakers in order to foster the fastest law adoption and to attract investments. It can be reached via drawing up legislation, holding hearings or interacting with executive agencies and highlighting the role that lobbyists can serve to set the stage for suggesting a GC student project in a lecture or lab course. According to the author, namely the students have a good potential as this «lobbying force». This idea can be applied to solve the issue of GC specific labs absence in the curricula [19, p. 161].

Table 4

GC programs with laboratory classes at the universities in the world

GC programs are present	GC programs are absent or not mentioned	Labotary classes are not connected with GC directly
• Jointly hosted program of the University of Aveiro, the NOVA University Lisbon, the University of Porto • University of Nottingham • University of York • George Washington University • Washington College • University of Michigan – Flint • Center for Green Chemistry of the University of Massachusetts Boston • ITMO University (*chemistry of applied materials*) • Leuphana University Lüneburg (*sustainable chemistry*) • University of Wisconsin – Parkside (*green chemistry*) • Yale University (*Center for Green Chemistry and Green Engineering*) • Jointly hosted program of the University of Vienna, the TU Wien, the University of Natural Resources and Life Sciences • Western Norway University of Applied Sciences	• University of Zaragoza • University of Sydney • Lanzhou Institute of Chemical Physics • Shizuoka University • National University of Singapore • Queen's University • McGill University • Lomonosov Moscow State University • Belarusian State University • Hanoi University of Industry • University College Dublin • Colorado School of Mines • University of Sao Paulo • Hendrix College • University of Florida • St. Olaf College • University of Scranton • University of Chemistry and Technology Prague	• Lund University (*biotechnology practicum*) • Lappeenranta – Lahti University of Technology (*technology practicum using cleaner and more energy efficient method*) • Mendeleev University of Chemical Technology • Jagiellonian University • University of Wrocław

A good tool to introduce GC into the laboratory practice is to use the visualisation procedure. Visualisation of chemistry climate change (VC3) approach is described in details in the article [20, p. 1027]. It gives the possibility to apply «inert» knowledge into rich context using case studies and context-based learning methods. Thus, it fosters better understanding of GC practical importance.

Table 4 shows that not all university programs contain such laboratory classes, even though they ensure high-level theoretical training and university based research.

For example, at the Belarusian State University a theoretical course is being taught only. In 2012 it received an international status because of established cooperation with lecturers from Slovakia, Poland, Czechia and Hungary within the framework of the International Visegrad Fund project, but laboratory classes are still being elaborated. One of the problems is the high cost of the equipment used by green chemists for synthesis and it takes time to create well-equipped laboratories. An additional point to emphasise is that Belarusian State University is a leader in Belarus in developing of innovative green technologies [21, p. 1]. For example,

a green process for hydrated cellulose fibers production has been developed. Nowadays in most countries these fibers are produced using viscose technology, which is hazardous for the environment. As an alternative to non-biodegradable synthetic plastic, the Belarusian State University has developed edible films for packaging foodstuffs. At present the joint project of the Belarusian State University and the Institute for Tropical Technology of Vietnam Academy of Science and Technology aimed at the production of nanocomposite films and coatings with biocidal properties based on natural polymers is going. Both these technologies will be the basis for the creation on new methodologically unique laboratory experiments for developing students' research skills. However, if we take into account the university's 4G strategy, it is necessary sharing experiences on GC at enterprises and integrating it into lectures for students at the universities. The program jointly organised by the Vietnam Chemicals Agency (Ministry of Industry and Trade), the United Nations Development Program and Hanoi University of Industry demonstrates the example of such an activity.

We also hope to create the Belarusian National Center for GC Experience Exchange (Belarus Green Chemistry Excellence Center, GCEC-Belarus) at the Belarusian State University, for strengthening the Belarusian State University image in the international arena as a national leader in the field of green technologies. This center will facilitate exchange of best practices between specialists in the field of green innovations in the chemical industry and ensure GC education development. It will result in improving the quality of chemical education and in training highly qualified specialists.

However, GC curriculum should not limit itself only to laboratory classes. It can also include other practice oriented activities, for example, to fulfill various projects in the form of cooperative learning, to consider particular chemical reactions and technologies, to analyse them from the GC standpoint and to suggest their improvement. Students need to design part or all of the procedure in the form of inquiry. Teacher chooses archetypal experiment and then requires students to design the special procedure for it [22, p. 2845]. One can find the descriptions of a case study in GC course design, mini-research projects experiment and others in the article [23, p. 29].

Conclusion

As a result of the comparative analysis of GC programs at the universities around the world, a number of trends in teaching this discipline can be identified.

1. At present, the most common approach is not to focus directly on GC teaching, but on the formula GC + N or GC + SC.

2. Quite often programs contain the term SC in their title sand include the ecological aspects and sustainable development goals that go beyond the scope of GC.

3. As for the programs content, three main approaches to their elaboration can be identified: separative (British), integrative (European) and inclusive (American) which attach different role and place to GC in the programs.

4. GC programs are often accompanied by general chemical disciplines and other subjects that can act as discipline-tools (GC-tools).

5. One of the main problems of GC introduction into the university curriculum is lack of laboratory classes even though the educational institutions ensure high-level theoretical training and high level university-based research. We propose to join the efforts of different countries for promoting GC ideas by introducing mandatory laboratory classes into the GC courses. Taking into account that young generation is the generation of the Internet it will be a sound strategy to use simulators of chemical laboratory based on augmented and virtual reality in addition to traditional practical labs. Augmented and virtual reality chemistry laboratories are a tool for carrying out chemical experiments in a safe, simulated environment. It enables users to observe and study various chemical reactions created by him or her as well as other users. This software provides an ability to run everything from simple chemical experiments for students to complex experiments involving new substances creation with dozens of interconnected stages utilising varying reactants and equipment. Such laboratories allow us to take care of natural resources, to save reagents in the learning process, to reduce the environmental burden and to make chemistry education safe.

References

1. Cathcart C. Green chemistry in the Emerald isle. *Chemistry and Industry*. 1990;21:684–687.

2. Drašar P. Green chemistry – dream or reality (minimum impact chemistry). *Chemicke Listy*. 1991;85(11):1144–1149.

3. Campbell A. Green chemistry. *Chemische Berichte.* 1992;28(7):652.

4. Morgan JM. An earth system science approach to global environmental chemistry education: an overview. *ACS Symposium Series*. 1992;483:457.

5. Anastas PT, Warner JC. *Green chemistry: theory and practice.* New York: Oxford University Press; 1998. 14 p.

6. Erythropel HC, Zimmerman JB, de Winter TM, Petitjean L, Melnikov F, Lam CH, et al. The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 principles. *Green Chemistry*. 2018;20(9):1929–1961. DOI: 10.1039/C8GC00482J.

7. Tarasova NP, Makarova AS, Vavilov SYu, Varlamova SN, Shchukina MYu. Green chemistry and the Russian industry. *Herald of the Russian Academy of Sciences*. 2013;83(6):499–505. DOI: 10.1134/S1019331613060117.

8. Kummerer C. Sustainable chemistry: a future guiding principle. *Angewandte Chemie. International Edition*. 2017;56(52): 16420–16421. DOI: 10.1002/anie.201709949.

9. Dichiarante V, Ravelli D, Albini A. Green chemistry: state of the art through an analysis of the literature. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2010;3(2):105–113. DOI: 10.1080/17518250903583698.

10. Bodlalo LH, Sabbaghan M, Jome SM. A comparative study in green chemistry education curriculum in America and China. *Procedia – Social and Behavioral Sciences*. 2013;90:288–292.

11. Chen M, Jeronen E, Wang A. What lies behind teaching and learning green chemistry to promote sustainability education? A literature review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2012;17(21):7876. DOI: 10.3390/ijerph17217876.

12. Andraos J, Dicks AP. Green chemistry teaching in higher education: a review of effective practices. *Chemistry Education Research and Practice*. 2012;13(2):69–79. DOI: 10.1039/C1RP90065J.

13. Ribeiro BD, Marrucho I, Gonçalves L, Coelho MAZ. Biotechnology and green chemistry. *BioMed Research International*. 2014;2014:590586. DOI: 10.1155/2014/590586.

14. Armstrong LB, Rivas MC, Zhou Z, Irie LM, Kerstiens GA, Robak MT, et al. Developing a green chemistry focused general chemistry laboratory curriculum: what do students understand and value about green chemistry? *Journal of Chemical Education.* 2019;96(11):2410–2419. DOI: 10.1021/acs.jchemed.9b00277.

15. Kolopajlo L. Green chemistry pedagogy. *Physical Sciences Reviews*. 2017;2(2):20160076. DOI: 10.1515/psr-2016-0076.

16. Sheldon RA. The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability. *Green Chemistry*. 2017;19(1):18–43. DOI: 10.1039/C6GC02157C.

17. Tobiszewski M, Marć M, Gałuszka A. Namieśnik J. Green chemistry metrics with special reference to green analytical chemistry. *Molecules*. 2015;20(6):10928–10946. DOI: 10.3390/molecules200610928.

18. Roschangar F, Sheldon RA, Senanayake CH. Overcoming barriers to green chemistry in the pharmaceutical industry – the Green Aspiration Level™ concept. *Green Chemistry*. 2015;17(2):752–768. DOI: 10.1039/C4GC01563K.

19. Jarvis E. Green chemistry in United States science policy. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2019;12(2):161–167. DOI: 10.1080/17518253.2019.1609599.

20. Mahaffy PG, Holme TA, Martin-Visscher L, Martin BE, Versprille A, Kirchhoff M, et al. Beyond inert ideas to teaching general chemistry from rich contexts: visualizing the chemistry of climate change (VC3). *Journal of Chemical Education*. 2017;94(8): 1027–1035. DOI: 10.1021/acs.jchemed.6b01009.

21. Grinshpan D, Savitskaya T, Tsygankova N, Makarevich S, Kimlenka I, Ivashkevich O. Good real world example of wood-based sustainable chemistry. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2017;5:1–13. DOI: 10.1016/j.scp.2016.11.001.

22. Płotka-Wasylka J, Kurowska-Susdorf A, Sajid M, de la Guardia M, Namieśnik J, Tobiszewski M. Green chemistry in higher education: state of the art, challenges, and future trends. *ChemSusChem*. 2018;11(17):2845–2858. DOI: 10.1002/cssc.201801109.

23. Dicks AP, Bastin LD. *Integrating green and sustainable chemistry principles into education*. Elsevier: Oxford; 2019. 255 p.

Received 29.06.2022 / revised 01.08.2022 / accepted 01.08.2022.

Памяти ученого

To the memory of scientist

Геннадий Алексеевич БРАНИЦКИЙ

Gennadii Alekseevich BRANITSKII

8 августа 2022 г. на 84-м году жизни скончался заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор химических наук, профессор Геннадий Алексеевич Браницкий – один из старейших работников БГУ.

Г. А. Браницкий родился 7 ноября 1938 г. в Фергане (Узбекистан). В 1955 г. он поступил на химический факультет БГУ и уже на первом курсе увлекся научной работой. Первые самостоятельно выполненные исследования в области изучения каталитических свойств ультрадисперсного серебра, образующегося в результате фотохимического, радиохимического, термического и трибохимического разложения оксалата серебра, на многие годы определили круг научных интересов Геннадия Алексеевича как ученого. После окончания университета в 1960 г. Г. А. Браницкий поступил в аспирантуру при кафедре неорганической химии БГУ и в 1965 г. защитил кандидатскую диссертацию, которую выполнил под руководством будущего академика, а тогда еще доцента В. В. Свиридова.

В 1967 г. Г. А. Браницкий был назначен заместителем декана химического факультета БГУ, а с 1973 г. возглавлял факультет, успешно совмещая административную деятельность с научной работой на кафедре неорганической химии. Вместе с академиками Ф. Н. Капуцким и В. В. Свиридовым Г. А. Браницкий внес значительный вклад в создание на базе научных подразделений и исследовательских групп химического факультета Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ (НИИ ФХП БГУ), где с 1978 г. являлся заместителем директора по научной работе (вплоть до 1989 г.) и одновременно заведующим лабораторией химии фотографических процессов, а после создания в 1988 г. отдела химии пленочных систем – заведующим лабораторией химии тонких пленок. В 1987 г. Геннадий Алексеевич успешно защитил докторскую диссертацию.

В 1995–2005 гг. Г. А. Браницкий вновь занимал должность декана химического факультета БГУ. В эти годы он многое сделал для совершенствования преподавания химии, разработал авторские курсы «Введение в специальность» и «Избранные главы неорганической химии».

Организационную и педагогическую работу Геннадий Алексеевич гармонично сочетал с активной научно-исследовательской деятельностью.

CC BY NC

Г. А. Браницким с сотрудниками выполнены исследования, позволившие установить неизвестные ранее закономерности формирования изображений в галогенидсеребряных и бессеребряных фотографических системах, в частности обнаружен и исследован эффект фотохимического активирования пленочных систем металл – полупроводник, открывающий возможность селективного химического осаждения металлов из растворов на экспонированных участках фотослоя; детально исследован эффект «растекания» скрытого изображения в тонкопленочных полупроводниковых фотослоях на основе диоксида титана; установлены основные закономерности химического осаждения различных металлов, катализируемого серебряными наночастицами; разработаны принципы целенаправленного регулирования размеров и морфологии коллоидных частиц серебра в галогенидсеребряных фотослоях. Практическим итогом этих исследований явилось создание новых регистрирующих систем для записи оптической информации, нетрадиционного фотографического процесса, позволяющего получать многоцветные (полихромные) изображения на черно-белых галогенидсеребряных фотоматериалах без использования пигментов и красителей, а также новых методов получения металлооксидных катализаторов, в том числе для сенсорных приложений. За научные исследования в области полихромной фотографии Г. А. Браницкому в 1990 г. Американским фотографическим обществом вручена медаль Косара, а в 1998 г. ему присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки Республики Беларусь».

В последние годы (2010–2017), занимая должность главного научного сотрудника лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ и опираясь на многолетний опыт изучения свойств ультрадисперсного серебра, Г. А. Браницкий проводил успешные исследования процессов самоорганизации серебряных нанофаз, образующихся в ходе контактного осаждения серебра, и разрабатывал методы электрохимического синтеза нанодисперсного серебра с высокой патофизиологической активностью для создания новых биоцидных систем.

Г. А. Браницкий – автор около 400 научных работ и более 80 изобретений. Он подготовил 13 кандидатов наук. О многогранности интересов Геннадия Алексеевича свидетельствует тот факт, что им разработан ряд новых направлений в интерьерном дизайне и опубликованы 3 книги по этой проблематике.

Широта кругозора, отзывчивость, природный оптимизм, талант исследователя и организатора снискали Г. А. Браницкому заслуженный авторитет у сотрудников химического факультета БГУ и НИИ ФХП БГУ, а также популярность в студенческой среде.

Светлая память о Геннадии Алексеевиче Браницком – настоящем ученом и педагоге, замечательном человеке – навсегда сохранится в сердцах коллег, учеников и всех, кто его знал.

Олег Иосифович ШАДЫРО

Oleg Iosifovich SHADYRO

23 апреля 2022 г. не стало Олега Иосифовича Шадыро – выдающегося белорусского ученого-химика, основоположника научной школы радиационной и свободнорадикальной химии органических соединений в Республике Беларусь, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета БГУ, заведующего лабораторией химии свободнорадикальных процессов Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ.

О. И. Шадыро родился 31 марта 1948 г. в д. Долгиново Минской области. В 1966 г. он поступил на химический факультет БГУ, который окончил в 1971 г. После окончания университета работал на кафедре радиационной химии и химической технологии (с 1971 г. в должности младшего научного сотрудника, а с 1974 г. в должности старшего научного сотрудника) и одновременно заочно обучался в аспирантуре. В 1975 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Радиационно-химические превращения альдегидов в растворах» (научные руководители – Е. П. Петряев и Е. П. Калязин). В 1988 г. О. И. Шадыро присуждена ученая степень доктора химических наук по специальностям «радиационная химия», «органическая химия» (тема диссертации «Реакции фрагментации свободных радикалов гидроксилсодержащих бифункциональных органических соединений»). В 1991 г. Олег Иосифович создал и возглавил лабораторию химии свободнорадикальных процессов. Основное внимание сотрудников лаборатории было сконцентрировано на исследовании свободнорадикальных реакций фрагментации органических веществ, играющих важную роль при функционировании биосистем, а также на разработке методов поиска фармакологически активных регуляторов свободнорадикальных процессов. С 1994 г. О. И. Шадыро возглавлял кафедру радиационной химии и химико-фармацевтических технологий. В 1994–1995 гг. он исполнял обязанности декана химического факультета БГУ. В этот период на факультете были открыты специальности «химическая экология» и «химия лекарственных соединений», выпускники которых сейчас работают на различных фармацевтических предприятиях и в отраслевых лабораториях не только в Республике Беларусь, но и за ее пределами. В 1997 г. О. И. Шадыро присвоено ученое звание профессора.

Большую часть своей жизни Олег Иосифович посвятил изучению кинетики и механизмов радиационно-индуцированных свободнорадикальных превращений природных соединений и созданию на этой основе новых лекарственных препаратов. Работая в данном направлении, он стал признанным в мире специалистом в области радиационной и свободнорадикальной биоорганической химии. Под руководством О. И. Шадыро были открыты новые реакции фрагментации органических соединений, реализация которых в биообъектах приводит к деструкции физиологически важных веществ и способствует возникновению и развитию многих заболеваний.

Олег Иосифович разрабатывал новый подход к поиску эффективных инновационных противовирусных средств, основанный на использовании природных и синтетических веществ, способных осуществлять регуляцию свободнорадикальных процессов в инфицированных и здоровых клетках таким образом, чтобы обеспечивать наиболее выраженное формирование антивирусного эффекта. Этой задачей возглавляемые им кафедра и лабо-

CC BY NC

ратория занимались совместно с Республиканским научно-практическим центром эпидемиологии и микробиологии, Белорусским государственным медицинским университетом, Международным государственным экологическим институтом имени А. Д. Сахарова БГУ, Институтом физики НАН Беларуси, предприятием «Белмедпрепараты». В результате многолетних комплексных исследований разработаны и внедрены в промышленное производство оригинальный противовирусный препарат «Бутаминофен», эффективный при лечении герпетических заболеваний кожи и слизистых оболочек (патенты Республики Беларусь № 6503 и 6594), и противогерпетический препарат «Актовир», основанный на комбинации двух субстанций с различным механизмом действия (патент Республики Беларусь № 11923); открыт новый класс антивирусных веществ, перспективных для создания на их основе лекарственных препаратов; в опытах на клеточных культурах и лабораторных животных найдены вещества, обладающие выраженной противогерпетической, противогриппозной, антиретровирусной активностью (семь патентов Республики Беларусь); выявлены соединения, которые способны индуцировать окислительный взрыв фагоцитов и могут быть использованы для разработки лекарственных средств иммуностимулирующего действия (патенты Республики Беларусь № 16609 и № 16612).

В возглавляемой О. И. Шадыро лаборатории были созданы эффективные стабилизаторы льняного масла на основе природного сырья, разработаны технологии производства устойчивого к окислению льняного масла и биологически активных добавок на его основе (три патента Республики Беларусь). На базе ООО «Клуб "Фарм-Эко"» (Дрогичин) налажено серийное производство отечественного стабилизированного пищевого льняного масла и шести биологически активных добавок, обладающих эффективными лечебно-профилактическими свойствами.

Результаты научно-исследовательской работы О. И. Шадыро получили высокую оценку за рубежом. В 1992–1993 гг. он являлся приглашенным профессором Базельского университета (Швейцария), в 1995 г. работал в Иллинойсском университете (США), в 1996–2008 гг. выступал как приглашенный лектор на международных симпозиумах и семинарах в Германии, США, Италии, Польше, Японии и других странах. С 2001 г. под руководством О. И. Шадыро выполнялись три проекта Международного научно-технического центра (общий объем финансирования около 1 млн долларов США), основной целью которых было создание новых антивирусных средств.

О. И. Шадыро наладил взаимодействие с крупными научными центрами Европы, США, Канады и Японии, в частности с Лейпцигским университетом (Германия), Немецким онкологическим научным центром в Хайдельберге (Германия), Институтом физической и теоретической химии в Бонне (Германия), Нотр-Дамским университетом (США); Центром имени Гельмгольца (Германия), Национальным медицинским исследовательским центром кардиологии имени академика Е. И. Чазова (Россия), Томским государственным университетом (Россия), Общеевропейским сообществом по липидомике и эпилипидомике.

Олег Иосифович был членом экспертного совета ВАК и Национальной комиссии по радиационной защите Республики Беларусь, научно-технических советов Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и ряда научно-технических программ. О. И. Шадыро – автор более 250 научных работ, в том числе 150 статей в ведущих международных журналах, 4 монографий, а также 32 авторских свидетельств на изобретения и патентов. Под его руководством были защищены 14 кандидатских диссертаций и 2 докторские диссертации.

В 2010 г. О. И. Шадыро присвоено почетное звание «Заслуженный деятель БГУ». В том же году он был награжден премией имени А. Н. Севченко БГУ в области естественных и технических наук за цикл работ «Разработка инновационных антивирусных средств и организация производства противовирусного препарата "Бутаминофен"», в 2011 г. – Почетной грамотой Совета Министров Республики Беларусь за большие достижения в области научных исследований и личный вклад в практическую реализацию их результатов в народном хозяйстве Республики Беларусь, а также Почетной грамотой НАН Беларуси за многолетнюю плодотворную деятельность в области радиационной химии, разработку новых лекарственных средств, подготовку научных кадров высшей квалификации, в 2013 г. – Почетной грамотой Министерства образования Республики Беларусь за многолетнюю научно-педагогическую деятельность, достигнутые успехи в подготовке высококвалифицированных специалистов. В 2014 г. О. И. Шадыро отмечен благодарностью Президента Республики Беларусь за многолетнюю плодотворную научно-педагогическую деятельность и личный вклад в подготовку высококвалифицированных специалистов. В 2021 г. он награжден медалью Франциска Скорины за многолетнюю плодотворную научно-педагогическую деятельность, высокий профессионализм, значительный личный вклад в подготовку высококвалифицированных специалистов, внедрение результатов научных исследований в производство.

О. И. Шадыро дал импульс отечественным исследованиям в области радиационной химии,

радиохимии, липидомики, регулирования свободнорадикальных процессов в биосистемах. Коллеги и ученики ценили Олега Иосифовича за его профессионализм, широчайший кругозор, организаторский талант, энтузиазм, умение создать творческую атмосферу на работе, чувство юмора, доброжелательность, проницательность. Он вдохновлялся не только наукой, но и поэзией, музыкой, спортом. Осталась светлая память об этом замечательном многогранном человеке и ученом.

Коллеги, друзья, ученики

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Шевченко Г. П., Бокшиц Ю. В., Журавков В. А., Шишко Г. В., Ковель Е. А. Синтез и люминесцентные свойства алюминатов стронция, активированных ионами висмута..... 3

Войтехович С. В., Дегтярик М. М., Ляхов А. С., Ивашкевич Л. С., Григорьев Ю. В., Ивашкевич О. А. Синтез и строение новых триподальных лигандов на основе тетразол-5-тиолов 10

Григорьев Е. Ю., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С., Григорьева И. М., Григорьев Ю. В., Ивашкевич О. А. Синтез новых мультитопных тетразолсодержащих лигандов 19

Федотова Ю. А., Гуменник В. Э., Воробьева С. А., Дегтярик М. М., Харченко А. А., Пшевозник Я., Капуста Ч. Фазовый состав и локальное окружение ионов железа в наночастицах оксида железа, легированного гадолинием..... 30

Серебрянская Т. В., Белоусова А. А., Григорьев Ю. В., Войтехович С. В., Ивашкевич Л. С., Ивашкевич О. А. Синтез, структура и свойства комплексов поздних переходных металлов с 2-(тетразол-1-ил)пиридином 38

Перевозников С. С., Маковская Е. В., Цыбульская Л. С., Шендюков В. С. Термозащитная способность электрохимически осажденных никелевых и никель-борных покрытий..... 52

Кузнецов Б. В. Электрохимическое осаждение меди на цинк и его сплавы 64

Апанасевич Н. С., Сокол А. А., Кудлаш А. Н., Лапко К. Н., Сёмуха А. Ю., Ероховец А. М. Термостойкие теплоизолирующие композиционные материалы на основе полых микросфер и твердых фосфатных связующих: разработка и исследование 70

Савицкая Т. А., Леонтьев А. П., Кимленко И. М., Гриншпан Д. Д., Драшар П., Тран Дай Лам, Фам Тхи Лан. Преподавание зеленой химии: взгляд из Беларуси через призму мировых тенденций 83

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

Геннадий Алексеевич Браницкий..... 95

Олег Иосифович Шадыро..... 97

CONTENTS

ORIGINAL PAPERS

Shevchenko G. P., Bokshyts Yu. V., Zhuravkov V. A., Shishko G. V., Kovel E. A. Synthesis and luminescent properties of strontium aluminates activated with bismuth ions 3

Voitekhovich S. V., Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., Ivashkevich L. S., Grigoriev Yu. V., Ivashkevich O. A. Synthesis and structure of novel tripodal ligands based on tetrazol-5-thioles 10

Grigoriev E. Y., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Grigorieva I. M., Grigoriev Y. V., Ivashkevich O. A. Synthesis of new multitope tetrazole-containing ligands 19

Fedotova J. A., Gumiennik U. E., Vorobyova S. A., Degtyarik M. M., Kharchanka A. A., Przewoznik Ja., Kapusta Cz. Phase composition and local environment of iron ions in gadolinium-doped iron oxide nanoparticles 30

Serebryanskaya T. V., Belavusava H. A., Grigoriev Y. V., Voitekhovich S. V., Ivashkevich L. S., Ivashkevich O. A. Synthesis, structure and characterisation of late transition metal complexes with 2-(tetrazol-1-yl)pyridine 38

Perevoznikov S. S., Makovskaya E. V., Tsybulskaya L. S., Shendyukov V. S. Thermal protective ability of electrochemically deposited nickel and nickel – boron coatings 52

Kuznetsov B. V. Electrochemical deposition of copper on zinc and its alloys 64

Apanasevich N. S., Sokal A. A., Kudlash A. N., Lapko K. N., Siomukha A. Yu., Yerakhavets A. M. Thermostable heat-insulating composite materials based on hollow microspheres and solid phosphate binders: development and research 70

Savitskaya T. A., Liavontsyeu A. P., Kimlenka I. M., Grinshpan D. D., Drashar P., Tran Dai Lam, Pham Thi Lan. Green chemistry teaching: Belarusian view through world tendencies 83

TO THE MEMORY OF SCIENTIST

Gennadii Alekseevich Branitskii 95

Oleg Iosifovich Shadyro 97

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

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

Журнал Белорусского государственного университета. Химия. № 2. 2022

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск.
Почтовый адрес: пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск.
Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jchem@bsu.by
URL: https://journals.bsu.by/index.php/chemistry

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

Редакторы *М. А. Подголина, О. А. Семенец*
Технический редактор *Д. Ф. Когут*
Корректор *М. А. Подголина*

Подписано в печать 31.08.2022.
Тираж 100 экз. Заказ 6788.

Издательско-полиграфическое частное унитарное предприятие «Донарит».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/289 от 17.04.2014.
Ул. Октябрьская, 25, 220030, г. Минск, Республика Беларусь.

© БГУ, 2022

Journal of the Belarusian State University. Chemistry. No. 2. 2022

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave., Minsk 220030.
Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave., Minsk 220030.
Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jchem@bsu.by
URL: https://journals.bsu.by/index.php/chemistry

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

Editors *M. A. Podgolina, O. A. Semenets*
Technical editor *D. F. Kogut*
Proofreader *M. A. Podgolina*

Signed print 31.08.2022.
Edition 100 copies. Order number 6788.

Publishing and printing private unitary enterprise «Donarit».
Certificate of state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printed publications No. 1/289 dated 17.04.2014.
25 Kastryčnickaja Str., Minsk 220030, Republic of Belarus.

© BSU, 2022