

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№5

Том 83
май
2017

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- ТАНАНАЙКО О.Ю. Оптичні та амперометричні сенсори на основі плівкових покриттів оксиду силіцію 3
- ШОВКОВА Г.В., ТРУНОВА О.К., ГУДИМА А.О., МІЩЕНКО А.М. Конформаційний аналіз будови аніонів N-(фосфонометил)аміноянтарної кислоти в розчинах 26
- ШТОКВИШ О.О., КОВАЛЬ Л.І., ДЬЯКОНЕНКО В.В., ПЕХНЬО В.І. Структура комплексів кобальту(II) з трет-бутилацетоацетатом 34
- ТИТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., ПОЛУБІНСЬКИЙ В.В., ЧУМАК В.В. Особливості утворення шаруватих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ в системах $A_4B_3O_{12}-A^*B^*O_3$ 38

Фізична хімія

- БІЛОУС А.Г., В'ЮНОВ О.І., КОБИЛЯНСЬКА С.Д., ІЩЕНКО О.О., КУЛІНІЧ А.В. Залежність мікроструктури і властивостей плівок органо-неорганічних перовскітів $CH_3NH_3PbI_3$ від співвідношення CH_3NH_3I і PbI_2 у вихідних розчинах 44
- ДАНИЛОВ М.О., РУСЕЦЬКИЙ І.А., СЛОБОДЯНЮК І.О., ДОВБЕШКО Г.І., ХІЖУН О.Ю., СТРЕЛЬЧУК В.В., КОЛБАСОВ Г.Я. Електрохімічне отримання графенових структур з вуглецевих нанотрубок для кисневих електродів 50
- ЧЕБОТАРЬОВ О.М., СНИГУР Д.В., БЕВЗЮК К.В., ПАЦАЙ І.О. Про можливості кольорометрії та спектрофотометрії в дослідженні протолітичних рівноваг 2,3,7-триоксифлуоронів 63

Содержание

Неорганическая химия

- ТАНАНАЙКО О.Ю. Оптические и амперометрические сенсоры на основе пленочных покрытий оксида кремния 3
- ШОВКОВАЯ А.В., ТРУНОВА Е.К., ГУДИМА А.О., МИЩЕНКО А.М. Конформационный анализ строения анионов N-(фосфонометил)аминоянтарной кислоты в растворах 26
- ШТОКВИШ О.А., КОВАЛЬ Л.И., ДЬЯКОНЕНКО В.В., ПЕХНЬО В.И. Структура комплексов кобальта(II) с трет-бутилацетоацетатом 34
- ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., ПОЛУБІНСЬКИЙ В.В., ЧУМАК В.В. Особенности образования слоистых соединений типа $A_nB_{n-1}O_{3n}$ в системах $A_4B_3O_{12}-A^*B^*O_3$ 38

Физическая химия

- БЕЛОУС А.Г., ВЬЮНОВ О.И., КОБИЛЯНСКАЯ С.Д., ИЩЕНКО А.А., КУЛИНИЧ А.В. Зависимость микроструктуры и свойств пленок органо-неорганических перовскитов $CH_3NH_3PbI_3$ от соотношения CH_3NH_3I и PbI_2 в исходных растворах 44

ДАНИЛОВ М.О., РУСЕЦКИЙ И.А., СЛОБОДЯНЮК И.А., ДОВБЕШКО Г.И., ХИЖУН О.Ю., СТРЕЛЬЧУК В.В., КОЛБАСОВ Г.Я. Электрохимическое получение графеновых структур из углеродных нанотрубок для кислородных электродов	50
ЧЕБОТАРЕВ А.Н., СНИГУР Д.В., БЕВЗЮК Е.В., ПАЦАЙ И.О. О возможностях цветометрии и спектрофотометрии в исследовании протолитических равновесий 2,3,7-триоксифлуоронов	63

Contents

Inorganic Chemistry

TANANAİKO O.Yu. Optical and amperometric sensors based on silica films	3
SHOVKOVA H.V., TRUNOVA E.K., GUDIMA A.O., MISHCHENKO A.M. Conformational analysis of the structure of anions N-(phosphonomethyl)aminosuccinic acid in solution	26
SHTOKVISH O.O., KOVAL L.I., DYAKONENKO V.V., PEKHNYO V.I. Structure of the cobalt(II) complexes with <i>tert</i> -butyl acetoacetate	34
TITOV Y.A., SLOBODYANIK M.S., POLUBINSKII V.V., CHUMAK V.V. The peculiarities of formation of $A_nB_{n-1}O_{3n}$ -type layered compounds in the $A_4B_3O_{12}$ - $A^*B^*O_3$ systems	38

Physical Chemistry

BELOUS A.G., V'YUNOV O.I., KOBLYANSKAYA S.D., ISHCHENKO A.A., KULINICH A.V. Dependence of microstructure and properties of films of organo-inorganic perovskites $CH_3NH_3PbI_3$ on the ratio of CH_3NH_3I and PbI_2 in the initial solutions	44
DANILOV M.O., RUSETSKYI I.A., SLOBODYANYUK I.A., DOVBESHKO G.I., KHYZHUN O.Yu., STRELCHUK V.V., KOLBASOV G.Ya. Electrochemical preparation of graphene structures from carbon nanotubes for oxygen electrodes	50
CHEBOTAREV A.N., SNIGUR D.V., BEVZIUK K.V., PATSAY I.O. The scope of tristimulus colorimetry and spectrophotometry methods in the protolytic equilibria study of 2,3,7-trioxyfluorones	63

УДК 543.4:543.5:543.9

О.Ю.Тананайко

ОПТИЧЕСКИЕ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ
НА ОСНОВЕ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА КРЕМНИЯ

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина
e-mail: nadzhafova@univ.kiev.ua

Рассматриваются особенности применения в аналитической химии пленочных покрытий на основе оксида кремния, полученных золь–гель методом. Основное внимание уделено возможностям использования таких материалов в качестве чувствительных элементов оптических и амперометрических химических и биохимических сенсоров.

Ключевые слова: золь–гель метод, оксид кремния, оптические сенсоры, амперометрические сенсоры, биосенсоры.

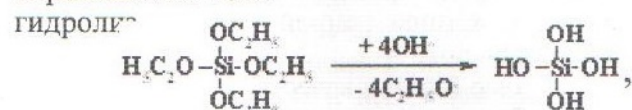
ВВЕДЕНИЕ. Разработка простых и доступных методик определения микро- и макрокомпонентов в объектах вне лаборатории, непосредственно на месте отбора проб, является одним из перспективных направлений развития аналитической химии. В этой связи в последние десятилетия большое внимание уделяется развитию химических и биохимических сенсоров [1]. Перед химиками-аналитиками стоит задача разработки чувствительных элементов сенсоров, а также создания на их основе более сложных сенсорных систем. Перспективны в этом плане пленочные покрытия. Они удобны в работе, их можно наносить на поверхность разнообразных трансдюсеров и модифицировать различными аналитическими реагентами. Важно, чтобы сенсорные покрытия имели механическую и химическую устойчивость, хорошую адгезию как к гидрофильным, так и гидрофобным поверхностям, прочно удерживали на своей поверхности модификатор, характеризовались быстрым массообменом. Существенной характеристикой сенсора является широкий диапазон линейности градуировочного графика, а также низкий предел обнаружения, что достигается и сорбционными свойствами чувствительного сенсорного покрытия.

Одними из перспективных покрытий, от-

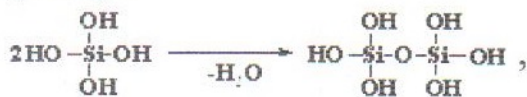
вечающих упомянутым требованиям, являются пленки на основе оксида кремния, полученные методом золь–гель технологии [2]. Варьируя условия синтеза, можно менять толщину, пористость, упорядоченность структуры пленочных покрытий, а также вносить различные органические и неорганические модификаторы в пленку. Кроме того, возможно получение таких пленок по методу темплатного синтеза. Это позволяет исследователю синтезировать пленку с заданными структурой и свойствами, селективную к конкретному аналиту.

На основе золь–гель пленок предложен широкий спектр чувствительных элементов как оптических, так и электрохимических сенсоров для определения целого ряда неорганических и органических веществ.

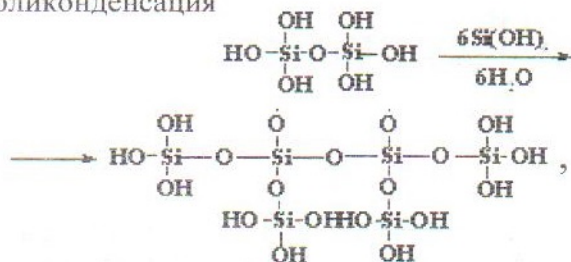
Синтез пленок на основе SiO_2 золь–гель методом. Золь–гель синтез описан во многих монографиях и обзорах [2, 3]. Он включает гидролиз прекурсора (золя кремниевой кислоты, или ее сложных эфиров), образование золя кремниевой кислоты, далее конденсацию и поликонденсацию оксида кремния с образованием геля:



конденсация



поликонденсация



Полученный золь наносят наложку, где он претерпевает гелеобразование, высыхает и превращается в ксерогель (стадия старения геля и высушивания, удаление растворителей). Ксерогели можно получить в различных модификациях — порошки, монолитные стекла, волокна, тонкие пленочные покрытия. Особый теоретический интерес и прикладную значимость в качестве чувствительных элементов различных сенсоров имеют пленочные материалы.

Структурирующие агенты и темплаты.

Важным условием получения стабильной пленки является введение в золь структурирующих добавок. Такими добавками являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые замедляют испарение воды на стадии образования ксерогеля, что предотвращает растрескивание пленок. Кроме того, ПАВ образуют в золе самоорганизованные системы — мицеллы [4, 5], вокруг которых происходит конденсация полимерных цепочек оксида кремния за счет водородных связей, электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Образуется прочный силикатный каркас, что приводит к структурированию пленок на основе SiO_2 . После удаления темплатов ПАВ в сорбентах образуются поры, размер и геометрия которых зависит, соответственно, от природы и концентрации ПАВ. В работе [5] описаны корреляции между природой, длиной алкильного радикала, концентрацией ПАВ и размером / геометрией пор.

Кроме ПАВ, в качестве темплатов используют биомолекулы, антитела, а также сами аналиты. Например, для получения мезостру-

ктурованных оксидов кремния предложено применять концентрированные растворы глюкозы [6]. Структурированные мезопористые материалы имеют существенные преимущества по сравнению с аморфными силикатами, в первую очередь, благодаря большей доступности функциональных групп сорбента для аналита. Однородная структура таких сорбентов облегчает доступ к активным центрам поверхности, по сравнению с заблокированными центрами аморфных сорбентов [7].

Структурирующие темплаты, в частности ПАВ, как правило, удаляют из сорбента перед использованием путем выжигания или вымывания [4, 5]. Это обеспечивает необходимую пористость сорбента. В некоторых случаях ПАВ удалять не целесообразно. Гидрофобную природу включений мицеллярной фазы ПАВ в структуре SiO_2 можно применять для солубилизации и концентрирования гидрофобных органических молекул [8]. Мицеллы ПАВ, капсулированные в полимерной матрице оксида кремния, действуют подобно их водным растворам. Так, для капсулированных в оксиде кремния в присутствии цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) молекул органических протолитов наблюдается сдвиг кажущихся значений констант диссоциации этих реагентов, аналогично их водно-мицеллярным растворам. Подобное явление описано на примере кислотно-основных индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина. Этот эффект был использован для разработки чувствительных элементов оптических сенсоров, содержащих pH-чувствительные реагенты [9].

Модифицирование пленочных покрытий аналитическими реагентами и функциональными группами. Для повышения избирательности чувствительного элемента сенсора пленочные покрытия модифицируют аналитическими реагентами либо органическими функциональными группами. Известны пленки на основе SiO_2 , модифицированные широким спектром органических, неорганических групп и реагентов, включая биомолекулы. Одним из наиболее распространенных способов модифицирования пленок является капсулирование модификатора в полимерной матрице SiO_2 . В

этом случае модификатор вводят в реакционную смесь на стадии золеобразования. Молекулы модификатора захватываются полимерной сеткой оксида кремния и удерживаются в матрице SiO_2 после превращения золя в ксерогель. Это один из первых способов модификации золь–гель материалов [10–12]. Он наиболее перспективен для капсулирования малорастворимых в воде молекул, а также полимеров и биолитандов [13–15]. Следует отметить, что малые по размеру молекулы, например хромофорные органические реагенты, вымываются из оксидной матрицы. Имобилизацию таких веществ лучше осуществлять за счет электростатического взаимодействия модификатора с сорбентом или же их ковалентной прививки к поверхности.

В случае электростатического закрепления в золь SiO_2 предварительно вводят органический полиэлектролит, например, положительно заряженный хлорид полидиметилдиаллиламмония (ПДМДА) или отрицательно заряженные поли(винилсульфокислоту), поли(стиролсульфокислоту), нафийон и др. [16]. Таким образом получают органо-минеральные гибридные пленочные покрытия, имеющие ионообменные свойства и характеризующиеся трехмерной структурой. Низкомолекулярный модификатор связывается с сорбентом за счет электростатического взаимодействия. Присутствие органического полиэлектролита увеличивает вязкость золя и ведет к утолщению пленок. Это улучшает их механическую и химическую стабильность. Полиэлектролиты также усиливают токопроводящие характеристики пленок, что позволяет их использовать в качестве сенсорных покрытий электродов. Однако введение в золь полиэлектролитов приводит к ухудшению структурированности пленок.

Перспективным способом модифицирования пленок SiO_2 является введение в золь органически модифицированных силикатов (ОРМО-СИЛОВ), содержащих химически привитые аналитически активные группы. Полученные таким образом гибридные материалы сочетают преимущества силикатной матрицы и функциональных групп модификаторов [11]. В ОРМО-СИЛАХ функциональные группы прочно удер-

живаются в пленке, в отличие от капсулированных органических реагентов. Недостатком ОРМОСИЛОВ является более сложный синтез и необходимость использования малодоступных кремнийорганических соединений.

Одним из способов повышения избирательности пленочных покрытий является импринтинг (впечатывание) аналита в качестве темплата в пленку SiO_2 . При этом полимерная сетка матрицы-подложки образуется вокруг целевой молекулы темплата. После удаления темплата в материале-хозяине образуется пустота специфической формы, размера, в некоторых случаях имеющая определенные химические свойства. В отличие от трехмерных покрытий, полученных в присутствии структурирующих темплатов, в методе импринтинга активной является только поверхность пленки. Получению и применению в анализе таких материалов посвящен ряд обзоров [17, 18]. Материалы на основе оксида кремния, полученные методом импринтинга, нашли применение во флуоресцентных [17] и электрохимических [19] сенсорах.

Оптические сенсорные системы на основе пленок оксида кремния. Прозрачные в видимом диапазоне волн пленки, синтезированные золь–гель методом, являются перспективными чувствительными элементами оптических сенсоров — оптодов [20]. Наиболее распространены сенсоры, использующие излучение в УФ, видимом, а также ИК-спектральном диапазонах. Химический трансдюсер в таких сенсорах состоит из нанесенного на чувствительную зону оптоволокна или планарного световода, пленочного покрытия оксида кремния с инкапсулированными аналитическими реагентами. Эти приборы дешевы и миниатюрны.

Существует несколько типов пленочных сенсоров в зависимости от области их применения: для определения pH, ионов металлов и неметаллов в растворах, органических соединений и газов. Отдельно следует выделить оптические биосенсоры для анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов, медицинской диагностики, а также для нужд биотехнологии [20]. Наиболее распространенными являются сенсоры для измерения pH, по-

сколькx выбор pH-чувствительных красителей, которые можно поместить в пленку SiO_2 , достаточно широк. Кроме того, протон легко диффундирует скзoxь пористое пленочное покрытие к инкапсулированным красителям. Такие сенсоры характеризуются обратимым и быстрым откликом, стабильностью в работе, невысокой стоимостью [21].

В настоящее время существенно увеличилось количество работ, посвященных получению сенсоров на основе оптических волокон и волноводов, покрытых пленками SiO_2 с инкапсулированными pH-индикаторами. Такой подход дает возможность получать миниатюрные pH-сенсоры, позволяющие контролировать величину pH *in vivo*. Большинство оптических волоконных сенсоров имеют небольшое время отклика, порядка 10–15 с. Вызывает интерес сенсорная система на основе бромфенолового синего, иммобилизованного в присутствии ЦТАБ на поверхности световода [22]. Сенсорный элемент используется для определения pH в диапазоне 3.0–8.0. Сенсор на основе оптического волокна, субмикронный торец которого модифицирован флуоресцеином, предложен для мониторинга pH в биологических средах в диапазоне pH 7.0–11.0 [20].

Световые волокна, модифицированные тонкими пленками, содержащими инкапсулированные кислотно-основные индикаторы, были использованы при получении оптических сенсоров для контроля содержания паров кислот, оснований и кислотных оксидов в воздухе. Для определения паров HCl в воздухе описан оптический сенсор на основе фенолового красного, капсулированного в пленку на основе тетраэтоксисилана и фенилтриэтоксисилана. Диапазон линейности градуировочного графика составляет 0.01–6 М HCl, предел обнаружения — 12 г/м³. Для мониторинга изменения pH атмосферы, а также содержания SO_2 в воздухе предложен сенсор на основе инкапсулированной в пленке 2-[4-диметиламинофенилазо] бензойной кислоты [20]. Точность измерения — 0.05 ед. pH.

Описано несколько сенсоров для мониторинга растворенного аммиака, чувствительным элементом которых был аминифлуорес-

цеин, капсулированный в пленку SiO_2 . Пленка получена полимеризацией ТМОС и дифенилдиметоксисилана; линейность градуировочного графика составляет 1–20 г/м³ [23]. Компактный планарный сенсор для определения аммиака использован при контроле загрязнения объектов окружающей среды [20].

Широкое распространение получили оптические сенсоры для анализа газов. Такие приборы просты в изготовлении, имеют быстрый аналитический отклик и могут работать длительное время без отравления мешающими компонентами. Недавно предложены нанокомпозиты, имеющие в своем составе полупроводниковые материалы — оксиды переходных элементов. Их электрическое сопротивление изменяется при адсорбции газов и протекании каталитических реакций на поверхности. Поскольку электрохимический отклик различных газов зависит от площади поверхности, на которой они сорбируются, большая площадь поверхности мезопористых пленок SiO_2 способствует увеличению аналитического отклика сенсоров. Описаны нанопористые композитные пленки на основе SiO_2 –NiO и SiO_2 – Co_3O_4 , электрохимическое сопротивление которых существенно изменяется после адсорбции CO и H_2 . Изменения обратимы и зависят от природы и концентрации сорбированных газов [24]. Кроме того, после сорбции CO на поверхности нанокомпозитных пленок наблюдалось изменение интенсивности пропускания света в видимом и ближнем ИК-диапазонах, что позволило разработать оптод для определения CO с пределом обнаружения 10 мг/м³.

Оптические сенсоры для определения CO_2 используются в ряде производственных процессов, при контроле загрязнения объектов окружающей среды, а также в тех биохимических процессах, где требования к пределам обнаружения и уровню влаги высоки. Сенсоры на CO_2 основываются на использовании иммобилизованных флуоресцентных или хромоформных pH-индикаторов. Определению мешают другие кислотные или основные оксиды. Описаны чувствительные элементы оптических сенсоров на CO_2 на основе пленок ОРМОСИЛА с иммобилизованным флуо-

ресцентным индикатором пиранином [11, 20]. Большой интерес представляют многослойные пленочные покрытия для определения pH, а также CO_2 и аммиака [25].

Широкое применение в анализе промышленных, биотехнологических объектов и объектов окружающей среды нашли газовые сенсоры на оксиды азота. В литературе описаны сенсоры для определения NO_2 на основе пленок SiO_2 , с инкапсулированным азобензолом [20], которые характеризуются достаточной стабильностью и удовлетворительной воспроизводимостью сигнала. Предложен NO_2 -сенсор на основе инкапсулированного в пленку флуоресцентного красителя акридинового оранжевого. Сенсор характеризовался достаточной чувствительностью (предел обнаружения — на уровне мг/м^3), однако невозможность регенерации ограничивала его использование для экомониторинга. Для дистанционного определения оксида азота в объектах окружающей среды предложен сенсор на основе нанесенной на торец светового волокна SiO_2 -пленки с инкапсулированными сульфаниловой кислотой и 1-нафтиламином [26]. Недостатком такого сенсора была невысокая чувствительность вследствие неоднородности пор пленки.

Одними из наиболее распространенных газовых сенсоров, безусловно, являются кислородные сенсоры. Большинство из них основываются на флуоресцентных методах детектирования, а именно, тушении флуоресценции молекулами кислорода [27]. Описаны миниатюрные сенсоры на основе оптодов, пригодные для определения как газообразного, так и растворенного кислорода. Их чувствительными элементами являлись ОРМОСИЛЫ, полученные гидролизом этил- и метилтриэтоксисилана. Эти пленки прочно удерживали комплексы рутения (II) с 4,7-дифенил 1,10-фенантролином, а также с 2,2'-дипиридилом. Флуоресценция комплексов Ru(II) гасится в присутствии молекулярного кислорода. Время отклика сенсора составляет 5 с, предел обнаружения — 6 мкг/л . Достаточно дешевая волоконная оптика в сочетании с таким чувствительным элементом позволила разработать недорогой портативный сенсор для определения

кислорода в природных объектах, в частности, при анализе атмосферы и природных вод [28]. Полученный компактный сенсор позволяет определять кислород в диапазоне концентраций 0.6–9.2 мг/л (предел обнаружения — 0.46 мг/л). Считается, что применение золь-гель техники при изготовлении такого сенсора позволяет регулировать чувствительность сенсорного элемента к необходимым измеряемым диапазонам за счет варьирования условий полимеризации пленки SiO_2 [20].

Оптические сенсоры для определения ионов металлов и анионов. Пленки на основе оксида кремния находят применение в оптических сенсорах для определения ионов металлов [10, 11, 20]. Некоторые примеры приведены в табл. 1. В основе действия таких сенсоров лежит образование окрашенных продуктов при взаимодействии ионов металлов с органическими реагентами, инкапсулированными в кремнеземной пленке, такими как морин, эриохромцианин, ксиленоловый оранжевый, 8-гидроксихинолин-5-сульфокислота, порфилин, пиридилазорезорцин, ПАР и др. [29, 30]. Мезоструктурированные пленки позволяют определять низкие концентрации ионов металлов, поскольку они действуют одновременно и как сенсорный элемент, и как адсорбент для концентрирования микроэлементов. Разработанные сенсоры используют для анализа различных объектов, например для определения микроколичеств ионов меди в моче [31], цинка в инсулине [20]. Сенсорный элемент на основе оксида кремния и анионообменного полиэлектролита с адсорбированным на поверхности лумогаллином использован для сорбционно-люминесцентного определения алюминия (III) в природной воде и напитках [32]. Предложен сенсор для определения калия на основе инкапсулированного ионофора — бис[4-N-(1-аза-4,7,10,13,16-пентаоксиклооктадецил)-3,5-дигидроксифенил]скуаранина [33]. Сенсор полностью обратим и чувствителен к изменению концентрации калия в диапазоне 10^{-9} – 10^{-6} М, время отклика составляет 2 мин. Кроме сенсоров для определения ионов металлов, разработаны также сенсоры для определения анионов, например, галогенид-ионов (Cl^- , Br^- , I^-),

Таблица 1

Оптические сенсоры для определения ионов металлов на основе пленок SiO_2 , модифицированных органическими реагентами, флуоресцентным (Фл) и спектрофотометрическим (СФ) методами

Аналит	Реагент	Золь-гель прекурсор	Диапазон линейности / ПрО	Время отклика	Метод детектирования	Объект анализа	Литература
Al(III)	Морин	ТМОС	0.4–2.0 мг/л		Фл	Модельный раствор	[29]
Al(III)	Люмогаллион	ТЭОС + ПДМДА	0.1–2.0 / 0.07 мг/л	15 мин	Фл	Напитки	[32]
Bi(III)	Ксиленоловый оранжевый	ТМОС	125–875 / 7.0 мкг/л	40 с / регенерация – 15 с	СФ	Фарм. объекты, проточная система	[20,29]
Cd(II)	ГХСК		< мг/л		СФ	Модельный раствор	[30]
Cu(II)	Эриохром-цианин R	ТМОС	0.1 мг/л		СФ	Модельный раствор	[29]
Cu(II)	ПАР	ТЭОС + АПТЭС	5.0–80 / 3.0 мкг/л	100 с	СФ	Моча, проточная система	[31]
Hg(II)	ТППС	ТМОС	1.4 мкг/л	15 мин	Фл	Определение CN^- или NH_3	[20]
Hg(II)	L	ТМОС + ПММА			СФ	То же	[30]
Pb(II)	Ксиленоловый оранжевый	МТЕС	0.01–10.40 мг/л / 1.0 мкг/л	240 с	СФ	Модельный раствор	[20]
Zn(II)	ПАР	ТЭОС + АПТЭС	5.0–25 / 2.0 мкг/л	100 с / регенерация 120 с	СФ	Инсулин, проточная система	[29]

Примечания. ПрО — предел обнаружения; L — 2-(5-амино-3,4-дициано-2H-пиррол-2-илиден)-1,1,2-трицианозатид; ТЭОС — тетраэтоксисилан; ТМОС — тетраметоксисилан; МТЕС — метилтриэтоксисилан; АПТЭС — аминопропилтриэтоксисилан; ПАР — 4-(2-пиридилазо)резорцин; ГХСК — 8-гидроксифинолин-5-сульфокислота; ПММА — полиметилметакрилат; ПДМДА — полидиметилдиаллиламмоний хлорид.

чувствительным элементом которых является пленка SiO_2 с инкапсулированным флуорофором — N-додецил-6-метоксифинолин иодидом, нанесенная на торец оптоволокна [34]. Сенсор может быть использован для контроля хлорида в физиологических растворах при его содержании на уровне и ниже 100 мМ, время отклика — 1 с, предел обнаружения для бромида и иодида — 7.5 и 0.5 мМ соответственно. В основе действия сенсорного элемента для определения нитрит-ионов использована реакция окисления родамина 6Ж, адсорбированного поверхностью гибридной пленки SiO_2 — поливинилсульфокислота. Сенсорный элемент использован для фотометрического определения нитрит-ионов в подуктах питания. Пре-

дел обнаружения NO_2^- — 0.1 мг/л, диапазон линейности градуировочного графика — 0.25–2.8 мг/л [35].

Оптические сенсоры для определения воды и органических веществ. Золь-гель технология позволяет разрабатывать оптические сенсоры для мониторинга некоторых растворителей, которые перспективны для использования в пищевой промышленности и контроле объектов окружающей среды. Оптические сенсоры для контроля смешивающихся с водой органических растворителей предложены как альтернатива широко используемым методам масс-спектрометрии.

Описано использование сольватохромных красителей (амино-N-метилфталимида и мала-

хитового зеленого), инкапсулированных в мезопористой пленке, для определения этанола в воде [20]. Взаимодействие красителей с этанолом приводит к изменениям флуоресцентных свойств индикаторов. Пленки с малахитовым зеленым стабильны более пяти недель при постоянном использовании. Нижний предел обнаружения составляет 0.6 % об., верхний — 50 % об. этанола в воде, время отклика составляет 2–4 мин. Предложена интегрированная сенсорная система для определения изопропилового спирта в растворах с помощью планарного волновода, покрытого пленкой SiO_2 с капсулированным метиловым красным [36]. Этот сенсор перспективен для *on line* мониторинга, поскольку время его отклика и последующей регенерации не превышает 1 мин. Чувствительность определения равна 0.7 % об., диапазон измеряемых концентраций: 1–99 % об. изопропанола в воде. Стабильность сенсора составляет 6 мес при условии хранения в темноте.

Описан оптический сенсор на основе поверхностного плазмонного резонанса [37]. Тонкую пленку SiO_2 применяли для покрытия серебряных частиц. Чувствительность сенсора проверяли по этанолу и другим жидкостям с различными индексами преломления. Циклодекстрин, содержащий флуоресцентную метку в липофильной полости, был инкапсулирован в пористых покрытиях SiO_2 и использован в качестве чувствительного элемента флуоресцентного сенсора для определения неполярных растворителей [20]. Принцип действия такого сенсора заключается в вытеснении флуоресцентного красителя из полости циклодекстрина парами неполярного растворителя, например циклогексана или толуола. Это приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции пленки. Зависимость между уменьшением люминесценции пленки и концентрации паров растворителя наблюдается в диапазоне 40–100 мг/м³. Сенсор обратимый, определению не мешают такие полярные растворители как ацетон и др. Сенсор может работать непрерывно неделю и храниться до 2 мес. Пленки на основе SiO_2 , модифицированные фенильными группами, были нанесены на поверхность оптоволокна с целью получения высокочувст-

вительных сенсорных элементов для определения паров ароматических углеводородов — бензола, толуола, ксилола [20].

На основе нанесенных на поверхность планарных световодов пленок SiO_2 с инкапсулированным индикатором эритрозином разработан сенсор, чувствительный к парам воды [38]. В присутствии паров или жидкой воды поглощение света красителем усиливалось, что сопровождалось уменьшением интенсивности света, прошедшего через световод. Сенсор использовали для определения концентрации паров воды в потоке инертного газа на уровне мг/м³, время отклика — 1 мин. Предложен сенсор для непрерывного контроля содержания пероксида водорода в растворе, чувствительным элементом которого был краситель мелдола синий, инкапсулированный в пленке оксида кремния [39]. Он отличался хорошей селективностью и обратимостью. Время отклика — 120 с, диапазон определяемых концентраций — 10^{-8} –0.1 М пероксида.

Оптоволоконный сенсор для *in vivo* мониторинга антибиотика адриамицина описан в работе [40]. Чувствительным элементом такого сенсора являлась помещенная на торец оптоволокна пленка SiO_2 с инкорпорированным флуоресцентным красителем 4-(N,N-диоктил)амино-7-нитробенз-2-окса-1,3-диазолом. Флуоресценция красителя гасится в присутствии антибиотика. Такой сенсор позволяет проводить непрерывный мониторинг адриамицина с пределом обнаружения 0.057 мкг/мл. Разработаны сенсорные элементы для определения антибиотиков тетрациклинового ряда на основе гибридных пленок SiO_2 , содержащие поливинил- и полистиролсульфоокислоты и модифицированные солями лантана (III). Сенсорные элементы позволяют регистрировать интенсивность люминесценции лантаноида, сенсибилизированную тетрациклином, что было использовано для определения тетрациклиновых антибиотиков в молоке на уровне и выше ПДК [41]. В присутствии цитрата натрия устраняется мешающее влияние ионов кальция и усиливается люминесценция комплекса благодаря вытеснению молекул воды и образованию смешанолигандного комплекса лантана

с тетрациклином и цитратом на поверхности.

Описан сенсор для определения органических нитросоединений в растворах, действующий на основе затухающих волн в ближнем ИК-диапазоне. Пленки наносили на Zn-Se-волноводы [20]. Сенсоры селективны и стабильны (время жизни одного сенсорного элемента составляет 2 мес), результаты определения характеризуются удовлетворительной воспроизводимостью. Сенсорные покрытия успешно применяли для определения фосфорорганических пестицидов — паратиона, фенитриона, параоксона, а также нитробензола в речной воде на уровне и ниже мг/л.

Для измерения критической концентрации мицеллообразования (ккм) ПАВ разработан волоконный оптический сенсор на основе пористой пленки SiO_2 , нанесенной на внешнюю часть оптоволоконка [42]. На примере додецилбензолсульфоната натрия показано, что при содержании ПАВ на уровне ккм в исследуемом растворе резко увеличивается поглощение света, прошедшего через оптоволоконно. Это связано с интенсивной сорбцией мицелл ПАВ пористой пленкой SiO_2 , что сопровождается увеличением поглощения света поверхностью пленки при 630 нм. Метод позволяет просто, быстро и надежно определить одну из наиболее важных характеристик ПАВ.

Оптические биосенсоры. Высокое сродство силикагеля к биомолекулам и мягкие условия золь-гель синтеза позволяют инкапсулировать в пленку оксида кремния различные биополимеры, например, ферменты, антитела, нуклеиновые кислоты [13, 14, 43]. Чаще всего биомолекулы вводятся в золь в процессе гидролиза алкоксисилана. В результате поликонденсации пористая матрица SiO_2 формируется вокруг молекулы белка, капсулируя его в середине. Такой способ закрепления позволяет изолировать биомолекулы друг от друга и от воздействия внешних факторов, что обеспечивает значительное повышение стабильности капсулированных биомолекул по сравнению с их растворами без потери их биологической активности и каталитических свойств. Указанные особенности способствуют широкому распространению биокомпозитных материалов на основе SiO_2 в оптических и электрохимических

биосенсорах [13, 15, 45].

Следует отметить, что в отличие от порошков капсулирование белков в тонких пленках осуществить сложнее вследствие значительно усиления внутреннего давления и нарушения целостности структуры пленки SiO_2 . Для преодоления этой проблемы необходимо дополнительно вводить в золь SiO_2 органический полимер, который способствует уменьшению плотности структуры и давлению внутри пленки. В таких пленках молекулы белка закреплены прочнее из-за дополнительных гидрофобных и электростатических взаимодействий, они имеют большую конформационную подвижность благодаря меньшей плотности матрицы. В качестве органических полимеров использовали молекулы глицерина, органические полимеры, ПАВ [43, 44].

Композитные пленки SiO_2 с инкапсулированными биомолекулами предложены в качестве чувствительных элементов оптических биосенсоров. На их основе сконструированы разнообразные оптические биосенсоры, а также сенсорные системы [15, 43, 45–47].

Большинство работ по золь-гель биосенсорам посвящено иммобилизации ферментов. В основу ряда систем "узнавания" положены свойства ферментов к высокоселективному аналитическому распознаванию аналита в сложной по составу матрице. Для определения концентрации аналита, кроме ферментативной, используют химические индикаторные реакции, аналитический сигнал которых пропорционален количеству аналита. Наиболее распространенные индикаторные вещества — это продукты ферментативных реакций: пероксид водорода, кислород, аммиак, CO_2 , кофакторы и коферменты реакций ($\text{НАД}^+/\text{НАДН}$; $\text{ФАД}/\text{ФАДН}_2$). В большинстве ферментативных сенсоров регистрируется концентрация именно этих веществ. Кроме того, во многих случаях ферментативная реакция сопровождается изменением кислотности реакционной среды. Использование pH-чувствительных индикаторов позволяет следить за прохождением таких реакций.

Примеры оптических биосенсоров на основе пленок SiO_2 с инкапсулированными ферментами, белками, микроорганизмами приведены в табл. 2.

Таблица 2

Оптические биосенсоры на основе пленок SiO_2 , содержащих инкапсулированные биомолекулы

Инкапсулированная биомолекула (организм) + медиатор	Аналит	Золь-гель-прекурсор	Диапазон линейности / ПрО	Время отклика	Метод детектирования	Литература
Ацетилхолинэстераза – ФИТЦ-декстран	Параоксон	ТМОС	152 мкг/л	30 мин	Фл	[51]
<i>Bacillus subtilis</i> – $\text{Ru}(\text{dpp})_3^{2+}$	БПК	ТМОС + ПВА + ПВП	0–25 мг/л	20 мин	Фл	[20]
Холестерол оксидаза – пероксидаза	Холестерол	ТЭОС	2–10 мМ	10–100 мин	СФ	[52]
Холинэстераза – бромкрезоловый пурпурный	Карбарил Дихлофос	ТЭОС + ФТМОС	0.11–0.8 мг/л / 108 мкг/л	12 мин	СФ	[20]
Цитохром С	NO	ТМОС	1–25 / 1 мг/л	6 мин	СФ	[43]
Цитохром С – нитрит редуктаза	NO_2^-	ТМОС	3.4–57 / 3.4 мкг/л	5 мин	СФ	[46]
<i>Escherichia coli</i> (рекомбинант)	ДДТ, малатион	ТМОС		>1 ч	СФ	[53]
Глюкозооксидаза	*Глюкоза	ТЭОС	5–35 / 0.2 мМ	30 с	СФ	[48]
Глюкозооксидаза – флуоресцеин	Глюкоза	ТМОС	0.55–55 мМ		Фл	[15, 20]
Глюкозооксидаза – $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	Глюкоза	ТМОС + ФТМОС + МТМОС	0.1–15 мМ	50–150 с	Фл	[49]
Глюкозооксидаза – ДФО	Глюкоза	ТЭОС + ТЭОС + АПТЭС	0.1–15 мМ	40 с	Фл	[45]
Глутатион трансфераза + БЗ	S Атразин	ТЭОС + ФТМОС	2.25–125 / 0.84 мкМ	200 с	СФ	[20]
Гемоглобин	NO , CO	ТМОС			СФ	[45]
Пероксидаза хрена	H_2O_2	ТЭОС	0.008–2 мМ	30 с	ХЛ	[47]
Лактатдегидрогеназа – НАДН	L-Лактат	ТМОС	0,1–1,0 мМ	1 мин	Фл	[50]
Лактатдегидрогеназа – NAD^+	Пируват	ТЭОС	0–1.5 мМ / 50 мкМ	1 мин	СФ	[20]
Нитрат редуктаза	NO_3^-	ТМОС	0–1.5 / 0.125 мкМ		СФ	[45]
Уреаза	Мочевина	ТЭОС	0.05 мМ	10 с	СФ	[20]

Примечания: БПК — биологическое потребление кислорода; ПВА — поливинилацетат; ПВП — поливинилпиридин; ФИТЦ — флуоресцеин изотиоцианат; NAD^+ , НАДН — никотинамиддениндинуклеотид (окисленная и восстановленная формы соответственно); ФТМОС — фенилтриметоксисилан; ДФО — 4-[p-NN-диметиламинобензилиден]-2-фенилоксазол-5-он; БЗ — бромкрезоловый зеленый; bpy — 2,2'-дипиридил; ХЛ — хемилюминесценция.

Наибольшее количество биосенсоров разработано для определения глюкозы. Их чувствительным элементом является пленка SiO_2 с инкапсулированным ферментом глюкозооксидазой (ГО), который катализирует окисление глюкозы кислородом воздуха с образовани-

ем глюконолактона и пероксида водорода. Этот фермент сохраняет свою конформацию и каталитическую активность в силикатной матрице [48, 49]. В работе [49] показано, что наилучшая конфигурация чувствительного элемента оптического сенсора к глюкозе имеет

тип "сэндвича" ($\text{SiO}_2\text{—ГО—SiO}_2$). Аналит в таком случае диффундирует сквозь внешнюю золь-гель мембрану сенсора к инкапсулированному ферменту. Время отклика сенсора не превышает 30 с.

В качестве чувствительных элементов оптических сенсоров для определения органических субстратов в литературе описаны и другие ферменты, иммобилизованные в золь-гель пленках. Например, предложены сенсоры для молочной и пировиноградной кислот, чувствительным элементом которых является пленка SiO_2 с инкапсулированным ферментом лактат дегидрогеназой [50]. Аналитическим сигналом служит изменение оптической плотности или флуоресценции раствора при изменении концентрации восстановленной формы кофермента НАДН, который участвует в ферментативной реакции. Авторы отмечают небольшое время жизни сенсора вследствие вымывания фермента из пленки SiO_2 .

Заслуживают внимания оптические биосенсоры для определения ингибиторов ферментов ацетилхолинэстеразы и холинэстеразы [20, 51]. Такие сенсоры предложены для скрининга фосфорорганических пестицидов и карбаматов. Оптоволокно, содержащее на поверхности пленку SiO_2 с капсулированной холинэстеразой и рН-чувствительным флуоресцентным красителем флуоресцеином, связанным с декстраном, было интегрировано в проточную систему и использовано для непрерывного мониторинга пестицидов [20]. Описан портативный оптический биосенсор для определения карбарила и дихлофоса в природной воде на месте отбора пробы. Чувствительный элемент такого сенсора состоит из трех слоев: фермент холинэстераза иммобилизован на внешнем слое гидрофильной поливинилиденфторидной мембраны, которая нанесена на SiO_2 -пленку, содержащую рН-чувствительный индикатор бромкрезоловый пурпурный. Пленка, в свою очередь, нанесена на внутренний стеклянный диск. Используемый сенсорный элемент может быть легко заменен на новый.

Получены сенсорные элементы на основе двух ферментов: холестерин оксидазы и перок-

сидазы хрена, закрепленных в пленке SiO_2 [52]. Наилучший способ закрепления ферментов, как указывалось и в предыдущих работах — сэндвич-структура: $\text{SiO}_2\text{—ферменты—SiO}_2$. Сенсор был использован для спектрофотометрического определения холестерина. Пероксид водорода, образующийся в результате ферментативного окисления холестерина, детектировали фотометрически по реакции образования хинониминового красителя. Последний был продуктом взаимодействия 4-аминоантипирина, фенола и пероксида водорода. Катализатор реакции — пероксидаза хрена. Сенсор характеризовался быстрым временем отклика, хорошей воспроизводимостью и длительным временем жизни (до 12 нед).

Распространенный путь получения биосенсоров — использование целых клеток вместо очищенных ферментов. Такой подход успешно реализован при разработке оптических сенсоров для определения биохимического потребления кислорода (БПК). Например, предложен люминесцентный сенсор для определения БПК природных вод, чувствительным элементом которого была пленка на основе SiO_2 , модифицированная чувствительным к кислороду три(4,7-дифенил-1,10-фенантролином)рутения (II) и тремя видами морских микроорганизмов [20]. Инкапсулированные микроорганизмы сохраняют свою активность в течение 1 года при условии хранения при температуре $+4^\circ\text{C}$. Сенсор можно повторно использовать после регенерации. Описано инкапсулирование в пленке SiO_2 биолюминесцентных бактерий *Escherichia coli*, чувствительных к органическим пероксидным соединениям [53]. Эти пленки отличались стабильностью в течение 8 мес, воспроизводимостью аналитического сигнала, высокой чувствительностью к аналиту и широким диапазоном отклика в присутствии различных классов органических пероксидных соединений.

Таким образом, пленки на основе оксида кремния, полученные методом золь-гель синтеза, являются перспективными матрицами для модификации различными классами органических реагентов, а также биомолекулами с целью создания на их основе чувстви-

тельных элементов оптических сенсоров.

Электрохимические сенсоры на основе электродов, модифицированных пленками оксида кремния. Пленки SiO_2 находят широкое применение в электрохимии в качестве модификаторов электродов. Поскольку чистый оксид кремния не проводит ток, используют гибридные пленки, содержащие, кроме SiO_2 , органические или неорганические электропроводящие вещества [7, 54]. Открытая структура таких материалов обеспечивает быстрый доступ аналита к функциональным группам на границе фаз электрод/раствор, что позволяет достичь высокой чувствительности электрохимического отклика, поскольку большинство процессов переноса электронов являются диффузионно зависимыми. Выбор соответствующих аналитических реагентов или функциональных групп, капсулированных в пленках SiO_2 , обеспечивает селективное выделение и концентрирование целевого аналита из сложных по составу смесей на поверхности модифицированных электродов. Введение в пленку SiO_2 медиаторов переноса электронов позволяет значительно повысить чувствительность, а также избирательность определения [14]. Несложный процесс модифицирования открывает широкие перспективы получения чувствительных элементов электрохимических, в частности амперометрических, сенсоров на основе золь-гель модифицированных электродов. Модифицированные подобным образом электроды не требуют использования ртути. Электроды, модифицированные гибридными пленками на основе SiO_2 и органических соединений, в том числе биомолекул, относятся к области интегрированных электрохимических систем, известных как химически модифицированные электроды, ассортимент которых за последнее время значительно расширился [7, 55, 56].

Одним из перспективных направлений использования электродов, модифицированных пленками SiO_2 , является разработка чувствительных элементов газовых сенсоров. Их аналитическим сигналом является сила тока, изменяющаяся в результате реакций окисления–восстановления, адсорбированных поверхностью модифицированных электродов, газов.

Для улучшения процесса переноса электронов между молекулами адсорбированного аналита и поверхностью электрода в пленку оксида кремния вводят органические полиэлектролиты, например, нафийон. Увеличение пористости пленок SiO_2 также облегчает процесс переноса электронов. С этой целью золь-гель синтез проводят путем щелочного гидролиза ТЕОС в присутствии катализатора аммиака и структурирующего темплата тритона X-114. Такой подход был применен для получения чувствительных элементов амперометрических сенсоров на основе пленок, нанесенных на платиновые электроды для определения CO , пероксида водорода и монометилгидразина [54] в газовой фазе. Сенсоры характеризовались стабильным и воспроизводимым аналитическим сигналом. Недостатком газовых сенсоров является их низкая селективность. Они перспективны в качестве детекторов в датчиках утечки химических веществ или в хроматографах после предварительного разделения веществ [55]. Избирательность газовых сенсоров на основе золь-гель модифицированных электродов повышается при введении в слой SiO_2 медиаторов электронов.

В работе [57] описаны амперометрические сенсоры для определения растворенного кислорода на основе электродов, модифицированных подобными пленками. Чувствительным элементом одного из сенсоров был платиновый электрод, модифицированный композитной пленкой SiO_2 , содержащей ZrO_2 и комплекс рутения (III) с ЭДТА. Аналитический сигнал — каталитический ток восстановления кислорода. Сенсор не уступает по чувствительности электроду Кларка и не требует использования защитной мембраны.

Золь-гель модифицированные электроды применяются для определения электрохимически активных металлов. В качестве чувствительных элементов при этом используют мезоструктурированные пленки SiO_2 [7, 54, 55, 58]. Концентрирование аналита происходит за счет его физической адсорбции. Широкое применение нашли пленочные покрытия SiO_2 с закрепленными функциональными группами либо органическими аналитическими ре-

агентами. Например, для определения ионов железа (II) в качестве чувствительных элементов амперометрических сенсоров используют электроды, модифицированные пленками с инкапсулированными 4,7-диметил-1,10-фенантролином [58, 59], для определения никеля (II) — пленки, содержащие диметилглиоксим [60], для детектирования Pb^{2+} — с дифенилтиокарбазоном [61]. Закрепление органического аналитического реагента в силикатной матрице на поверхности электрода позволяет повысить избирательность и чувствительность определения аналита за счет селективного связывания и концентрирования на поверхности.

Особое внимание следует уделить электродам, модифицированным гибридными пленками на основе SiO_2 и органических полиэлектролитов. Такие пленки имеют лучшую проводимость и, следовательно, обеспечивают большую силу тока и чувствительность определения. Кроме того, полиэлектролиты за счет электростатического взаимодействия способствуют концентрированию аналита из раствора и удерживанию на поверхности электродов противоположно заряженных молекул аналитических реагентов. Электроды, модифицированные пленками SiO_2 –полиэлектролит, использовали для определения ионов металлов, а также их заряженных комплексов, например $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Ru(bpy)_3^{2+}$ [7, 62]. Разработана вольт-амперометрическая методика определения микроколичеств $Mo(VI)$ в витаминах с помощью углесталловго электрода, модифицированного пленкой SiO_2 — поливинилсульфокислота (ПВСК) с адсорбированным на поверхности люмогаллионом [63].

В работе [56] описаны электрокаталитические свойства угольно-пастовых электродов, модифицированных частицами SiO_2 , с адсорбированными медиаторами электронов, в частности, фталоцианиновыми комплексами никеля и железа, фенотиазином, порфириновыми комплексами кобальта, мелдойлой синим. Полученные на их основе сенсоры использовали для определения цистеина, гидразина и салицилат-иона. Применение модифицированных электродов как сенсорных элементов позволяет повысить чувствительность, избирате-

льность определения, а также находить электрохимически неактивные вещества.

В качестве медиаторов электронов в последнее время широко используются наночастицы металлов, что позволяет повысить чувствительность определения. Пленки SiO_2 являются перспективной матрицей для закрепления таких частиц на поверхности электродов. Описаны сенсорные элементы для определения нитрит-ионов на основе стеклоуглеродных электродов, модифицированных наноструктурированной пленкой ОРМОСИЛа (SiO_2 с привитыми тиольными группами) с адсорбированными наночастицами серебра [64]. Аналитическим сигналом был каталитический ток восстановления нитрита. Сенсор характеризовался стабильным откликом и высокой селективностью. Стеклоуглеродный электрод, модифицированный мезоструктурированной пленкой SiO_2 , содержащей в порах фосфомолибдат родия (II) и наночастицы золота, применяли в качестве чувствительного элемента проточного амперометрического BrO_3^- -сенсора [65]. Определение бромат-ионов проводили по каталитическому току восстановления. В присутствии наночастиц золота чувствительность определения бромата увеличилась более чем в 2 раза и составила $4 \cdot 10^{-8}$ М. Для нахождения некоторых неорганических соединений, в частности NO_2^- и H_2O_2 , используют их каталитическое восстановление на электродах, модифицированных SiO_2 и 12-моллибдофосфорной кислотой [66].

Перспективным способом создания сенсорного покрытия для определения органических веществ является метод молекулярного импринтинга. Для получения чувствительного покрытия на основе молекулярных отпечатков требуется, чтобы темплат был электроактивным и имел доступ к поверхности электрода. Таким образом определяют, как правило, небольшие по размеру органические молекулы плоской геометрии. В работе [18] в качестве темплата был использован допамин. Модифицированный такой пленкой угольный электрод проявлял лучшую селективность к допамину в растворе в присутствии других органических молекул, например, аскорбиновой

Таблица 3

Примеры амперометрических сенсоров на основе золь-гель модифицированных электродов

Аналит	Модификатор	Электрод	Диапазон концентраций, М	Литература
Ag^+	SiO_2	УПЭ	$\text{PrO} = 10^{-8}$	[55]
Cu^{2+}	АП- SiO_2	УПЭ	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	[55]
Cu^{2+} , Hg^{2+}	MCM-41	УПЭ	$\text{PrO} = 5 \cdot 10^{-8}$	[58]
Fe^{2+}	$\text{SiO}_2 + \text{ПЭГ} + \text{Me}_2\text{phen}$	КУКЭ	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	[58]
Fe^{2+}	$\text{SiO}_2 + \text{phen}$ $\text{SiO}_2 + \text{bpy}$	УПЭ	$9 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-6}$	[59]
Mo(VI)	$\text{SiO}_2 + \text{ПДМДА} + \text{ЛГ}$	УЭ	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} / \text{PrO} = 6.0 \cdot 10^{-6}$	[63]
Fe(CN)_6^{4-}	$\text{SiO}_2 + \text{ПДМДА}$	УЭ	$2.8 \cdot 10^{-7} - 2.8 \cdot 10^{-4}$	[62]
Ni^{2+}	$\text{SiO}_2 + \text{ДМГ}$	УЭ	$2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$	[60]
Pb^{2+}	$\text{SiO}_2 + \text{ДФТ}$	КУКЭ	$1 \cdot 10^{-6} - 1.5 \cdot 10^{-5}$	[61]
Ru(bpy)_3^{2+}	$\text{SiO}_2 + \text{ПВСК}$	УЭ	$2.8 \cdot 10^{-7} - 2.8 \cdot 10^{-4}$	[54]
NO_2^-	$\text{SiO}_2 + \text{PMo}_{12}$	СУЭ	$5 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-2}$	[64, 66]
H_2O_2	$\text{SiO}_2 + \text{PMo}_{12}$	Pt	$2 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-2}$	[66]
Нитрофенолы	$\text{C}_{18}\text{-SiO}_2$	УПЭ	$\text{PrO} = 10^{-8}$	[55]
Фенол	SiO_2	УПЭ	$5 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-4}$	[55]
Углеводы	$\text{SiO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$	КУКЭ	$2 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-4}$	[61]
Кодеин	$\text{SiO}_2 + \text{Ru(bpy)}_3^{2+}$	Pt	$2 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-3}$	[54]
Допамин	SiO_2 импринт.	СУЭ	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$	[18]
Паратион	SiO_2 импринт.	УЭ	$1 \cdot 10^{-4}$	[19]
Аденин	SiO_2 -ПВСК-импринт.	УЭ	$0.05 - 0.57 \cdot 10^{-3} / \text{PrO} = 1.5 \cdot 10^{-5}$	[67]

Примечания: АП- SiO_2 — аминопропил- SiO_2 ; ПЭГ — полиэтиленгликоль; Me_2phen — 4,7-диметил-1,10-фенантролин; phen — 1,10-фенантролин; ДМГ — диметилглиоксим; ДФТ — дифенилтиокарбазон; ЛГ — люмогаллион; ПВСК — поливинил сульфокислота; PMo_{12} — 12-молибдофосфорная кислота; SiO_2 импринт. — материал на основе SiO_2 , полученный по принципу молекулярного импринта; электроды: УПЭ — угольно-пастовый, КУКЭ — керамический углеродный, УЭ — угольный, СУЭ — стеклоуглеродный.

кислоты и других катехоламинов по сравнению с электродом, модифицированным пленкой, полученной без импринтинга. Разработаны амперометрические сенсоры для определения фосфорорганического пестицида паратиона, чувствительным элементом которых были угольные электроды, модифицированные пленочными покрытиями, полученными в присутствии темплата паратиона [19]. Эти сенсоры продемонстрировали лучшую избирательность по отношению к паратиону по сравнению с электродами, модифицированными пленками без темплата. В работе [67] описана методика определения микроколичеств аденина с помощью углесталлового электрода, покры-

того пленкой SiO_2 -поливинил-сульфокислота, полученной в присутствии аденина в качестве темплата. Такие электроды демонстрировали более высокую избирательность по отношению к аденину в присутствии других органических веществ по сравнению с электродами, модифицированными золь-гель пленками без темплата аденина.

Электрохимические сенсоры с использованием сенсорных покрытий, полученных в присутствии молекул аналита, — новое и перспективное направление в создании амперометрических сенсоров на основе золь-гель модифицированных электродов (примеры таких сенсоров приведены в табл. 3).

Амперометрические биосенсоры на основе пленок с инкапсулированными биомолекулами. Широкое применение в амперометрическом анализе находят электроды, которые модифицированы пленками, содержащими биомолекулы, в частности ферменты. Чаще всего молекулы белков смешивают золем SiO_2 перед нанесением на поверхность электродов. Пленку удобно получать методом электрогенерированного катализатора, суть которого в том, что рабочий электрод погружают в золь SiO_2 и прикладывают к нему отрицательный потенциал. Гидроксид-ионы, образующиеся в результате электрохимической реакции восстановления воды в непосредственной близости от поверхности электрода, являются катализаторами синтеза пленки. Наносится она только на проводящую поверхность, не затрагивая другие части сенсора, что открывает пути модифицирования золь-гель пленками токопроводящих материалов сложной геометрии, например, планарных электродов, полученных методом микролитографии и др.

С помощью метода электрогенерированного катализатора в пленки перспективно вносить биологические молекулы, в частности, белки и ферменты. Для ферментов этот подход впервые описан в работе [68], авторами которой получен амперометрический биосенсор для определения глюкозы, где в качестве чувствительного элемента использованы пленки на основе SiO_2 , содержащие хитозан, глюкозооксидазу и золотые наночастицы, нанесенные на золотой электрод с помощью электрогенерированного катализатора. Биосенсор характеризовался быстрым откликом и стабильностью аналитического сигнала. В то же время методика недостаточно чувствительна (предел определения 2.7 мМ), а также имеет узкий линейный диапазон градуировочного графика (2.4–5.0 мМ). В работе [69] показано, что инкапсулированные таким образом молекулы гемоглобина и глюкозооксидазы являются электрохимически активными. На вольт-амперограмме электрода, модифицированного пленкой, которая содержала два белка, капсулированных одновременно в пленку SiO_2 , видны пики окисления-восстановления активных цен-

тров гемоглобина и глюкозооксидазы. Таким образом, метод электрогенерированного катализатора позволяет максимально приблизить белки к поверхности электрода и открывает широкие возможности создания чувствительных элементов безмедиаторных биосенсоров третьего поколения.

Для улучшения аналитических характеристик электродов, модифицированных биокompозитными пленками, в золь SiO_2 перспективно вводить токопроводящие вещества, а также медиаторы переноса электронов. С этой целью в пленки вводят наноразмерные частицы графита, наночастицы металлов, берлинскую лазурь и др. [70, 71], которые играют роль нанопроводников между молекулами инкапсулированного белка и поверхностью электрода, увеличивая количество электроактивных молекул белка.

Электропроводимость пленок SiO_2 с инкапсулированными молекулами белков может быть увеличена введением в пленки полиэлектролитов, в частности, нафтона, поли(этиленоксида)-фосфорвольфраматов, полистиролсульфоокислоты ПССК или полидиметилдиаллил-аммоний хлорида ПДМА [72] и др. Такие биокompозитные материалы более стабильны и пластичны, имеют лучшее сродство к поверхности электродов.

Благодаря тому, что ферментативные реакции характеризуются высокой избирательностью, а вольт-амперометрический метод обеспечивает высокую чувствительность, амперометрические ферментативные биосенсоры на основе пленок SiO_2 находят широкое применение в анализе [14, 15, 43, 45,]. Примеры амперометрических сенсоров на основе биокompозитных пленок SiO_2 приведены в табл. 4. Сенсоры используют как для определения субстратов, так и ингибиторов ферментов (пестицидов, ионов тяжелых металлов, химических отравляющих веществ) в пищевых продуктах, объектах окружающей среды, биологических объектах [74]. Помимо ферментов, для инкапсулирования применяют более доступные гемопroteины, которые в иммобилизованном состоянии проявляют значительную каталитическую активность по отношению к кислоро-

Таблица 4

Примеры амперометрических биосенсоров на основе электродов, модифицированных композитными пленками SiO₂-фермент

Аналит	Фермент	Прекурсор / дополнительные вещества	Диапазон концентраций / ПрО	Литера- тура
H ₂ O ₂	Пероксидаза	ТМОС, ЦТАБ / ферроцен	3.0–55 / 0.6 мкМ	[72]
ТМОС,	То же	ТМОС, хитозан / K ₃ [Fe(CN) ₆]	0.25–3.4 / 0.003 мМ	[72]
	То же	МТЭОС / Os-полимер	0.01–2.7 / 0.005 мМ	[72]
Ацетилхолин	Ацетилхолинэстераза	Ормосил / графит	0.5–20 мМ	[70]
Глюкоза	Глюкозооксидаза	МТЭОС, нафион / ферроцен	0.3–80 мМ	[72]
		или берлинская лазурь	0.05–10 мМ	[73]
Допамин	Тирозиназа	МТЭОС, хитозан / берлинская лазурь	0.05–25 мМ	[68]
	То же	ТЭОС / AuНЧ, Hb	0.01–0.1 / 0.01 мМ	[71]
	То же	Pd-ормосил / ферроцен	0–1 / 0.05 мМ	[72]
Этанол	Алкогольдегидрогеназа	То же	0.04 мМ	[72]
Лактат	Лактатоксидаза	МТЭОС / Os-полимер	0.1–9 / 0.05 мМ	[72]
	То же	Ормосил / графит-Pd	0.25–2.5 мМ	[72]
ФОП	Ацетилхолинэстераза	SiO ₂	0.0025–0.1 мМ	[74]
Фенол	Бутирилхолинэстераза	То же	0.005–0.1 мМ	[74]
	Фенолгидроксилаза	ТМОС	2.5–400 мкМ	[70]
Фруктоза	Тирозиназа	ТЭОС / СПВПП	0.1–100 / 0.04 кМ	[70]
	Тирозиназа	Ормосил / СПВПП	0–0.6 / 0.2 мкМ	[55]
	Пероксидаза хрена	SiO ₂	0.4–20 мкМ	[55]
	Фруктозодегидрогеназа	То же	0.1–0.8 мМ	[56]
Холестерин	Холестеролоксидаза	ТМОС	0.06–3 мМ	[70]
Холин, тиохо- лин	Холестеролоксидаза / пероксидаза	ТЭОС	2–8 мМ	[70]
	Холиноксидаза	Ормосил / графит, медиаторы	0.5–20 мМ	[70]
Сорбитол	Сорбитол дегидрогеназа	AuПЭ	0.015–0.6 / 0.015 мМ	[78]
	То же	УЭ, ТЭОС / УНТ	0.25–1.2 / 0.25 мМ	[79]
Цианид	Пероксидаза хрена	МТЭОС / Os-полимер	0.004–0.04 мМ / 0.5 мкМ	[55]
Римантадин	Hb	ТЭОС, ЦТАБ / Au	0.5–2.0 / 0.3 мг/л	[77]
O ₂	То же	ТЭОС, ЦТАБ / Au	0.6–9.0 / 0.1 мг/л	[77]
H ₂ O ₂	То же	СУЭ / мезопористый кремнезем	0.4–6.0 мкМ / 1.9 нМ	[56]
NO ₂ ⁻	То же	То же	0.2–3.8 / 0.6 мкМ	[56]

Примечания. ЦТАБ — цетилтриметиламмоний бромид; СПВПП — сополимер поливинилового спирта с поливинилпирролидоном; ФОП — фосфорорганические пестициды; AuПЭ — золотой печатный электрод; Hb — гемоглобин; УНТ — углеродные нанотрубки.

ду. Например, в работе [75] предложены электроды, модифицированные гемоглобином (Hb), для определения противовирусных препаратов, которые ингибируют его способность связываться с кислородом.

Особый интерес представляют сенсоры второго поколения с использованием медиаторов электронов, а также безмедиаторные биосенсоры третьего поколения, в которых чувствительными элементами являются наноструктурированные пленки SiO_2 с инкапсулированными наночастицами углеродных материалов, металлов и их оксидов. Они позволяют значительно увеличить соотношение сигнал/шум и повысить таким образом чувствительность определения [76]. Среди наночастиц металлов, которые используют в биосенсорах второго и третьего поколения, следует отметить наночастицы золота, имеющие сродство к молекулам белков. На основе композитных пленок SiO_2 —фермент—наночастицы золота разработаны чувствительные элементы сенсоров для определения кислорода, глюкозы [77], холина [78]. Перспективными являются чувствительные элементы на основе планарных печатных электродов. Они дешевле трехмерных сенсоров, их проще модифицировать и можно использовать при анализе малых объемов пробы (1–2 мкл). Пример такого сенсора для определения холина на основе печатного золотого электрода, модифицированного пленкой с инкапсулированной холин оксидазой, приведен в работе [78]. Кроме наночастиц золота, в амперометрических сенсорах на основе композитных пленок SiO_2 применяются наночастицы платины и углеродные наноматериалы. Наночастицы Pt проявляют каталитическую активность по отношению к пероксиду водорода, продукту многих ферментативных реакций. В то же время пленка SiO_2 несколько экранирует активность частиц, нанесенных на поверхность электрода [79]. Углеродные наноматериалы, в частности нанотрубки, являются катализаторами окисления кофермента НАДН в НАД⁺-зависимых ферментативных реакциях. На основе угольных электродов, модифицированных углеродными нанотрубками и биокомпозитной пленкой SiO_2 —сорбитрол дегид-

рогеназа разработан селективный элемент биосенсора для определения сорбитола, который применили при анализе пищевых продуктов [79].

Перспективы применения пленок на основе SiO_2 в сенсорах. Одним из направлений развития сенсорных элементов на основе оксида кремния является создание наноструктурированных материалов. Толщину и упорядоченность пленочных покрытий SiO_2 можно контролировать на наноуровне. Такие пленки объединяют преимущества упорядоченных монослоев и традиционной полимерной пленки, в частности, обеспечивают быстрый перенос массы и зарядов, а также позволяют создавать интегрированные наноаналитические приборы.

Применение пленочных покрытий на основе SiO_2 не ограничивается лишь оптическими и амперометрическими сенсорами. Важным направлением является использование таких пленок в качестве чувствительных элементов, потенциометрических, пьезоэлектрических, термических, а также сенсоров на основе поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Особо следует отметить большую группу сенсоров на основе полупроводниковых полевых транзисторов (ППТ). Наноструктурированные пленки SiO_2 являются идеальной матрицей для закрепления на поверхности ППТ ионофоров или катализаторов, которые обеспечивают избирательность связывания сенсорного слоя с аналитом и получение стабильного аналитического отклика с высоким соотношением сигнал/шум. Пленки оксида кремния находят широкое применение для модифицирования наночастиц оксидных материалов, например Fe_3O_4 , при получении частиц типа ядро-оболочка, которые перспективно используются в качестве чувствительных элементов магнитных сенсоров.

Кроме белков, в пленках SiO_2 можно закреплять антитела и молекулы ДНК и применять такие покрытия для получения чувствительных элементов иммунных и ДНК-биосенсоров. Особо следует отметить биосенсоры на основе ППР, в которых в качестве чувствительных элементов целесообразно использовать наноструктурированные пленки SiO_2 с закрепленными биомолекулами.

Модифицирование поверхности планарных печатных электродов и оптодов с помощью пленок оксида кремния можно автоматизировать, что позволит наладить массовое производство популярных в последнее время одноразовых сенсорных элементов.

ОПТИЧНІ ТА АМПЕРОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ПЛІВКОВИХ ПОКРИТТІВ ОКСИДУ СИЛІЦІЮ

О.Ю.Тананайко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна
e-mail: nadzhafova@univ.kiev.ua

Розглянуто особливості застосування в аналітичній хімії плівкових покриттів на основі оксиду силіцію, що отримані золь-гель методом. Основну увагу приділено перспективам застосування таких матеріалів як чутливих елементів оптичних та амперометричних хімічних і біохімічних сенсорів.

Ключові слова: золь-гель метод, оксид силіцію, оптичні сенсоры, амперометричні сенсоры, біосенсоры.

OPTICAL AND AMPEROMETRIC SENSORS BASED ON SILICA FILMS

O.Yu. Tananaiko

National Taras Shevchenko University of Kyiv, 64 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
e-mail: nadzhafova@univ.kiev.ua

The review deals with the application in the analytical chemistry of the film coatings based on silica obtained by the sol-gel method. The main attention is paid to the prospects of using of such materials as sensitive elements of optical and amperometric chemical and biochemical sensors.

Key words: sol-gel method, silica, optical sensors, amperometric sensors, biosensors.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. -М.: Техносфера, 2005.
2. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. -San Diego, CA: Acad. Press, 1990.

3. *Hydrogel Sensors and Actuators* / Ed. by G.Gerlach, K.F.Arndt. -London; New York: Springer Heidelberg Dordrecht, 2009.
4. Brinker C.J, Lu Y., Sellinger A., Fan H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy // *Adv. Materials*. -1999. -**11**, № 7. -P. 579-585.
5. Park S.S., Ha Ch.-S. Free-Standing and Oriented Periodic Mesoporous Organosilica Films with Variable Pore Size at the Air-Water Interface // *Chem. Materials*. -2005. -**17**, № 13. -P. 3519-3523.
6. Wei Y., Jim D., Ding T. et al. A Non-surfactant Templating Route to Mesoporous Silica Materials // *Adv. Materials*. -1998. -**10**, № 4. -P. 313-320.
7. Walcarius A., Mandler B., Cox J. A. et al. Exiting New Directions in the Intersection of Functionalized Sol-Gel Materials with Electrochemistry // *J. Materials Science*. -2005. -**40**, № 15. -P. 3663-3689.
8. Denoyel R., Rey E.S. Solubilization in Confined Surfactant Mesophases // *Langmuir*. -1998. -**14**, № 25. -P. 7321-7323.
9. Borello L., Onida B., Barolo C. et al. Accessibility of Dye Molecules Embedded in Surfactant-Silica Hybrid Materials in Both Powder and Film Forms // *Sensors Actuators B: Chem.* -2004. -**100**, № 1-2. -P. 107-111.
10. Lev O., Tsionssky M., Rabinovich L. Organically Modified Sol-Gel Sensors // *Anal. Chem.* -1995. -**67**, № 1. -P. 22A-30A.
11. Collinson M.M. Sol-Gel Strategies for the Preparation of Selective Materials for Chemical Analysis // *Critical Reviews in Anal. Chem.* -1999. -**29**, № 4. -P. 289-311.
12. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Никулин И.В. и др. Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и ксиленоловым оранжевым. Индикаторные трубки для определения меди (II) и железа (III) в растворах // *Журн. аналит. химии*. -2000. -**55**, № 5. -С. 539-545.
13. Avnir D., Braun S., Lev O., Ottolenghi M. Enzymes and Other Proteins Entrapped in Sol-Gel Materials // *Chem. Materials*. -1994. -**6**, № 10. -P. 1605-1614.
14. Wang J. Sol-gel Materials For Electrochemical Biosensors // *Analyt. Chim. Acta*. -1999. -**399**, № 1-2. -P. 21-27.
15. Dave B.C., Dunn B., Valentine J.S., Zink J.I. Sol-gel Encapsulation Methods for Biosensors // *Anal. Chem.* -1994. -**66**, № 22. -P. 1120A-1127A.
16. Моторина А.С., Тананайко О.Ю., Мазьер М.-Р., Тельбиз Г.М. Физико-химические характеристики гибридных пленок на основе мезоструктурного кремнезема, модифицированного цианиновым красителем // *Журн. прикл. химии*. -2010. -**83**, № 5. -С. 745-750.
17. Diaz-Garcia M.E., Lainno R.B. Molecular Imprin-

- ting in Sol-Gel Materials: Recent Developments and Applications // *Microchim. Acta.* -2005. -**149**, № 1-2. -P. 19-36.
18. Makote R., Collinson M.M. Template Recognition in Inorganic-Organic Hybrid Films Prepared by Sol-Gel Process // *Chem. Materials* -1998. -**10**, № 9. -P. 2440-2445.
19. Marx S., Zaltsman A., Turyan I., Mandler D. Parathion Sensor Based on Molecularly Imprinted Sol-Gel Films // *Anal. Chem.* -2004. -**76**, № 1. -P. 120-126.
20. Jeronimo P. C.A., Araujo A.N., Conceicao M., Montenegro B.S.M. Optical Sensors and Biosensors Based on Sol-Gel Films // *Talanta.* -2007. -**72**, № 1. -P. 13-27.
21. Rottman C., Ottolenghi M., Zusman R. et al. Doped Sol-Gel Glasses as pH Sensors // *Materials. Lett.* -1992. -**13**, № 6. -P. 293-403.
22. Mac Craith B.D., McDonagh C.M., O'Keefe G. et al. Sol-gel Coatings for Optical Chemical Sensors and Biosensors // *Sens. Actuators B: Chem.* -1995. -**29**, № 1-3. -P. 51-57.
23. Lobnik A., Wolfbeis O.S. Sol-gel Based Optical Sensor for Dissolved Ammonia // *Ibid.* -1998. -**51**, № 1-3. -P. 203-207.
24. Cantalini C., Post M., Buso D. et al. Gas Sensing Properties of Nanocrystalline NiO and Co₃O₄ in Porous Silica Sol-Gel Films // *Ibid.* -2005. -**108**, № 1. -P. 184-192.
25. Nivens D.A., Schiza M.V., Angel S.M. Multilayer Sol-Gel Membranes for Optical Sensing Applications: Single Layer pH and Dual Layer CO₂ and NH₃ Sensors // *Talanta.* -2002. -**58**, № 3. -P. 543-550.
26. Mechery S.J., Singh J.P. Fiber Optic Based Gas Sensor with Nanoporous Structure for the Selective Detection of NO₂ in Air Samples // *Anal. Chim. Acta.* -2006. -**557**, № 1-2. -P. 123-129.
27. McDonagh C., MacCraith B.D., McEvoy A.K. Tailoring of Sol-Gel Films for Optical Sensing of Oxygen in Gas and Aqueous Phase // *Anal. Chem.* -1998. -**70**, № 1. -P. 45-50.
28. Burke C.S., McGaughey O., Sabattie J. et al. Development of an Integrated Optic Oxygen Sensor Using a Novel, Generic Platform // *Analyst.* -2005. -**130**, № 1. -P. 41-45.
29. Wallington S., Labayen T., Poppe A. et al. Sol-gel Entrapped Materials for Optical Sensing of Solvents and Metal Ions // *Sens. Actuators B: Chem.* -1997. -**38**, № 1-3. -P. 48-52.
30. Reisfeld R., Shamrakov D. Optical Sensor for *in situ* Determination of Heavy Metal Impurities in the Environment // *Sensors Materials.* -1996. -**8**, № 7. -P. 439-443.
31. Jeronimo P.C.A., Araujo A.N., Montenegro M.C.B.S.M. et al. Direct Determination of Copper in Urine Using a Sol-Gel Optical Sensor Coupled to a Multi-commutated Flow System // *Anal. Bioanal. Chem.* -2004. -**380**, № 1. -P. 108-114.
32. Nadzhafova O.Yu., Zaporozhets O. A., Rachinskaya I.V. et al. Silica gel Modified With Lumogallion for Aluminum Determination by Spectroscopic Methods // *Talanta.* -2005. -**67**, № 4. -P. 767-772.
33. Ertekin K., Yenigul B., Akkaya E.U. Potassium Sensing by Using a Newly Synthesized Squaraine Dye in Sol-Gel Matrix // *J. Fluorescence.* -2002. -**12**, № 2. -P. 263-268.
34. Jiwan J.L.H., Soumillion J.P. A Halogen Anion Sensor Based on the Hydrophobic Entrapment of a Fluorescent Probe in Silica Sol-Gel Thin Films // *J. Non-Cryst. Solids.* -1997. -**220**, № 2-3. -P. 316-322.
35. Дроздова М.В. Хіміко-аналітичні властивості композиційних плівок на основі оксиду силіцію, поверхнево-активних речовин та катіоннообмінних поліелектролітів: автореф. дис. канд. хім. наук. -Київ, 2007.
36. Skrdla P.J., Mendes S.B., Armstrong N.R., Saavedra S.S. Planar Integrated Optical Waveguide Sensor for Isopropyl Alcohol in Aqueous Media // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* -2002. -**24**, № 2. -P. 167-173.
37. Hashimoto N., Hashimoto T., Teranishi T. et al. Cycle Performance of Sol-Gel Optical Sensor Based on Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Particles // *Sens. Actuators B: Chem.* -2006. -**113**, № 1. -P. 382-388.
38. Skrdla P.J., Saavedra S.S., Armstrong N.R. et al. Sol-gel-based Planar Waveguide Sensor for Water Vapor // *Anal. Chem.* -1999. -**71**, № 7. -P. 1332-1337.
39. Lobnik A., Cajlakovic M. Sol-gel Based Optical Sensor for Continuous Determination of Dissolved Hydrogen Peroxide // *Sens. Actuators B: Chem.* -2001. -**74**, № 1-3. -P. 194-199.
40. Wen-xu L., Jian C. Sol-gel-based Planar Waveguide Sensor for Water Vapor // *Anal. Chem.* -2003. -**75**, № 6. -P. 1458-1462.
41. Motorina A., Tananaiko O., Kozytska I. et al. Hybrid Silica-Polyelectrolyte Films as Optical Sensing Materials for Tetracycline Antibiotics // *Sens. and Actuators B: Chem.* -2014. -**200**. -P. 198-205.
42. Isobe H., Singh C.D., Katsumata H. et al. Measurements of Critical Micelle Concentration (CMC) Using Optical Fiber Covered With Porous Sol-Gel Cladding // *Appl. Surface Sci.* -2005. -**244**, № 1-4. -P. 199-202.
43. Gill I. Bio-Doped Nanocomposite Polymers: Sol-Gel Bioencapsulates // *Chem. Materials.* -2001. -**13**, № 10. -P. 3404-3421.
44. Nadzhafova O.Yu., Zaitsev V., Drozdova M. et al. Heme Proteins Sequestered In Silica Sol-Gels Using Surfactants Feature Direct Electron Transfer and Peroxidase Activity // *Electrochem. Comm.* -2004. -**6**. -P. 205-209.

45. Gupta R., Chaudhury N.K. Entrapment of Biomolecules in Sol-Gel Matrix for Applications in Biosensors: Problems and Future Prospects // *Biosens. Bioelectron.* -2007. -**22**. -P. 2387-2399.
46. Ferretti S., Lee S.K., MacCraith B.D. et al. Optical Biosensing of Nitrite Ions Using Cytochrome_c Nitrite Reductase Encapsulated in a Sol-Gel Matrix // *Analyst.* -2000. -**125**, № 11. -P. 1993-1999.
47. Wang K.M., Li J., Yang X. et al. Chemiluminescent H₂O₂ Sensor Based on Horseradish Peroxidase Immobilized by Sol-Gel Method // *Sens. Actuators B: Chem.* -2000. -**65**, № 1-3. -P. 239-240.
48. Narang U., Prasad P.N., Bright F.V. et al. // *Anal. Chem.* -1994. -**66**, № 19. -P. 3139-3144.
49. Wolfbeis O.S., Oehme I., Papkovskaya N., Klimant I. Sol-Gel Based Glucose Biosensors Employing Optical Oxygen Transducers, and a Method for Compensating for Variable Oxygen Background // *Biosens. Bioelectron.* -2000. -**15**, № 1-2. -P. 69-76.
50. Li C.L., Lin Y.H., Shih C.L. et al. Sol-Gel Encapsulation of Lactate Dehydrogenase for Optical Sensing of L-lactate // *Ibid.* -2002. -**17**, № 4. -P. 323-330.
51. Doong R.A., Tsai H.C. Immobilization and Characterization of Sol-Gel-Encapsulated Acetylcholinesterase Fiber-Optic Biosensor // *Anal. Chim. Acta.* -2001. -**434**, № 2. -P. 239-246.
52. Kumar A., Malhotra R., Malhotra B.D., Grover S.K. Co-immobilization of Cholesterol Oxidase and Horseradish Peroxidase in a Sol-Gel Film // *Anal. Chim. Acta.* -2000. -**414**, № 1-2. -P. 43-50.
53. Premkumar J.R., Rosen R., Belkin S., Lev O. Sol-Gel Luminescence Biosensors: Encapsulation of Recombinant *E. Coli* Reporters in Thick Silicate Films // *Ibid.* -2002. -**462**, № 1. -P. 11-23.
54. Collinson M.M. // *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* / Ed. H.S.Nalwa. -San Diego, CA.: Academ. Press., 2001. -Vol. 5. -P. 163-194.
55. Walcarius A. // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* / Ed. H.S.Nalwa. -Stevenson Ranch, CA: Amer. Scientific Publ., 2004. -Vol. 2. -P. 857-893.
56. Cox J.A., Cheng L. // *Electroanalytical Methods for Biological Materials* / Ed. A.Rajter-Toth, J.Q.Chambers. -New York: Marcel Dekker Inc., 2000. -P. 417-438.
57. Gushikem Y., Rosatto S.S. Metal oxide thin films grafted on silica gel surfaces: recent advances on the analytical application of these materials // *J. Braz. Chem. Soc.* -2001. -**12**, № 6. -P. 695-705.
58. Ji Z., Guadalupe A.R. Reusable Doped Sol-Gel Graphite Electrodes for Metal Ions Determination // *Electroanalysis.* -1999. -**11**, № 3. -P. 167-174.
59. Стожко Н.Ю., Моросанова Е.И., Колядина Л.И. Электрохимический золь-гель сенсор для определения железа методом инверсионной вольтамперометрии // *Журн. аналит. химии.* -2004. -**59**, № 9. -С. 960-966.
60. Wang J., Pamidi P.V.A., Nascimento V.B., Angnes L. Dimethylglyoxime Doped Sol-Gel Carbon Composite Voltammetric Sensor for Trace Nickel // *Electroanalysis.* -1997. -**9**, № 11. -P. 689-692.
61. Guo Y., Guadalupe A.R. Screen-Printable Surfactant-Induced Sol-Gel Graphite Composites for Electrochemical Sensors // *Sens. Actuators B: Chem.* -1998. -**46**, № 3. -P. 213-219.
62. Petit-Dominguez D., Shen H., Heineman W.R., Seliskar C.J. Electrochemical Behavior of Graphite Electrodes Modified by Spin-Coating with Sol-Gel-Entrapped Ionomers // *Anal. Chem.* -1997. -**69**, № 4. -P. 703-710.
63. Наджафова О.Ю., Рожанчук Т.С., Зайцев В.Н., Шевченко В.В. Вольт-амперометрическое определение Mo(VI) с помощью модифицированного углесталлового электрода // *Укр. хим. журн.* -2008. -**74**, № 1. -С. 59-64.
64. Maduraiveeran G., Manivasakan P., Ramaraj R. Silver Nanoparticles Embedded Three Dimensional Silicate Sol-Gel Matrix Modified Electrode for Nitrite Sensor Application // *Int. J. Nanotechnology.* -2011. -**8**, № 10-12. -P. 925-934.
65. Wiaderek K.M., Cox J.A. Preparation and Electrocatalytic Application of Composites Containing Gold Nanoparticles Protected with Rhodium-Substituted Polyoxometalates // *Electrochim. Acta.* -2011. -**56**, № 10. -P. 3537-3542.
66. Song W., Liu Y., Lu N. et al. Application of the Sol-Gel Technique to Polyoxometalates: Towards a New Chemically Modified Electrode // *Ibid.* -2000. -**45**, № 10. -P. 1639-1644.
67. Rozhanchuk T., Velychko M., Titov M., Tananaiko O. Voltammetric Determination of Purine Bases Using a Carbon Electrode Modified with Hybrid Silica Film // *Electroanalysis.* -2013. -P. 2045-2053.
68. Luo X.L., Xu J.J., Du Y., Chen H.Y. A Glucose Biosensor Based on Chitosan-Glucose Oxidase-Gold Nanoparticles Biocomposite Formed by One-Step Electrodeposition // *Anal. Biochem.* -2004. -**334**, № 2. -P. 284-289.
69. Nadzhafova O., Etienne M., Walcarius A. Direct Electrochemistry of Hemoglobin and Glucose Oxidase in Electrodeposited Sol-Gel Silica Thin Films on Glassy Carbon // *Electrochem. Comm.* -2007. -**9**, № 5. -P. 1189-1195.
70. Pankratov I., Lev O. Sol-Gel Derived Renewable-Surface Biosensors // *J. Electroanal. Chem.* -1995. -**393**, № 1-2. -P. 35-41.
71. Wang J., Pamidi P.V.A. Sol-Gel-Derived Gold Composite Electrode // *Anal. Chem.* -1997. -**69**, № 21. -P. 4490-4494.

72. Niu J., Lee J.Y. Reagentless Mediated Biosensor Based on Polyelectrolyte and Sol-Gel Derived Silica Matrix // *Sens. Actuators B: Chem.* -2002. -**82**, № 2-3. -P. 250-258.
73. Choi H.N., Kim M.A., Lee W.-Y. Amperometric Glucose Biosensor Based on Sol-Gel-Derived Metal Oxide/Nafion Composite Films // *Analyt. Chim. Acta.* -2005. -**537**, № 2. -P. 179-187.
74. Aminea A., Mohammadi H., Bourais I., Palleschi G. Enzyme Inhibition-Based Biosensors for Food Safety and Environmental Monitoring // *Biosens. Bioelectron.* -2006. -**21**, № 8. -P. 1405-1423.
75. Cheng W.X., Jin G.Y., Zhang Y.Z. Direct Electron Transfer of Hemoglobin on PSS/Swnts Film Modified Au Electrode and its Interaction with Ribavirin // *Sens. Actuators B: Chem.* -2006. -**114**, № 1. -P. 40-46.
76. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Применение наночастиц в электрохимическом анализе биологических объектов // *Журн. аналит. химии.* -2007. -**62**, № 9. -С. 903-915.
77. Иминова Ю.В., Тананайко О.Ю., Рожанчук Т.С. и др. Электроды, модифицированные биокомпозитной пленкой на основе оксида кремния и наночастиц золота, для определения глюкозы // Там же. -2015. -**70**, № 10. -С. 1087-1094.
78. Mazurenko I., Tananaiko O., Biloivan O., et al. Amperometric Biosensor for Choline Based on Gold Screen-Printed Electrode Modified with Electrochemically-Deposited Silica Biocomposite // *Electroanalysis.* -2015. -**27**, № 7. -P. 1685-1692.
79. Mazurenko I., Etienne M., Tananaiko O. et al. Electrophoretically Deposited Carbon Nanotubes As a Novel Support for Electrogenenerated Silica-Dehydrogenase Bioelectrodes // *Electrochim. Acta.* -2012. -**83** .-P. 359-366.
6. Wei Y., Jim D., Ding T., Shih W.-H., Cheng Z.D., Fu Q. A Non-Surfactant Templating Route to Mesoporous Silica Materials. *Adv. Materials.* 1998. **3**: 313.
7. Walcarius A., Mandler B., Cox J.A., Collinson M., Lev O. Exiting New Directions in the Intersection of Functionalized Sol-Gel Materials with Electrochemistry. *J. Materials Science.* 2005. **15**: 3663.
8. Denoyel R., Rey E.S. Solubilization in Confined Surfactant Mesophases. *Langmuir.* 1998. **14**: 7323.
9. Borello L., Onida B., Barolo C., Edler K.J., Otero Arean C., Garrone E. Accessibility of Dye Molecules Embedded in Surfactant-Silica Hybrid Materials in Both Powder and Film Forms. *Sensors and Actuators B: Chem.* 2004. **100**: 107.
10. Lev O., Tsionssky M., Rabinovich L. Organically Modified Sol-Gel Sensors. *Anal. Chem.* 1995. **67**: 22A.
11. Collinson M.M. Sol-Gel Strategies for the Preparation of Selective Materials for Chemical Analysis. *Critical Reviews in Analyt. Chem.* 1999. **29**: 289.
12. Morosanov E.I., Velikorodnyi A.A., Nikulin I.V., Paganova E.A., Zolotov Yu.A. Xerogels Modified with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol and Xylenol Orange. Indicator Tubes for Determination of Copper(II) and Iron(III) in Solutions. *J. Analyt. Chem.* 2000. **55**: 486.
13. Avnir D., Braun S., Lev O., Ottolenghi M. Enzymes and Other Proteins Entrapped in Sol-Gel Materials. *Chem. Materials.* 1994. **6**: 1605.
14. Wang J. Sol-Gel Materials for Electrochemical Biosensors. *Analyt. Chim. Acta.* 1999. **399**: 21.
15. Dave B.C., Dunn B., Valentine J.S., Zink J.I. Sol-Gel Encapsulation Methods for Biosensors. *Anal. Chem.* 1994. **66**: 1120.
16. Motorina A.S., Tananaiko O.Yu., Mazieres M.R., Tel'biz G.M. Physico-Chemical Characteristics of Hybrid Films Based on Mesostructural Silica Modified with Cyanine Dye. *Russian J. Appl. Chem.* 2010. **83**: 795.
17. Diaz-Garcia M.E., Lainno R.B. Molecular Imprinting in Sol-Gel Materials: Recent Developments And Applications. *Microchim. Acta.* 2005. **149**: 19.
18. Makote R., Collinson M.M. Template Recognition in Inorganic-Organic Hybrid Films Prepared by Sol-Gel Process. *Chem. Materials.* 1998. **10**: 2440.
19. Marx S., Zaltsman A., Turyan I., Mandler D. Parathion sensor Based on Molecularly Imprinted Sol-Gel Films. *Anal. Chem.* 2004. **76**: 120.
20. Jeronimo P.C.A., Araujo A.N., Conceicao M. Montenegro B.S.M. Optical Sensors and Biosensors Based on Sol-Gel Films. *Talanta.* 2007. **72**: 13.
21. Rottman C., Ottolenghi M., Zusman R., Lev O., Smith M., Cong G., Kagan M.L., Avnir D. Doped Sol-Gel Glasses as pH Sensors. *Material Lett.* 1992. **13**: 293.

REFERENCES

1. Eggins B.R. *Chemical and Biochemical Sensors.* (New York: Wiley, 2002).
2. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing.* (San Diego, CA: Acad. Press, 1990).
3. *Hydrogel Sensors and Actuators.* Ed. by G. Gerlach, K.-F. Arndt. (London; New York: Springer Heidelberg Dordrecht, 2009).
4. Brinker C.J., Lu Y., Sellinger A., Fan H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Materials.* 1999. **11**: 579.
5. Park S.S., Ha Ch.-S. Free-Standing and Oriented Periodic Mesoporous Organosilica Films with Variable Pore Size at the Air-Water Interface. *Chem. Materials.* 2005. **17**: 3519.

22. MacCraith B.D., McDonagh C.M., O'Keefe G., McEvoy A.K., Butler T., Sheridan F.R. Sol-Gel Coatings for Optical Chemical Sensors and Biosensors. *Sens. Actuators B: Chem.* 1995. **29**: 51.
23. Lobnik A., Wolfbeis O.S. Sol-Gel Based Optical Sensor for Dissolved Ammonia. *Sens. Actuators B: Chem.* 1998. **51**: 203.
24. Cantalini C., Post M., Buso D., Guglielmi M., Martucci A. Gas Sensing Properties of Nanocrystalline NiO And Co₃O₄ in Porous Silica Sol-Gel Films. *Sens. Actuators B: Chem.* 2005. **108**: 184.
25. Nivens D.A., Schiza M.V., Angel S.M. Multilayer Sol-Gel Membranes For Optical Sensing Applications: Single Layer pH and Dual Layer CO₂ and NH₃ Sensors. *Talanta*. 2002. **58**: 543.
26. Mechery S.J., Singh J.P. Fiber Optic Based Gas Sensor with Nanoporous Structure for the Selective Detection of NO₂ in Air Samples. *Analyt. Chim. Acta*. 2006. **557**: 123.
27. McDonagh C., MacCraith B.D., McEvoy A.K. Tailoring of Sol-Gel Films for Optical Sensing of Oxygen in Gas and Aqueous Phase. *Anal. Chem.* 1998. **70**: 45.
28. Burke C.S., McGaughey O., Sabattie J., Barry H., McEvoy A.K., McDonagh C., MacCraith B.D. Development of an Integrated Optic Oxygen Sensor Using a Novel, Generic Platform. *Analyst*. 2005. **130**: 41.
29. Wallington S., Labayen T., Poppe A., Sommerdijk N.A., Wright J.D. Sol-Gel Entrapped Materials for Optical Sensing of Solvents and Metal Ions. *Sens. Actuators B: Chem.* 1997. **38**: 48.
30. Reisfeld R., Shamrakov D. Optical Sensor for in Situ Determination of Heavy Metal Impurities in the Environment. *Sensors Mat.* 1996. **8**: 439.
31. Jeronimo P.C.A., Araujo A.N., Montenegro M.C.B.S.M., Pasquini C., Raimundo I.M. Direct Determination of Copper in Urine Using A Sol-Gel Optical Sensor Coupled to a Multicommutated Flow System. *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. **380**: 108.
32. Nadzhafova O.Yu., Zaporozhets O.A., Rachinskaya I.V., Fedorenko L.L., Yusupov N. Silica Gel Modified with Lumogallion for Aluminum Determination by Spectroscopic Methods. *Talanta*. 2005. **67**: 767.
33. Ertekin K., Yenigul B., Akkaya E.U. Potassium Sensing by Using a Newly Synthesized Squaraine Dye in Sol-Gel Matrix. *J. Fluorescence*. 2002. **12**: 263.
34. Jiwan J.L.H., Soumilion J.P. A Halogen Anion Sensor Based on the Hydrophobic Entrapment of a Fluorescent Probe in Silica Sol-Gel Thin Films. *J. Non-Cryst. Solids*. 1997. **220**: 316.
35. Drozdova M.V. Chemical Analytical Properties of Sol-gel Modified Composite Films Based on Silica and Cationic Polyelectrolyte: PhD (Chem.) Thesis (Kyiv, 2007). [in Ukrainian].
36. Skrdla P.J., Mendes S.B., Armstrong N.R., Saavedra S.S. Planar Integrated Optical Waveguide Sensor for Isopropyl Alcohol in Aqueous Media. *Sol-Gel Sci. Technol.* 2002. **24**: 167.
37. Hashimoto N., Hashimoto T., Teranishi T., Nasu H., Kamiya K. Cycle Performance of Sol-Gel Optical Sensor Based on Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Particles. *Sens. Actuators B: Chem.* 2006. **113**: 382.
38. Skrdla P.J., Saavedra S.S., Armstrong N.R., Mendes S.B., Peyghambarian N.B., Peyghambarian N. *Anal. Chem.* 1999. **71**: 1332.
39. Lobnik A., Cajlakovic M. Sol-Gel Based Optical Sensor for Continuous Determination of Dissolved Hydrogen Peroxide. *Sens. Actuators B: Chem.* 2001. **74**: 194.
40. Wen-xu L., Jian C. Continuous Monitoring of Adriamycin in Vivo Using Fiber Optic-Based Fluorescence Chemical Sensor. *Anal. Chem.* 2003. **75**: 1458.
41. Motorina A., Tananaiko O., Kozytska I., Raks V., Badna R., DnazGarcha M.E., Zaitsev V.N. Hybrid Silica-Polyelectrolyte Films as Optical Sensing Materials for Tetracycline Antibiotics. *Sens. Actuators B: Chem.* 2014. **200**: 198.
42. Isobe H., Singh C.D., Katsumata H., Suzuki H., Fujinami T., Ogita M. Measurements of Critical Micelle Concentration (CMC) Using Optical Fiber Covered with Porous Sol-Gel Cladding. *Appl. Surface Sci.* 2005. **244**: 199.
43. Gill I. Bio-Doped Nanocomposite Polymers: Sol-Gel Bioencapsulates. *Chem. Materials*. 2001. **13**: 3404.
44. Nadzhafova O.Yu., Zaitsev V., Drozdova M., Vaze A., Rusling J.F. Heme Proteins Sequestered in Silica Sol-Gels Using Surfactants Feature Direct Electron Transfer and Peroxidase Activity. *Electrochem. Comm.* 2004. **6**: 205.
45. Gupta R., Chaudhury N.K. Entrapment of Biomolecules in Sol-Gel Matrix for Applications in Biosensors: Problems and Future Prospects. *Biosens. Bioelectron.* 2007. **22**: 2387.
46. Ferretti S., Lee S.K., MacCraith B.D., Oliva A.G., Richardson D.J., Russell D.A., Sapsford K.E., Vidal M. Optical Biosensing of Nitrite Ions Using Cytochrome cd₁ Nitrite Reductase Encapsulated in a Sol-Gel Matrix. *Analyst*. 2000. **125**: 1993.
47. Wang K.M., Li J., Yang X., Shen F., Wang X.A. Chemiluminescent H₂O₂ Sensor Based on Horseradish Peroxidase Immobilized by Sol-Gel Method. *Sens. Actuators B: Chem.* 2000. **65**: 239.
48. Narang U., Prasad P.N., Bright F.V., Ramanathan K., Kumar N.D., Malhotra B.D., Kamalasanan M.N., Chandra S. Glucose Biosensor Based on a Sol-Gel-

- Derived Platform. *Anal. Chem.* 1994. **66**: 3139.
49. Wolfbeis O.S., Oehme I., Papkovskaya N., Klimant I. Sol-Gel Based Glucose Biosensors Employing Optical Oxygen Transducers, and a Method for Compensating for Variable Oxygen Background. *Biosens. Bioelectron.* 2000. **15**: 69.
 50. Li C.L., Lin Y.H., Shih C.L., Tsaur J.P., Chau L.K. Sol-Gel Encapsulation of Lactate Dehydrogenase for Optical Sensing of L-lactate. *Biosens. Bioelectron.* 2002. **17**: 323.
 51. Doong R.A., Tsai H.C. Immobilization and Characterization of Sol-Gel-Encapsulated Acetylcholinesterase Fiber-Optic Biosensor. *Anal. Chim. Acta.* 2001. **434**: 239.
 52. Kumar A., Malhotra R., Malhotra B.D., Grover S.K. Co-immobilization of Cholesterol Oxidase and Horseradish Peroxidase in a Sol-Gel Film. *Anal. Chim. Acta.* 2000. **414**: 43.
 53. Premkumar J.R., Rosen R., Belkin S., Lev O. Sol-Gel Luminescence Biosensors: Encapsulation of Recombinant *E. Coli* Reporters in Thick Silicate Films. *Anal. Chim. Acta.* 2002. **462**: 113.
 54. Collinson M.M. in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices.*, Vol. 5, ed. H.S.Nalwa (SanDiego, CA: Academic Press, 2001). 163.
 55. Walcarius A. in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology.* Vol. 2, ed. H.S.Nalwa (Stevenson Ranch, CA: American Scientific Publ., 2004). 857.
 56. Cox J.A., Cheng L. in *Electroanalytical Methods for Biological Materials*, ed. A.Brajter-Toth and J.Q.Chambers (New York, Marcel Dekker Inc., 2002). 417.
 57. Gushikem Y., Rosatto S.S. Metal Oxide Thin Films Grafted on Silica Gel Surfaces: Recent Advances on the Analytical Application of These Materials. *J. Braz. Chem. Soc.* 2001. **12**: 695.
 58. Ji Z., Guadalupe A.R. Reusable Doped Sol-Gel Graphite Electrodes for Metal Ions Determination. *Electroanalysis.* 1999. **11**: 167.
 59. Stozhko N.Yu., Morosanov E.I., Kolyadina L.I. Azarova Zh.M. Electrochemical Sol-Gel Sensor for Determination of Iron by the Method of Inversion Voltammetry. *J. of Analyt. Chem.* 2004. **59**: 865.
 60. Wang J., Pamidi P.V.A., Nascimento V.B. Angnes L. Dimethylglyoxime Doped Sol-Gel Carbon Composite Voltammetric Sensor for Trace Nickel. *Electroanalysis.* 1997. **9**: 689.
 61. Guo Y., Guadalupe A.R. Screen-Printable Surfactant-Induced Sol-Gel Graphite Composites for Electrochemical Sensors. *Sens. Actuators B: Chem.* 1998. **46**: 213.
 62. Petit-Dominguez D., Shen H., Heineman W.R., Seliskar C.J. Electrochemical Behavior of Graphite Electrodes Modified by Spin-Coating with Sol-Gel-Entrapped Ionomers. *Anal. Chem.* 1997. **69**: 703.
 63. Nadzhafova O.Yu., Rozhanchuk T.S., Zaitsev V.M., Shevchenko V.V. The Voltammetric Determination Of Mo(VI) by Means of a Modified Carbometallic Electrode. *Ukr. Chim. Zhurn.* 2008. **74**: 59. [in Russian].
 64. Maduraiveeran G., Manivasakan P., Ramaraj R. Silver Nanoparticles Embedded Three Dimensional Silicate Sol-Gel Matrix Modified Electrode for Nitrite Sensor Application. *Int. J. Nanotechnology.* 2011. **8**: 925.
 65. Wiaderek K.M., Cox J.A. Preparation and Electrocatalytic Application of Composites Containing Gold Nanoparticles Protected with Rhodium-Substituted Polyoxometalates. *Electrochim. Acta.* 2011. **56**: 3537.
 66. Song W., Liu Y., Lu N., Xu H, Sun C. Application of the Sol-Gel Technique to Polyoxometalates: Towards a New Chemically Modified Electrode. *Electrochim. Acta.* 2000. **45**: 1639.
 67. Rozhanchuk T., Velychko M., Titov M., Tananaiko Q. Voltammetric Determination of Purine Bases Using a Carbon Electrode Modified with Hybrid Silica Film. *Electroanalysis.* 2013. 2045.
 68. Luo X. L., Xu J.J., Du Y., Chen H.Y. A Glucose Biosensor Based on Chitosan-Glucose Oxidase-Gold Nanoparticles Biocomposite Formed by One-Step Electrodeposition. *Anal. Biochem.* 2004. **334**: 284.
 69. Nadzhafova O., Etienne M., Walcarius A. Direct Electrochemistry of Hemoglobin and Glucose Oxidase in Electrodeposited Sol-Gel Silica Thin Films on Glassy Carbon. *Electrochem. Comm.* 2007. **9**: 1189.
 70. Pankratov I., Lev O. Sol-Gel Derived Renewable-Surface Biosensors. *J. Electroanal. Chem.* 1995. **393**: 35.
 71. Wang J., Pamidi P.V. A. Sol-Gel-Derived Gold Composite Electrode. *Anal. Chem.* 1997. **69**: 4490.
 72. Niu J., Lee J.Y. Reagentless Mediated Biosensor Based on Polyelectrolyte and Sol-Gel Derived Silica Matrix. *Sens. Actuators B: Chem.* 2002. **82**: 250.
 73. Choi H.N., Kim M.A., Lee W.-Y. Amperometric Glucose Biosensor Based on Sol-Gel-Derived Metal Oxide/Nafion Composite Films. *Analyt. Chim. Acta.* 2005. **537**: 179.
 74. Aminea A., Mohammadi H., Bourais I., Palleschi G. Enzyme Inhibition-Based Biosensors for Food Safety and Environmental Monitoring. *Biosens. Bioelectron.* 2006. **21**: 1405.
 75. Cheng W.X., Jin G.Y., Zhang Y.Z. Direct Electron Transfer of Hemoglobin on PSS/Swnts Film Modified Au Electrode and its Interaction with Ribavirin. *Sens. Actuators B: Chem.* 2006. **114**: 40.
 76. Vertelov G.K., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. Appli-

- cation of Nanoparticles in Electrochemical Analysis of Biological Objects. *J. Analyt. Chem.* 2007. **62**: 813.
77. Iminova Yu.V., Tananaiko O.Yu., Rozhanchuk T.S., Gruzina T.G., Reznichenko L.S., Malysheva M.L., Ul'berg Z.R. Electrodes Modified with a Biocomposite Film Based on Silicon Oxide and Gold Nanoparticles for Determination of Glucose. *J. Analyt. Chem.* 2015. **70**: 1247.
78. Mazurenko I., Tananaiko O., Biloivan O., Zhybak M., Pelyak I., Zaitsev V., Etienne M., Walcarius A. Amperometric Biosensor for Choline Based on Gold Screen-Printed Electrode Modified with Electrochemically-Deposited Silica Biocomposite. *Electroanalysis*. 2015. **27**: 1685.
79. Mazurenko I., Etienne M., Tananaiko O., Zaitsev V., Walcarius A. Electrophoretically Deposited Carbon Nanotubes as a Novel Support for Electrogenerated Silica-Dehydrogenase Bioelectrodes. *Electrochim. Acta*. 2012. **83**: 359.

Поступила 26.01.2017

УДК: 547.022 – 541.62/636

Г.В.Шовкова, О.К.Трунова*, А.О.Гудима, А.М.Міщенко

КОНФОРМАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ БУДОВИ АНІОНІВ N-(ФОСФОНОМЕТИЛ)АМІНОЯНТАРНОЇ КИСЛОТИ В РОЗЧИНАХ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03142, Україна

* e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

Проведено конформаційний аналіз будови N-(фосфонометил)аміноянтарної кислоти (H_4PMAS) у розчині в залежності від pH на основі даних (^{31}P , ^{13}C) ЯМР-титрування та квантово-хімічних розрахунків. Показано, що при послідовному відщепленні протонів в H_4PMAS можливе утворення Н-циклів між аміно-, карбоксильними та фосфоновою групами. В залежності від pH розчину запропоновано існування трьох конформерів N-(фосфонометил)аміноянтарної кислоти. Квантово-хімічними розрахунками підтверджено існування внутрішньоміжмолекулярних водневих зв'язків у молекулі H_4PMAS , що узгоджується з даними ЯМР-титрування.

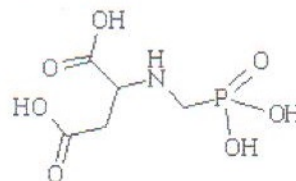
Ключові слова: N-(фосфонометил)аміноянтарна кислота, ЯМР-титрування, конформаційний аналіз, напівемпіричні розрахунки, метод PM7.

ВСТУП. Фізико-хімічні властивості та комплексоутворююча здатність комплексонів, перш за все, залежать від електронодонорних та стеричних характеристик присутніх у молекулі функціональних груп, їх взаємного просторового розташування та можливості утворення водневих зв'язків.

Для амінофосфонових, амінокарбонових та амінокарбоксифосфонових комплексонів наявність у молекулах кватернізованого атома азоту і просторово наближених до нього негативно заряджених кисневих атомів карбоксильних та/або фосфонових груп сприяє утворенню внутрішньоміжмолекулярних водневих зв'язків (ВМВЗ) типу $NH \dots O$, які й визначають загальну конфігурацію молекул. У конформерах таких сполук утворюються 5- та 6-членні Н-цикли, причому NH-група може брати участь у формуванні Н-зв'язків одразу з двома чи трьома атомами кисню кислотних груп. Завдяки цьому існує можливість співіснування в розчині в залежності від pH різних стабільних конформерів, які відрізняються кількістю Н-циклів та їх просторовим розташуванням [1]. Наприклад, при дослідженні кон-

формацій N-(фосфонометил)гліцину встановлено існування низькоенергетичних стабільних конформерів у залежності від pH [2, 3]. В сильнокислому (pH ~ 0) і сильнолужному (pH > 11.5) середовищах утворюються лінійні конформації за рахунок безпосередньої близькості карбоксильної групи до атома азоту. В інтервалі pH 2–9 показано існування зигзагоподібної конформації з утворенням Н-зв'язку між атомами кисню карбоксильної, фосфонові груп та NH-групи гліфосату. При цьому молекула комплексону може легко переходити з однієї конформації в іншу через близькість їх енергій.

Раніше синтезовано новий амінокарбоксифосфоновий комплексон – N-(фосфонометил)аміноянтарну кислоту (H_4PMAS , H_4L), що містить α - і β -карбоксильні та фосфонову групи біля одного основного атома азоту [4]:



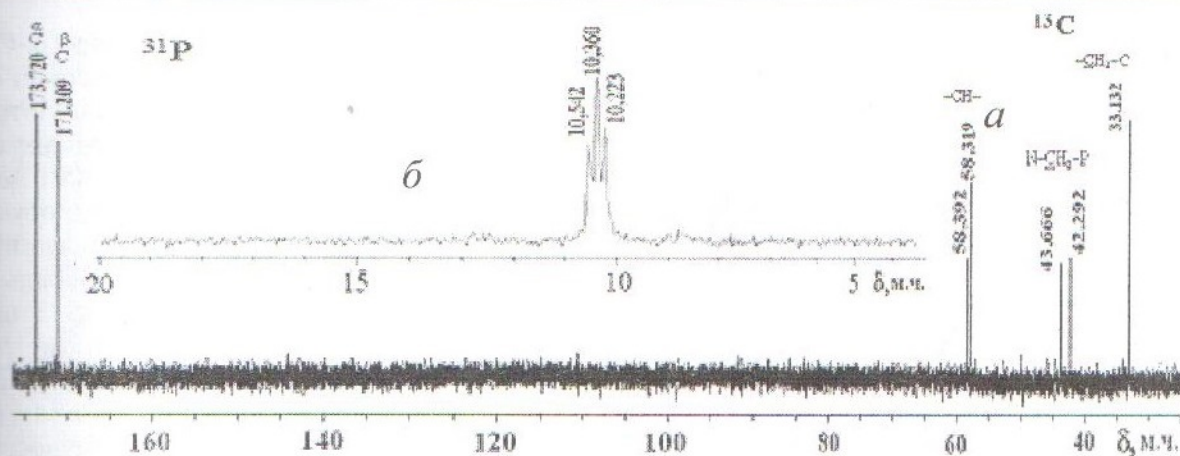


Рис. 1. Спектри ЯМР N-(фосфометил)аміноянтарної кислоти в D_2O : а — ^{13}C ; б — ^{31}P .

Конформаційний аналіз будови N-(фосфометил)аміноянтарної кислоти не проводився. Тому мета даної роботи — встановлення можливих конформаційних перетворень N-(фосфометил)аміноянтарної кислоти у водному розчині в залежності від рН (1–10) на основі аналізу даних ^{13}C , ^{31}P ЯМР-спектроскопії та квантово-хімічних розрахунків.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. N-(фосфометил)аміноянтарна кислота синтезована за методикою [4]. Робочі розчини H_4PMAS готували по точно взятій наважці. рН вимірювали на рН-метрі 150-МА, точність визначення ± 0.05 . Спектри ЯМР записували на спектрометрі Bruker Avance 400 при 20 ± 2 °C. В якості зовнішніх стандартів використовували: для спектрів ^{13}C — тетраметилсилан (TMS), для ^{31}P — 85 % H_3PO_4 . Хімічні зсуви вимірювали в шкалі δ . Експериментальна точність величини хімічного зсуву складала ± 0.001 м.ч.

Квантово-хімічний розрахунок конформаційних ізомерів різнопротонованих форм $PMAS$ виконували напівемпіричним методом PM7 [5] з урахуванням гідратації за моделлю COSMO [6] у програмі MOPAC2012 [7].

Дані ЯМР-спектроскопії для H_4PMAS наведено на рис. 1 і в табл. 1. Спектр ЯМР ^{13}C N-(фосфометил)аміноянтарної кислоти відображає наявність 5 нееквівалентних атомів вуглецю (рис. 1, а). В сильних полях розташовані сигнали аліфатичних атомів вуглецю: синглетний сигнал (~ 33 м.ч.) відповідає ($-CH_2-$)

Таблиця 1

Дані ЯМР спектроскопії N-(фосфометил)аміноянтарної кислоти (розчинник — D_2O)

ЯМР	Сигнал, м.ч.	Характеристика сигналу*	Константи спин-спінової взаємодії, Гц
^{13}C	33.13	s (CH_2COO)	$^1J_{CP} = 137.9$ $^3J_{CP} = 7.3$
	42.98	d (CH_2P)	
	43.66	d (CH)	
	171.21	s (CH_2COO)	$^2J_{HP} = 12.4$
	173.72	s ($CHCOO$)	
^{31}P	10.36	t	

Примітка. s — синглет; d — дублет; t — триплет.

групі аспарагінового фрагменту H_4PMAS , дублетний (40 м.ч.) — фрагменту $N-CH_2-P$. Сигнал метинового атома вуглецю (CH) спостерігається при ~ 59 м.ч. із значно меншою константою щеплення ($^2J_{CP} = 7.3$ Гц). У слабкому полі (171–173 м.ч.) знаходяться два сигнали нерівноцінних карбоксильних груп H_4PMAS , віднесення яких проведено за співставленням відомих величин хімічних зсувів $COOH$ -груп для аспарагінової та етилендіаміндіянтарної кислот [8, 9]: $\beta-COOH$ (171.21 м.ч.), $\alpha-COOH$ (173.72 м.ч.).

Для встановлення можливих конформаційних перетворень N-(фосфометил)аміноянтарної кислоти у розчині проведено дослідження хімічних зсувів ядер ^{13}C та ^{31}P в за-

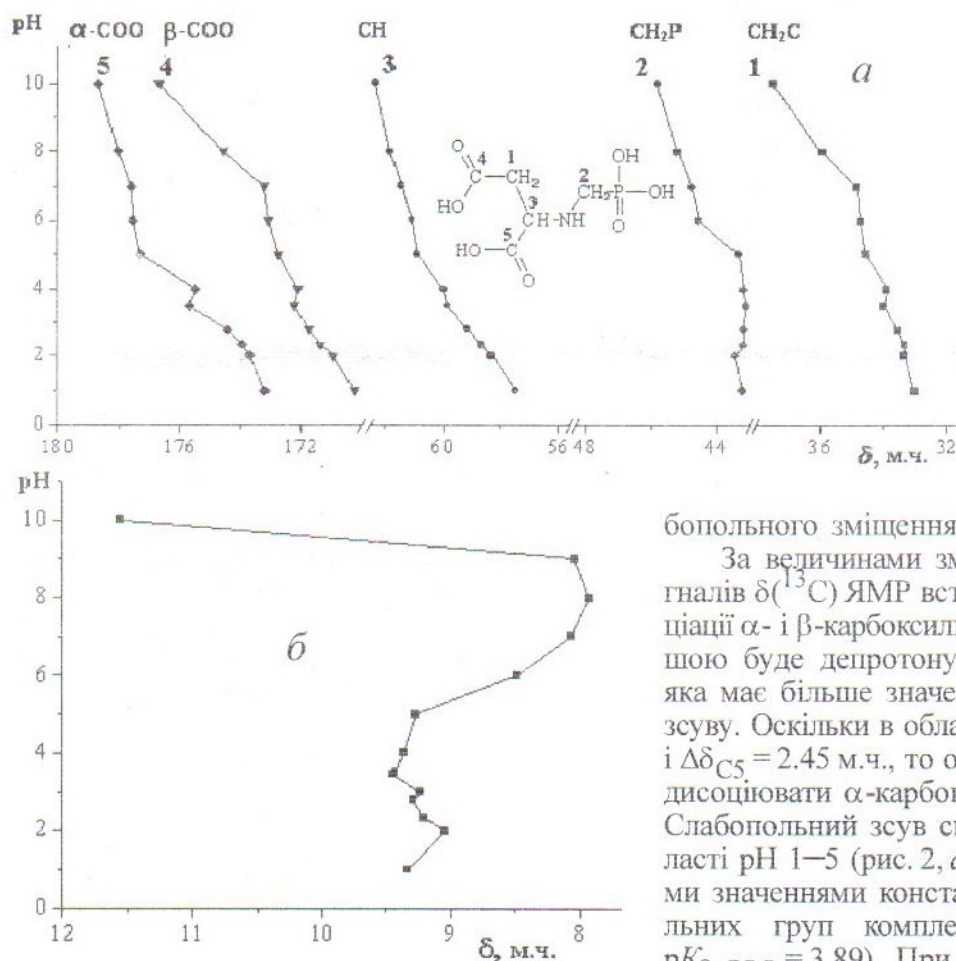


Рис. 2. Залежність сигналів хімічних зсувів (δ) від pH для H₄PMAS у розчині: а — ¹³C ЯМР; б — ³¹P ЯМР.

лежності від pH (1–10) методом спектроскопії ЯМР (рис. 2, а, б). Перегини на кривих δ –pH відповідають областям дисоціації протонів ацидогруп H₄PMAS, які співпадають з даними pH-потенціометричного титрування [4]. При підвищенні pH всі сигнали ¹³C зміщуються в слабе поле внаслідок збільшення електронної густини на атомах C і зменшення її на атомах H і O при поляризації зв'язків C←N і C←O [10]. Тому на кривих ¹³C ЯМР-титрування аспарагінового фрагменту H₄PMAS (рис. 2, а, сигнали 3, 4, 5) відображено передбачуваний ефект дезекранування атомів вуглецю при підвищенні pH, який досягає максимального значення при депротонуванні NH-групи (pH ~10). В області pH 1–3.5 сигнали

атомів вуглецю α-COOH (5) і CH-групи (3) симбатно зміщуються в область слабких полів ($\Delta\delta_{C5} = 2.45$ і $\Delta\delta_{C3} = 2.39$ м.ч.), що обумовлено дисоціацією протону α-карбоксильної групи H₄PMAS. У цьому ж кислотному діапазоні сигнали β-COOH (4) та CH₂-групи (1), які зв'язані безпосередньо, при збільшенні pH також зазнають сла-

бопольного зміщення.

За величинами зміни хімічного зсуву сигналів $\delta(^{13}\text{C})$ ЯМР встановлено порядок дисоціації α- і β-карбоксильних груп H₄PMAS. Першою буде депротонуватися та COOH-група, яка має більше значення зміщення хімічного зсуву. Оскільки в області pH 1–3.5 $\Delta\delta_{C4} = 1.98$ і $\Delta\delta_{C5} = 2.45$ м.ч., то однозначно першою буде дисоціювати α-карбоксильна група H₄PMAS. Слабопольний зсув сигналів 1, 3, 4 і 5 в області pH 1–5 (рис. 2, а) пов'язаний з близькими значеннями констант дисоціації карбоксильних груп комплексону ($pK_{\alpha\text{-COO}} = 2.83$, $pK_{\beta\text{-COO}} = 3.89$). При цьому виникає можливість утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між цими групами за рахунок лабільного протону β-COO-групи.

Положення сигналу 2 (рис. 2, а), який відповідає CH₂-групі амінометилфосфонового фрагменту, в області pH 2–5 залишається майже незмінним. Сигнал ³¹P в цій же області pH (рис. 2, б) зазнає досить незначних сильнопольних зсувів, що може бути пов'язане з екрануванням фосфонові групи за рахунок дисоціації карбоксильних груп комплексону. Більше зміщення $\delta(^{31}\text{P})$ спостерігається при дисоціації α-COOH ($\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 0.29$), ніж β-COOH ($\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 0.12$), що може свідчити про стабільність амінометилфосфонового Н-циклу в молекулі H₄PMAS, який утворився в сильнокислому середовищі (pH) при формуванні цвіттер-іона комплексону.

Таким чином, у кислому середовищі мож-

Таблиця 2

Розраховані довжини l та порядки W водневих зв'язків у Н-циклах різнопротонованих форм PMAS

Н-цикл	$l, \text{\AA}$					W				
	H_4L	H_3L^-	H_2L^{2-}	HL^{3-}	L^{4-}	H_4L	H_3L^-	H_2L^{2-}	HL^{3-}	L^{4-}
Амінофосфоновий	—	2.49	2.74	2.58	2.69	—	0.005	0.001	0.003	0.002
Гліциновий	2.44	2.17	2.12	2.09	2.12	0.003	0.007	0.009	0.010	0.007
β -Аланіновий	2.07	—	1.73	1.70	—	0.009	—	0.044	0.050	—
Янтарний	—	1.45	—	—	—	—	0.162	—	—	—

У сильнокислому середовищі ацидогрупи намагаються зайняти найбільш віддалену одна від одної позицію, де їх взаємний вплив мінімальний, тому реалізується конформація I з транс-положенням α -COOH і β -COOH. При підвищенні рН більш стабільною стає конформація II, в якій створюються сприятливі просторові умови для обміну протону між α - і β -карбоксильними групами (H_2L^{2-} -аніон). При зміні кута $OOC-CH-CH_2$ відбувається зближення функціональних груп H_4PMAS , що приводить до утворення конформеру III. Значне зміщення сигналу β -COOH у слабе поле при рН > 7 можна пояснити саме утворенням цієї конформації. Незважаючи на близькість всіх негативно заряджених кислотних груп, стабілізація конформеру комплексу проходить за рахунок швидкого обміну протону між всіма функціональними групами (NH^- , $-PO_3^{2-}$, α - і β -COO $^-$ групами) з формуванням двох 5-членних (амінофосфонового і гліцинового) та одного 6-членного (β -аланінового) Н-циклів (конформація С). Така структура відповідає “згорнутій” конформації молекули H_4PMAS , в якій донорні атоми об'єднані делокалізованим між ними протоном і готові для оптимальної координації іонів металів [13].

Таким чином, у процесі дисоціації кислотних груп H_4PMAS проходить конформаційна перебудова її молекули, обумовлена змінами дипольних моментів та просторових орієнтацій функціональних груп комплексу. В кислому середовищі утворюється конформер А. При підвищенні рН для N-(фосфометил)аміноянтарної кислоти можна виділити два конформери, характерних для аніонів H_2L^{2-} і HL^{3-} (конформації В і С).

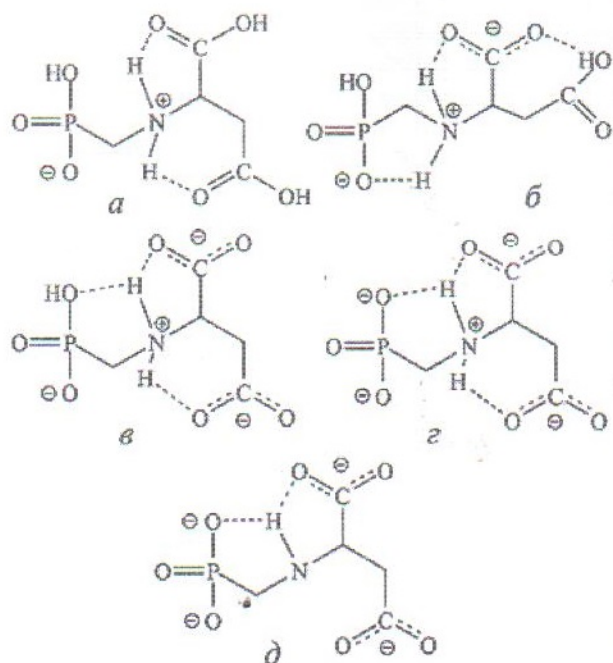


Рис. 4. Структурні формули найстійкіших ізомерів різнопротонованих форм H_4PMAS , знайдених за методом PM7: H_4L (а), H_3L^- (б), H_2L^{2-} (в), HL^{3-} (г), L^{4-} (д).

З метою теоретичного дослідження стійкості вірогідних конформацій комплексу, запропонованих на підставі аналізу результатів ЯМР-титрування, їхні геометрії оптимізували з використанням напівемпіричного методу PM7. Результати розрахунків представлено на рис. 4 і в табл. 2 і 3.

За результатами виконаних обчислень знайдено, що молекула H_4L та всі аніони, окрім L^{4-} , мають цвіттер-іонну будову. Як і передбачалося, у нейтральній молекулі H_4PMAS α - і β -карбоксильні групи перебувають у *транс*-

Таблиця 3

Розраховані заряди на атомах вуглецю різнопротонованих форм H_4PMAS

Атом	H_4L	H_3L^-	H_2L^{2-}	HL^{3-}	L^{4-}
$\alpha\text{-COO}$	0.695	0.733	0.747	0.745	0.761
$\beta\text{-COO}$	0.718	0.729	0.781	0.782	0.797
CH	-0.070	-0.154	-0.127	-0.116	-0.026
CH_2P	-0.114	-0.150	-0.123	-0.079	0.045
CH_2C	-0.414	-0.428	-0.427	-0.428	-0.379

положенні. З іншого боку, результати розрахунків підтверджують утворення лише двох Н-циклів (гліцинового та β -аланінового), в той час як перекривання хвильових функцій атомів водню NH^+ -групи та найближчих атомів кисню фосфонової групи незначне (рис. 4, а). Натомість в усіх аніонних формах комплексу присутній амінофосфоновий цикл зі слабким водневим зв'язком, що узгоджується з результатами ЯМР-титрування. В H_3L^- спостерігається утворення сильного ВМВЗ у янтарному фрагменті аніона між двома карбоксильними групами, що перебувають у *gauche*-положенні одна відносно одної. При цьому другий атом кисню α -карбоксильної групи також формує гліциновий цикл з водневим зв'язком середньої сили (рис. 4, б). Дисоціація β -карбоксильної групи приводить до замикання β -аланінового Н-циклу в аніоні H_2L^{2-} (рис. 4, в). Аніон HL^{3-} має аналогічну будову до H_2L^{2-} : один атом водню NH^+ -групи замикає амінофосфоновий та гліциновий цикли, а другий — β -аланіновий цикл (рис. 4, г), при цьому сила ВМВЗ в Н-циклах зменшується у ряду: β -аланіновий > гліциновий > амінофосфоновий (табл. 3). Відщеплення одного атома водню при бетаїновому атомі азоту приводить до руйнування β -аланінового циклу в L^{4-} (рис. 4, д).

Як видно з даних, наведених у табл. 3, розраховані заряди на атомах вуглецю корелюють з величинами хімічних зсувів для відповідних ядер у спектрах ЯМР: більш позитивний заряд відповідає більшій величині хімічного зсуву. При поступовому депротонуванні молекули H_4PMAS спостерігається зростання позитивного заряду, що еквівалентно

зменшенню електронної густини на відповідних атомах і узгоджується з результатами ЯМР-титрування. Це вказує на коректність одержаних результатів [14]. Також було знайдено, що розраховані стандартні ентальпії утворення ΔH_f різнопротонованих форм H_4PMAS за абсолютною величиною зростають при збільшенні негативного заряду аніона комплексу в ряду $H_4L < H_3L^- < H_2L^{2-} < HL^{3-} < L^{4-}$ (-1667.3, -2102.1, -2506.4, -2892.9 і -3243.1 кДж/моль відповідно), що узгоджується з результатами попередніх напівемпіричних розрахунків для інших комплексів [15].

ВИСНОВКИ. Досліджено конформаційні перетворення для N-(фосфометил)аміноянтарної кислоти у водних розчинах у широкому діапазоні рН (1–10). На основі даних ^{13}C , ^{31}P ЯМР-титрування в залежності від рН середовища показано існування трьох конформерів H_4PMAS , які відрізняються взаємним розташуванням Н-циклів (амінометилфосфонового, гліцинового та β -аланінового). Результати проведених напівемпіричних розрахунків свідчать на користь існування ВМВЗ у молекулі H_4PMAS та її депротонованих формах і загалом узгоджуються з даними ЯМР-титрування, однак не дозволяють підтвердити утворення конформацій, в яких більш, ніж 2 Н-цикли, замикаються через один лабільний атом водню аміногрупи (конформації В і С). Очевидно, що для адекватного квантово-хімічного моделювання подібних систем, в яких відбувається швидкий обмін протону між кількома практично рівноцінними негативно зарядженими центрами, необхідно використовувати розрахункові методи більш високого порядку.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ АНИОНОВ N-(ФОСФОМЕТИЛ)АМИНОЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ

А.В.Шовковая, Е.К.Трунова*, А.О.Гудима, А.М.Мищенко

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина

* e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

Проведен конформационный анализ строения N-(фосфометил)аминоянтарной кислоты (H_4PMAS) в растворе в зависимости от pH по данным (^{31}P , ^{13}C) ЯМР-титрования и квантово-химических расчетов. Показано, что при последовательном отщеплении протонов в H_4PMAS возможно образование H-циклов между amino-, карбоксильными и фосфоновой группами. В зависимости от pH раствора предложено существование трех конформеров N-(фосфометил)аминоянтарной кислоты. Квантово-химическими расчетами подтверждено существование внутримолекулярных водородных связей в молекуле H_4PMAS , что согласуется с данными ЯМР-титрования.

Ключевые слова: N-(фосфометил)аминоянтарная кислота, ЯМР-титрование, конформационный анализ, полуэмпирические расчеты, метод PM7.

CONFORMATIONAL ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF ANIONS N-(PHOSPHONOMETHYL)AMINOSUCCINIC ACID IN SOLUTION

H.V.Shovkova, E.K.Trunova*, A.O.Gudima, A.M.Mishchenko

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

* e-mail: trunova@ionc.kiev.ua

The conformational analysis of the structure of N-(phosphonomethyl)aminosuccinic acid (H_4PMAS) in solution depending on the pH has been made by means (^{31}P , ^{13}C) NMR-titration and quantum chemical calculations. It is shown that the sequential dissociation of protons of H_4PMAS leads to formation of H-cycles between imino-, carboxylic and phosphonic groups. The entity of three conformers of N-(phosphonomethyl)aminosuccinic acid in solution depending on the pH were suggested. The quantum chemical calculations confirmed the existence of intramolecular hydrogen bonds in molecule of H_4PMAS and are in good agreement with NMR titration data.

Keywords: N-(phosphonomethyl)aminosuccinic acid, NMR titration, conformation analysis, semiempirical calculations, PM7.

ЛІТЕРАТУРА

1. Школьников Л.М., Порай-Кошиц М.А. Строение аминокислотных карбоновых и аминокислотных комплексов в молекулярной, анионных и катионных формах // Успехи химии.

- 1990. -59, № 7. -С. 1111-1143.
2. Castelling S., Leo G.C., Sammons R.D., Sikorsky J.A. ^{31}P , ^{15}N , and ^{13}C NMR of Glyphosate: Comparison of pH Titrations to the Herbicidal Dead-End Complex with 5-Enolpyruvoylshikimate-3-phosphate Synthase // Biochemistry. -1989. -28, № 9. -P. 3856-3868.
3. Kallianian P., Mohamed Naseer Ali M., Seethalakshmi T., Venuganalingam P. Electronic structure and conformation of glyphosate: an ab initio MO study // J. Molecular struc. (Theochem). -2002. -618, № 1-2. -P. 117-125.
4. Шовкова Г.В., Трунова О.К., Гудима А.О. Синтез та дослідження комплексоутворення нового фосфоровмісного комплексу з 3d-металами // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 8. С. 79-85.
5. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // J. Mol. Mod. -2013. -19. -P. 1-32.
6. Klamt A., Schuurmann G. COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. -1993. -P. 799-805.
7. Stewart J.J.P. MOPAC2012, version 15.127W. Stewart Computational Chemistry, 2012. -Access online: <http://OpenMOPAC.net>
8. Трунова Е.К. Биологически активные комплексы этилендиаминянтарной кислоты с 3d-металами. Синтез, строение, свойства: автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 2012.
9. Костромина Н.А., Тананаева Н.Н., Гороховатская М.Я., Прошко В.И. Исследование строения аминокислотных кислот методом ЯМР ^{13}C // Теорет. и эксперимент. химия. -1989. -25, № 4. -С. 499-504.
10. Horsley W.J., Sternlicht H.S. Carbon-13 magnetic resonance studies of amino-acids and peptides // J. Amer. Chem. Soc. -1968. -90, № 14. -P. 3738-3748.
11. Тананаева Н.Н., Гороховатская М.Я., Тихонова Р.В., Костромина Н.А. Исследование строения протонированных форм комплексов по резонансу ^{13}C // Теорет. и эксперимент. химия. -1985. -21, № 4. -С. 493-497.
12. Костромина Н.А., Новикова Л.Б., Тананаева Н.Н., Шевченко Ю.Б. Исследование строения протонированных форм комплексов по резонансу ^{13}C // Там же. -1989. -25, № 3. -С. 316-322.
13. Трунова Е.К., Гудима А.О., Шовкова А.В., Макотрик Т.А. Конформационные состояния молекулы 2-(фосфометиламино)янтарной кислоты в водных растворах // Тез. докл. XXV Международ. Чугаевской конф. по координационной химии. -Судзаль, 2011.
14. Зуб В.Я., Хаврюченко А.В., Герасимчук А.И.,

Бережницкая А.С. Электронное строение непредельных β -дикетонных и полимеров на их основе // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 10. -С. 69–73.

15. Zhang S.-R., Li X.-Y., Liu W.-D., Pei F.-K. NMR titration and molecular model MOPAC calculation of protonation processes of two MRI ligands // Chin. J. Chem. -1998. -16, № 4. -P. 330–335.

REFERENCES

1. Shkol'nikova L.M., Porai-Koshits M.A. Structure of aminoalkylcarbonic and aminoalkylphosphonic complexones in molecular, anionic, and cationic forms. *Russ. Chem. Rev.* 1990. **59** (7): 1111.
2. Castellino S., Leo G.C., Sammons R.D., Sikorsky J.A. ^{31}P , ^{15}N , and ^{13}C NMR of Glyphosate: Comparison of pH Titrations to the Herbicidal Dead-End Complex with 5-Enolpyruvoylshikimate-3-phosphate Synthase. *Biochemistry*. 1989. **28** (9): 3856.
3. Kalianian P., Mohamed Naseer Ali M., Seethalakshmi T., Venuvanalingam P. Electronic structure and conformation of glyphosate: an ab initio MO study. *J. Molecular struc. (Theochem)*. 2002. **618** (1–2): 117.
4. Shovkova H.V., Trunova O.K., Gudima A.O. Synthesis and investigation of complexes formation of new phosphorus-containing complexon with 3d-metals. *Ukr. Chem. J.* 2010. **76** (8): 79.
5. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Mod.* 2013. **19**: 1.
6. Klamt A., Schuurmann G. COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1993. 799.
7. Stewart J.J.P. MOPAC2012, version 15.127W. Stewart Computational Chemistry, 2012. -Access online: <http://OpenMOPAC.net>
8. Trunova E.K. Doctoral (Chem.) Thesis. (Kiev, 2012). [in Russian].
9. Kostromina N.A., Tananaeva N.N., Horohovatskaya M.Ya., Proshko V.I. Investigation of structure of aminocarbonic acids by ^{15}C -NMR method. *Theor. Exper. Chem.* 1989. **25** (4): 499.
10. Horsley W.J., Sternlicht H.S. Carbon-13 magnetic resonance studies of amino-acids and peptides. *J. Amer. Chem. Soc.* 1968. **90** (14): 3738.
11. Tananaeva N.N., Horohovatskaya M.Ya., Tikhonova R.V., Kostromina N.A., Investigation of structure of protonation forms of complexones by method ^{13}C -resonance. *Theor. Exper. Chem.* 1985. **21** (4): 493.
12. Kostromina N.A., Novikova L.B., Tananaeva N.N., Shevchenko Yu.B. Investigation of structure of protonation forms of complexones by method ^{13}C -resonance. *Theor. Exper. Chem.* 1989. **25** (3): 316.
13. Trunova Ye.K., Gudima A.O., Shovkovaya A.V., Makotryk T.A.. Conformation of molecule of 2-(phosphonomethylamino)succinic acid in aqueous solutions. In: 25th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry: Proc. Int. Conf. (Suzdal, 2011). P. 132. [in Russian].
14. Zub V.Y., Khavryuchenko A.V., Gerasimchuk A.I., Berezhnitska A.S. Electronic structure of unsaturated α -diketones and polymers based on them. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2002. **68** (10): 69.
15. Zhang S.-R., Li X.-Y., Liu W.-D., Pei F.-K. NMR titration and molecular model MOPAC calculation of protonation processes of two MRI ligands. *Chin. J. Chem.* 1998. **16** (4): 330.

Надійшла 28.12.2016

УДК [546.732+547.484.34]:54-386+548.73

О.О.Штоквиш^{1*}, Л.І.Коваль¹, В.В.Дьяконенко², В.І.Пехньо¹

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ(II) З ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03142, Україна² Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" НАН України, просп. Науки, 60, Харків, 61001, Україна* e-mail: olej@meta.ua

Синтезовано та досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу дві координаційні сполуки кобальту(II) з трет-бутилацетоацетатом. Встановлено, що при використанні розробленої методики синтезу утворюються комплекси з однаковими особливостями будови та доповненням координаційної сфери молекулами протонного розчинника.

Ключові слова: кобальт, кетоестер, трет-бутилацетоацетат, біядерна структура, РСА, сольват.

ВСТУП. Незважаючи на тривалий час дослідження β -дикарбонільних похідних металів, комплекси кобальту (II) з кетоестерами структурно описані недостатньо. В даній статті наведені результати рентгеноструктурного дослідження будови сольвату з етанолом (1) та гідрату у формі адукту з триетиламіном (2) біс(трет-бутилацетоацетато)кобальту(II) (рис. 1). У попередній публікації [1] обґрунтовано необхідність синтезу та дослідження β -кетоестератів кобальту(II), розглянуті перспективи їх практичного застосування, наведені методи синтезу сполук Co(II) з етил-, *n*-гексил-, *n*-додецил-, циклогексил- та трет-бутилацетоацетатом, ґрунтовно описана їх будова в розчинах та твердому стані за сукупністю спектроскопічних методів, наведені дані РСА для похідного циклогексилацетоацетату.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. β -Кетоестерати кобальту синтезовано у кристалічній формі при температурі $+8^\circ\text{C}$ за методикою, наведеною в роботі [1]. Сполуку 1 (рис. 1) одержано з реакційної суміші, розчинником якої був етанол (азеотроп з водою, 96.6 % об. спирту), сполуку 2 (рис. 1) — у системі на основі води.

Параметри елементарної комірки та інтенсивності відбиттів виміряні на дифрактометрі Xcalibur-3 (MoK α -випромінювання, CCD-

детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування) при 293 К. Структури розшифровано прямим методом у комплексі програм SHELXTL [2, 3]. Положення атомів водню виявлено з різницевого синтезу електронної густини і уточнено за моделлю "вершника" з $U_{\text{ізо}} = nU_{\text{екв}}$ неводневого атома, який пов'язаний з даним водневим ($n = 1.5$ для метильних груп і $n = 1.2$ для інших атомів водню). Структури уточнено по F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів. Кристалографічні дані та параметри експерименту наведено в табл. 1, деякі довжини зв'язків і валентні кути — в табл. 2, 3. Координати атомів, а також повні таблиці з довжинами зв'язків та валентними кутами депоновано в Кембріджський банк структурних даних (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk CCDC 1520474, 1520475).

Структури 1 та 2 є біядерними комплексами (рис. 1). Комплекс 2 знаходиться в окремому положенні відносно центру симетрії. В обох структурах кожен атом металу координований двома лігандами, атоми оксигену депротонованих гідроксильних груп яких виконують роль містків, зв'язуючи два поліедри комплексу термінальним лігандом та сольватною молекулою. Координаційний поліедр атома Co — викривлений октаедр, який утворено шістьма атомами оксигену. В екваторіальному

© О.О.Штоквиш, Л.І.Коваль, В.В.Дьяконенко, В.І.Пехньо, 2017

Таблиця 1

Кристалографічні дані та параметри експерименту для структур 1 і 2

Параметри	Значення	
	1	2
Емпірична формула	$C_{36}H_{64}Co_2O_{14}$	$C_{44}H_{86}Co_2N_2O_{14}$
Mr	838.73	985.00
Сингонія	Ромбічна	Триклінна
Просторова група	$Pna2_1$	$P\bar{1}$
Параметри елементарної комірки	$a=30.540(1)$, $b=8.9491(3)$, $c=16.414(1)$;	$a=10.1090(7)$, $b=10.908(1)$, $c=14.264(1)$;
a, b, c , Å	$\alpha=\beta=\gamma=90.00$	$\alpha=75.739(8)$, $\beta=80.278(6)$, $\gamma=68.433(7)$
α, β, γ , град		
Об'єм елементарної комірки, Å ³	4486.1(3)	1412.3(2)
Z	4	1
$d_{\text{розрах.}}$ г/см ³	1.242	1.158
$\mu(\text{MoK}\alpha)$, мм ⁻¹	0.796	0.642
$F(000)$	1784.0	530.0
$2\theta_{\text{макс}}$, град	52	55
Кількість відбиттів виміряних/незалежних	37107/8197	11832/6471
R_{int}	0.1078	0.0440
S ($F > 4\sigma(F)$)	1.011	0.967
Кількість відбиттів з $F > 4\sigma(F)$	5093	3875
Кінцеві R [$F > 4\sigma(F)$]	$R_1 = 0.096$, $wR_2 = 0.211$	$R_1 = 0.059$, $wR_2 = 0.124$
Кінцеві R (по всім відбиттям)	$R_1 = 0.146$, $wR_2 = 0.243$	$R_1 = 0.100$, $wR_2 = 0.146$
Кількість відбиттів з $F > 4\sigma(F)$	5093	3875

положенні розташовано 4 атома кисню, три з яких належать містковим лігандам і один термінальному, а в аксіальному положенні знаходяться атоми кисню, один з яких належить до термінального ліганду, а другий — до молекули розчинника (етанол у структурі 1 або вода в структурі 2). Довжина зв'язків Co—O з атомами кисню як місткових, так і термінальних лігандів дуже близька (табл. 2), дещо довшими є довжини зв'язків між атомом металу та кисню молекули розчинника. В ці-

Таблиця 2

Деякі довжини зв'язків (Å) та валентні кути (град) у комплексах 1 та 2

Зв'язок/кут	1	2
Co1—O1	2.026(9)	2.028(2)
Co1—O2	2.054(8)	2.067(2)
Co1—O4	2.080(8)	2.082(2)
Co1—O5	2.078(8)	2.058(2)
Co1—O7	2.157(9)	2.099(2)
Co1A—O1A	2.024(9)	—
Co1A—O2A	2.067(9)	—
Co1A—O4A	2.064(8)	—
Co1A—O5A	2.067(8)	—
Co1A—O7A	2.136(10)	—
O1—Co1—O2	89.11(9)	90.4(3)
O1—Co1—O5	91.27(9)	93.7(4)
O1—Co1—O4	92.60(8)	87.8(3)
O2—Co1—O7	91.73(9)	92.5(4)
O2—Co1—O5	85.17(9)	83.6(3)
O5—Co1—O7	99.85(9)	96.9(4)
O4—Co1—O7	87.69(8)	86.0(4)

Таблиця 3

Геометричні характеристики водневих зв'язків у структурах 1 та 2

D—H...A	$d(\text{H—A})$, Å	$d(\text{D—A})$, Å	D—H—A, град
Структура 1			
O7—H7...O1A	2.12	2.89(1)	139.8
O7A—H7A...O*	1.95	2.85(1)	162.9
Структура 2			
O7—H7A...N*	2.01	2.776(4)	146.0
O7—H7B...O1*	2.16	2.974(3)	155.7

Примітки. * 1-х, 1-у, -z.

лому довжини зв'язків Co—O відповідають тим же закономірностям, які спостерігалися для відповідних зв'язків у раніше описаному кетостераті [1].

Утворені внаслідок координації металу з лігандом металоцикли Co1—O1—C2—C3—C4—O2 та Co1—O4—C12—C13—C14—O5 — майже планарні (середньовадратичну площину через атоми циклу проведено з точністю 0.1 Å).

У структурах 1 та 2 положення молекули розчинника, координованої атомом кобаль-

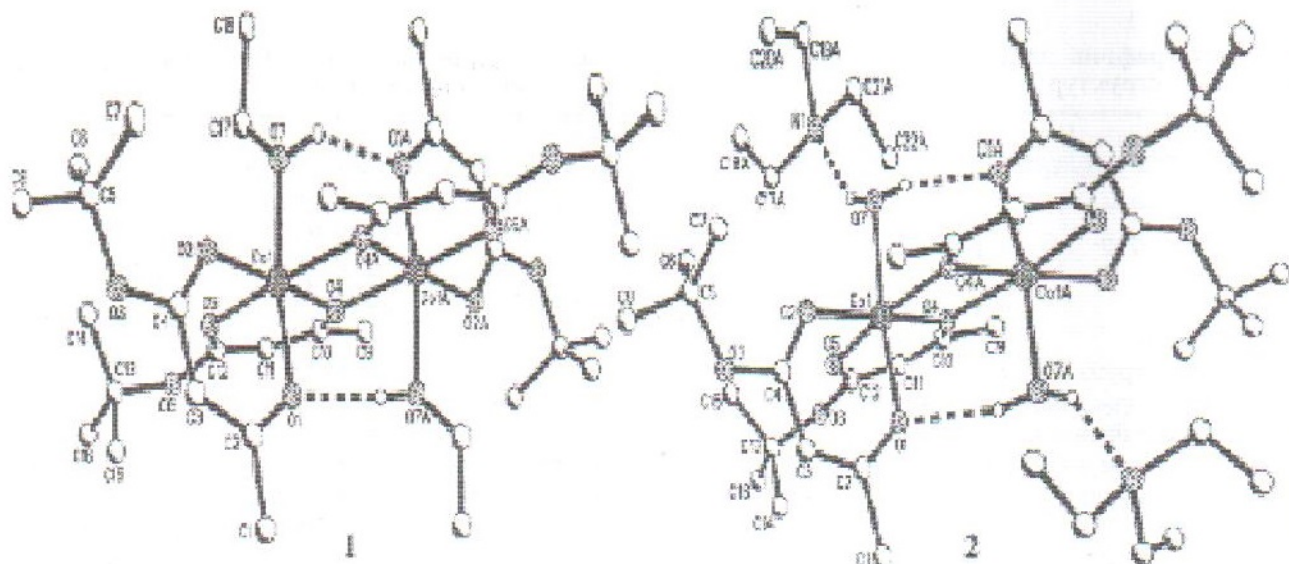


Рис. 1. Молекулярна структура комплексів 1 та 2
(атоми водню, які не беруть участь у водневому зв'язку, не зображено).

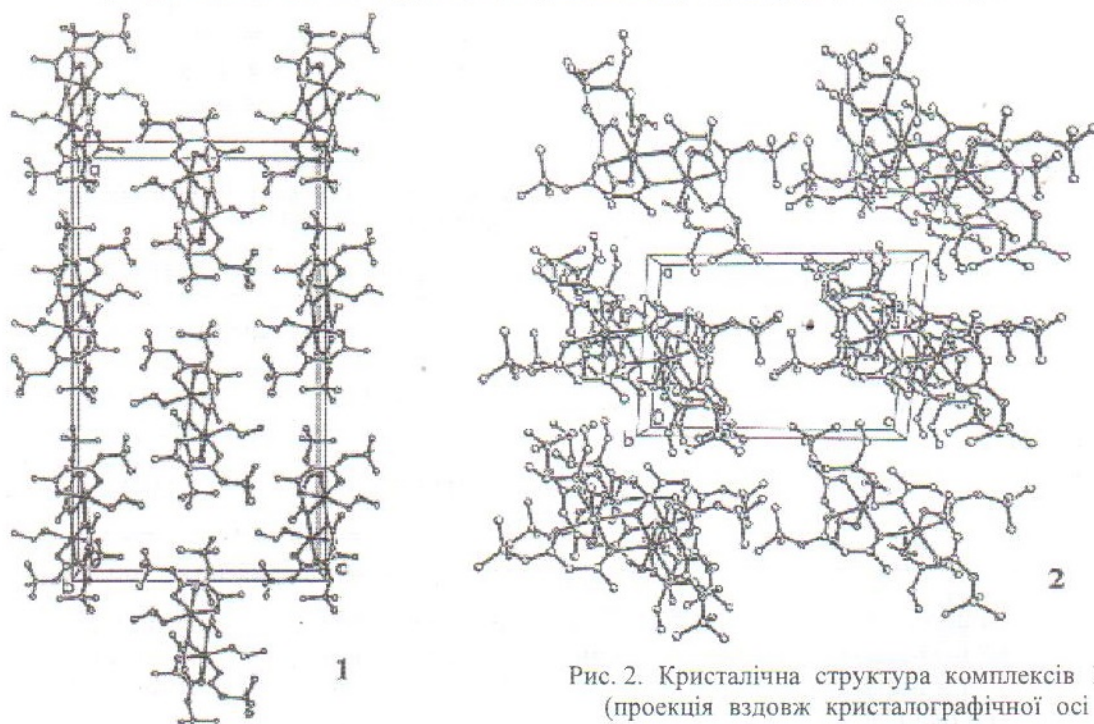


Рис. 2. Кристалічна структура комплексів 1 та 2
(проекція вздовж кристалографічної осі *b*).

ту, додатково стабілізоване внутрішньомолекулярним водневим зв'язком з енольним атомом оксигену термінального ліганду при сусідньому атомі металу (параметри водневих зв'язків наведені в табл. 3). Крім того, в структурі 2 наявний водневий зв'язок між координованою молекулою води та молекулою триетиламіну (табл.

3). У кристалах сполуки 1 та 2 утворюють стопки вздовж кристалографічної осі *b* (рис. 2).

ВИСНОВКИ. Синтезовано та структурно охарактеризовано дві координаційні сполуки кобальту(II) з *трет*-бутилацетоацетатом. Виявлено, що при застосуванні розробленої нами методики синтезу для естерів ацетооцтової ки-

слоти з не первинними спиртами, утворюються біядерні комплекси з однаковою будовою внутрішньої координаційної сфери. В описаних структурах положення молекул розчинника, координованого атомом кобальту, додатково стабілізоване внутрішньомолекулярним водневим зв'язком з енольним атомом оксигену термінального ліганду при сусідньому атомі металу. В структурі 2 зафіксовано водневий зв'язок між координованою молекулою води та молекулою триетиламіну.

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

О.А.Штоквиш¹, Л.И.Коваль¹, В.В.Дьяконенко^{2*}, В.И.Пехньо¹

¹ Інститут общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина

² Научно-технологический комплекс "Институт монокристаллов" НАН Украины, просп. Науки, 60, Харьков, 61001, Украина

* e-mail: olej@meta.ua

Синтезированы и исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа два координационных соединения кобальта(II) с трет-бутилацетоацетатом. Установлено, что при использовании разработанной методики синтеза образуются комплексы с одинаковыми особенностями строения и дополнением координационной сферы молекулами протонного растворителя.

К л ю ч е в ы е с л о в а: кобальт, кетозфир, трет-бутилацетоацетат, біядерна структура, PCA, сольват.

STRUCTURE OF THE COBALT(II) COMPLEXES WITH TERT-BUTYL ACETOACETATE

O.O.Shtokvish¹, L.I.Koval¹, V.V.Dyakonenko^{2*}, V.I.Pekhnyo¹

¹ Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34 Akademik Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

² State Scientific Institution "Institute for Single Crystals" of National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauky Avenue, Kharkiv, 61001, Ukraine

* e-mail: olej@meta.ua

Two coordination compounds of cobalt(II) with tert-butyl acetoacetate have been synthesized and characterized by XRD. It was found that while using of the developed method of synthesis, complexes with the same features of structure and complement the coordination sphere by the proton-solvent molecules, are formed.

K e y w o r d s: cobalt, keto ester, tert-butyl acetoacetate, binuclear structure, XRD, solvate.

ЛІТЕРАТУРА

1. Штоквиш О.О., Коваль Л.І., Пехньо В.І. Синтез та дослідження комплексів кобальту(II) з естерами ацетооцтової кислоти первинних, вторинних і третинних спиртів // Укр. хим. журн. -2015. -**81**, № 11.–12. -С. 92–98.
2. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Cryst. -2015. -**A71**. -P. 3–8.
3. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. -2015. -**C71**. -P. 3–8.

REFERENCES

1. Shtokvish O.O., Koval L.I., Pekhnyo V.I. Synthesis and study of cobalt (II) complexes of acetoacetic acid esters of primary, secondary and tertiary alcohols. *Ukr. Chem. J.* 2015. **81** (11–12): 92. [in Ukrainian].
2. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst.* 2015. **A71**: 3.
3. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* 2015. **C71**: 3.

Надійшла 09.12.2016

УДК 546.311'43'42'654'882'883'82'83'814'68'723'63

Ю.О.Тітов^{1*}, М.С.Слободяник¹, В.В.Полубінський², В.В.Чумак³ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ШАРУВАТИХ СПОЛУК ТИПУ $A_nB_{n-1}O_{3n}$
В СИСТЕМАХ $A_4B_3O_{12}-A^*B^*O_3$ ¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна² Луцька філія ТзОВ Медичний коледж "Монада", вул. Домни Гордіюк, 6, Луцьк, 43026, Україна³ Житомирський державний університет ім. Івана Франка, вул. Велика Бердичівська, 40, Житомир, 10002, Україна* e-mail: tit@univ.kiev.ua

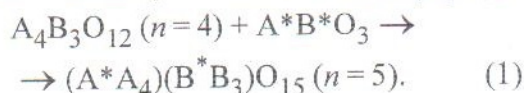
Проведено систематичне дослідження можливості одержання сполук сімейства $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($n=5$) з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) в 46 еквімолярних системах типу $A_4B_3O_{12} + A^*B^*O_3$, $A_4B_3O_{12} + A^{II}B^{IV}O_3$ та $A_4B_3O_{12} + A^{III}B^{III}O_3$ ($A = Ba, Sr, La, A^{II} = Na, K, A^{II} = Ba, Sr, A^{III} = La, B = Ti, Nb, Ta, B^{III} = Ga, Fe, Sc, In, B^{IV} = Sn, Zr, Ti, B^{V} = Nb, Ta$). Проаналізовані умови формування сполук типу $A_5B_4O_{15}$ з ШПС та визначено необхідні геометричні критерії їх утворення.

Ключові слова: сполуки типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$, шарувата перовськітоподібна структура, еквімолярні системи.

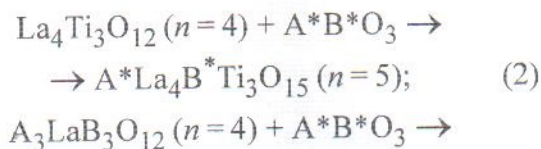
ВСТУП. Кераміка на основі чотиришарових представників сімейства сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($n=5$) поєднує високі і стабільні значення діелектричної проникності, високу добротність, низький температурний коефіцієнт резонансної частоти та високі теплопровідність і міцність, що дозволяє віднести її до найбільш перспективних матеріалів сучасної мікрохвильової техніки [1–10]. Шарувата перовськітоподібна структура (ШПС) цих сполук складається з двовимірних блоків структури типу перовскіту товщиною в 4 шари, з'єднаних вершинами октаєдрів BO_6 , які розділені шаром вакантних октаєдрів $\square O_6$ [1]. Зв'язок між октаедрами сусідніх блоків відсутній, а з'єднання блоків здійснюється за допомогою зміщених до країв блоку атомів типу А через зв'язки $-O-A-O-$. Кількість відомих сполук $A_5B_4O_{15}$ з ШПС і їх елементний склад дуже обмежені. Відомі представники цього типу сполук з $A = Ba, Sr, Ca, La, Nd, B = Ti, Nb, Ta$ [1–10] та обмежене число сполук типу $La_5B^{III}Ti_3O_{15}$ ($B^{III} = Ga, Fe, Sc,$

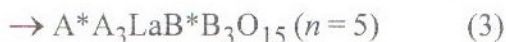
In) [2, 11, 12]. Систематичних досліджень можливості одержання $Na-$, $K-$, $Sn-$, $Zr-$ вмісних сполук типу $A_5B_4O_{15}$ з чотиришаровою ШПС досі не проводилось, що не давало змоги визначити критерії їх утворення.

З кристалохімічної точки зору утворення чотиришарових сполук $A_5B_4O_{15}$ можна розглядати як "дорошування" перовскітом $A^*B^*O_3$ числа шарів октаєдрів BO_6 у тришаровому перовськітоподібному блоці сполуки $A_4B_3O_{12}$:



Мета даної роботи — встановлення можливості одержання сполук складу $(A^*A_4)(B^*B_3)O_{15}$ ($A = Ba, Sr, La, A^* = Na, K, Ba, Sr, La, B = Ti, Nb, Ta, B^* = Ga, Fe, Sc, In, Sn, Zr, Ti, Nb, Ta$) із чотиришаровою ШПС за схемами:





та визначення факторів, які впливають на утворення чотиришарових сполук типу $A_5B_4O_{15}$.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Полікристалічні зразки систем $La_4Ti_3O_{12} - A^I B^V O_3$, $A^I_3LaB^V_3O_{12} + A^I B^V O_3$, $La_4Ti_3O_{12} + LaGaO_3$, $A^I_3LaB^V_3O_{12} - LaB^III O_3$ ($A^I = Na, K$, $A^{II} = Ba, Sr$, $B^{III} = Ga, Sc, In$, $B^V = Nb, Ta$) синтезували за керамічною технологією з попередньо одержаних прекурсорів. Прекурсори $A^I_3LaB^V_3O_{12}$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $B^V = Nb, Ta$), $A^{II}B^IV O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $B^{IV} = Sn, Zr, Ti$) отримували термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК), $La_4Ti_3O_{12}$, $LaScO_3$, $LaInO_3$ — термообробкою спільноосаджених гідроксидів (СОГ), а прекурсори $A^I B^V O_3$ ($A^I = Na, K$, $B^V = Nb, Ta$) та $LaGaO_3$ — за керамічною технологією. Полікристалічні зразки систем $La_4Ti_3O_{12} + LaB^III O_3$ ($B^{III} = Sc, In, Fe$) одержані термообробкою СОГ, систем $La_4Ti_3O_{12} + A^{II}B^IV O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $B^{IV} = Sn, Zr$), $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} + A^{II}B^IV O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $B^{IV} = Sn, Zr, Ti$, $B^V = Nb, Ta$) та $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} + LaFeO_3$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $B^V = Nb, Ta$) — термообробкою СОГК.

Рентгенівські дослідження полікристалічних зразків проведені на дифрактометрах ДРОН-3 та Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -випромінювання, швидкість зйомки 1 град/хв). Результати цих досліджень послідовно термооброблених в інтервалі температур від 870 до 1670 К (крок 100 К, $\tau = 2$ год, з проміжними перетираннями після кожної стадії термообробки) механічних еквімолярних шихт прекурсорів та шихт спільноосаджених компонентів показали, що фазовий склад кінцевих продуктів термообробки визначається типом атомів A , A^* , B , B^* у вихідній системі $A_4B_3O_{12}$ ($n=4$) + $A^*B^*O_3$ (таблиця).

Обробка даних рентгенівського аналізу зразків послідовно термообробленої еквімолярної шихти сполук систем $La_4Ti_3O_{12} + A^I B^V O_3$ та $A^I_3LaB^V_3O_{12} + A^I B^V O_3$ ($A^I = Na, K$, $A^{II} = Ba, Sr$, $B^V = Nb, Ta$) виявила неможливість “дорощування” числа шарів октаєдрів у тришарових перовскітоподібних блоках ШПС $La_4Ti_3O_{12}$ і $A^I_3LaB^V_3O_{12}$ перовскітами, які

містять катіони лужних металів. Одержані зразки багатофазні, причому в системах з участю $La_4Ti_3O_{12}$ головною є фаза на основі титанату $La_2Ti_2O_7$, який є чотиришаровим представником іншого (загальний склад $A_nB_nO_{3n+2}$) сімейства сполук з ШПС, а в системах $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} + A^I B^V O_3$ поряд з фазою на основі вихідної тришарової сполуки $A^{II}_3LaB^V_3O_{12}$ міститься, як правило, фаза зі структурою типу тетрагональної бронзи (ТБ) (таблиця).

Рентгенофазовий аналіз та індексування дифрактограм продуктів термообробки шихти СОГК із співвідношеннями $La : A^{II} : Ti : B^{IV} = 4:1:3:1$ (системи $La_4Ti_3O_{12} - A^{II}B^IV O_3$) та $La : A^{II} : B^{IV} : B^V = 1:4:1:3$ (системи $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} - A^{II}B^IV O_3$, $A^{II} = Ba, Sr$, $B^{IV} = Sn, Zr$, $B^V = Nb, Ta$) показали відсутність утворення при $T \leq 1670$ К нових Sn-, Zr-вмісних чотиришарових сполук із ШПС в цих системах (таблиця). У першому випадку формуються двофазні зразки, компонентами яких є фаза на основі чотиришарових титанатів із ШПС $A^{II}La_4Ti_4O_{15}$ та фаза зі структурою типу пірохлору на основі $La_2B^IV_2O_7$.

Стронційвмісні сполуки ($Sr_4LaB^IV_4B^V_3O_{15}$, $B^{IV} = Sn, Zr, Ti$, $B^V = Nb, Ta$) також не утворюються, натомість, у кінцевій реакційній суміші присутні декілька фаз, серед яких основною є фаза зі структурою тетрагональної бронзи (таблиця). На відміну від відомих чотиришарових барійвмісних сполук $Ba_4LaTiB^V_3O_{15}$ ($B^V = Nb, Ta$) [6] та $Ba_4NdTiNb_3O_{15}$ [10] термообробка шихти СОГК зразків валового складу $Ba_4LaB^IV_4B^V_3O_{15}$ ($B^{IV} = Sn, Zr$, $B^V = Nb, Ta$) при $T \leq 1670$ К приводить до утворення суміші фаз на основі чотиришарового $Ba_5B^V_4O_{15}$ та фази зі структурою тетрагональної бронзи.

Результати рентгенофазового аналізу та індексування дифрактограм продуктів термообробки еквімолярної суміші $La_4Ti_3O_{12} + LaGaO_3$ та шихт СОГ із співвідношенням $La : Ti : B^{III} = 5:3:1$ ($B^{III} = Sc, In, Fe$) показали утворення чотирьох індивідуальних сполук з чотиришаровою ШПС складу $La_5B^{III}Ti_3O_{15}$ ($B^{III} = Ga, Fe, Sc, In$) [2, 11, 12].

Незмінний фазовий склад еквімолярних сумішей $A^{II}_3LaB^V_3O_{12} + A^{III}B^{III}O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr$, $A^{III} = La$, $B^{III} = Ga, Sc, In$, $B^V = Nb, Ta$) при послідовній термообробці в температурному ін-

Фазовий склад продуктів термообробки в системах $A_4B_3O_{12}-A^*B^*O_3$

Валовий склад	Фазовий склад
Системи $La_4Ti_3O_{12} + A^I B^V O_3$ ($A^I = Na, K, B^V = Nb, Ta$)	
$NaLa_4Ti_3NbO_{15}$	Фаза на основі $La_2Ti_2O_7$ + фаза на основі $La_4Ti_3O_{12}$ + фази
$NaLa_4Ti_3TaO_{15}$	Фаза на основі $La_2Ti_2O_7$ + фаза на основі $NaTaO_3$ + фази
$KLa_4Ti_3B^V O_{15}$	Фаза на основі $La_2Ti_2O_7$ + домішки фаз
Системи $La_4Ti_3O_{12} + A^{II} B^{IV} O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr, B^{IV} = Sn, Zr$)	
$A^{II} La_4Ti_3B^{IV} O_{15}$	Фаза на основі $A^{II} La_4Ti_4O_{15}$ + фаза на основі $La_2B^{IV} O_7$
Системи $La_4Ti_3O_{12} + LaB^{III} O_3$ ($B^{III} = Sc, In, Fe, Ga$)	
$La_5B^{III} Ti_3O_{15}$	Індивідуальні сполуки $La_5B^{III} Ti_3O_{15}$ із ШПС [2, 11, 12]
Системи $A^{II}_3 LaB^V O_{12} + A^I B^V O_3$ ($A^I = Na, K, A^{II} = Ba, Sr, B^V = Nb, Ta$)	
$NaSr_3LaB^V O_{15}$	Фаза зі структурою ТБ + фаза на основі $Sr_3LaB^V O_{12}$ + домішки фаз
$KSr_3LaNb_4O_{15}$	Фаза на основі $Sr_3LaNb_3O_{12}$ + домішки фаз
$KSr_3LaTa_4O_{15}$	Фаза на основі $Sr_3LaTa_3O_{12}$ + фаза зі структурою ТБ + домішки фаз
$A^I Ba_3LaB^V O_{15}$	Фаза на основі $Ba_3LaB^V O_{12}$ + фаза зі структурою ТБ + домішки фаз
Системи $A^{II}_3 LaB^V O_{12} + A^{II} B^{IV} O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr, B^{IV} = Ti, Sn, Zr, B^V = Nb, Ta$)	
$Sr_4LaTiNb_3O_{15}$	Фаза зі структурою ТБ + фаза на основі $LaNbO_4$
$Sr_4LaSnNb_3O_{15}$	Фаза зі структурою ТБ + фаза на основі $LaNbO_4$ + фаза на основі SnO_2
$Sr_4LaZrNb_3O_{15}$	Фаза зі структурою ТБ + фаза на основі $LaNbO_4$
$Sr_4LaTiTa_3O_{15}$	Фаза зі структурою ТБ + фаза на основі сполуки типу $A_n B_n O_{3n+2}$ з $n=4$
$Sr_4LaB^{IV} Ta_3O_{15}$ ($B^{IV} = Sn, Zr$)	Фаза зі структурою ТБ + фаза на основі $La_2B^{IV} O_7$
$Ba_4LaB^{IV} B^V O_{15}$ ($B^{IV} = Sn, Zr, B^V = Nb, Ta$)	Фаза на основі $Ba_5B^V O_{15}$ + фаза зі структурою ТБ
Системи $A^{II}_3 LaB^V O_{12} + A^{III} B^{III} O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr, A^{III} = La, B^{III} = Ga, Fe, Sc, In, B^V = Nb, Ta$)	
$A^{II}_3 La_2B^{III} B^V O_{15}$ ($B^{III} = Sc, In, Ga$)	Фаза на основі $A^{II}_3 LaB^V O_{12}$ + фаза на основі $LaB^{III} O_3$
$A^{II}_3 La_2FeB^V O_{15}$	Фаза на основі $A^{II} Fe_{0.5} B^V O_{0.5}$ + фаза на основі $LaB^V O_4$

П р и м і т к и. Фази наведено в порядку зменшення їх кількісного вмісту.

тервалі 870–1670 К свідчить про відсутність взаємодії між компонентами за цих умов. Основним компонентом ферумвмісних зразків після термообробки цихти СОГК із співвідношенням $A^{II}:La:B^V:Fe=3:2:3:1$ ($A^{II}=Ba, Sr, B^V=Nb, Ta$) є фаза на основі перовськіту $A^{II}Fe_{0.5}B^V O_{0.5}O_3$ (таблиця).

Аналіз даних таблиці та робіт [1–12], де йдеться про решту відомих сполук типу $(A^*A_4)(B^*B_3)O_{15}$ з чотиришаровою ШПС ($A^{II}La_4Ti_4O_{15}$, $La_5B^{III}Ti_3O_{15}$, $Ba_4LaTiB^V O_{15}$, $Ba_4NdTiNb_3O_{15}$

($A^{II}=Ca, Sr, Ba, B^{III}=Cr, Al, B^V=Nb, Ta$)), дозволив встановити деякі умови „дорощування” числа шарів у перовськітоподібному блоці сполук $A_4B_3O_{12}$ ($n=4$) перовськітом $A^*B^*O_3$. Для їх визначення нами був застосований так званий геометричний підхід, який використовує порівняння розмірних характеристик фрагментів структур. Зокрема, необхідною умовою утворення чотиришарової ШПС сполук типу $(A^*A_4)(B^*B_3)O_{15}$ за рівнянням (1) є сорозмірність у площині XY перовськітоподіб-

ного блоку ШПС $A_4B_3O_{12}$ ($n=4$) з перовськітним блоком $A^*B^*O_3$. Її оцінка була проведена нами шляхом співставлення величин розрахункових значень періоду a недеформованої кубічної ґратки перовськіту $A^*B^*O_3$ та гіпотетичного періоду a^* недеформованого перовськітоподібного блоку $A_4B_3O_{12}$. Для розрахунку величин a_{ABO_3} і $a^*_{A_4B_3O_{12}}$ використано емпіричне рівняння:

$$a_{ПС} = 1.33R_{B_{VI}} + 0.60R_{A_{VII}} + 0.236 \text{ нм} \quad [13]$$

($R_{B_{VI}}$ і $R_{A_{VII}}$ — ефективні іонні радіуси катіонів В і А з координаційними числами 6 і 8 відповідно [14]), яке дозволяє розраховувати періоди кристалічної ґратки кубічного перовськіту з похибкою не більше 0.5 %.

Одержані результати показали, що інтервал сорозмірності ($|a^*_{A_4B_3O_{12}} - a_{ABO_3}|$) при „дорощуванні” перовськітами $A^*B^*O_3$ четвертого шару октаедрів B^*O_6 у перовськітоподібному блоці $A_4B_3O_{12}$ досить обмежений і суттєво залежить від хімічного складу сполук $A_4B_3O_{12}$ та $A^*B^*O_3$. У випадку однотипності атомів А і A^* або В і B^* (системи $La_4Ti_3O_{12} + LaB^{III}O_3$ або $La_4Ti_3O_{12} + A^{II}TiO_3$) він знаходиться у межах 0–0.026 нм, а у випадку різнотипності цих атомів (системи $Ba_3LaB^{III}O_{12} + BaTiO_3$ та $Ba_3NdNb_3O_{12} + BaTiO_3$) він набагато менший і не перевищує 0.0007 нм. Така суттєва (майже в 40 разів) різниця в інтервалах сорозмірності вказує на низьку здатність чотиришарової ШПС сполук типу $A_5B_4O_{15}$ до ізоморфних заміщень атомів.

Слід зауважити, що визначені геометричні умови є необхідними, але недостатніми для утворення чотиришарових сполук типу $(A^*A_4)(B^*B_3)O_{15}$. Зокрема, тільки їх впливом неможливо пояснити відсутність деяких шаруватих сполук у системах $A^{II}_3LaB^{III}_3O_{12} + A^I B^I O_3$ ($A^I = Na, K, A^{II} = Ba, Sr, B^I = Nb, Ta$) та $La_4Ti_3O_{12} + NaB^I O_3$ ($B^I = Nb, Ta$). Відносна різниця у розмірах катіонів Sr^{2+} і Na^+ (33%), Ba^{2+} і K^+ (1.7%) та La^{3+} і Na^+ (2%) досить незначна, тому причиною відсутності таких Na - та K -вмісних чотиришарових сполук (таблиця) є, вірогідно, фактори, які викликані будовою електронних оболонок йонів, зокрема бі-

льша йонність зв'язку $Na(K)-O$ та менший заряд катіонів лужних металів.

ВИСНОВКИ. Таким чином, результати досліджень фазових співвідношень у 46 еквімолярних системах типу тришаровий $A_4B_3O_{12}$ + перовськіт $A^*B^*O_3$ ($A = Ba, Sr, La, A = Na, K, Ba, Sr, La, B = Ti, Nb, Ta, B^* = Ga, Fe, Sc, In, Ti, Sn, Zr, Nb, Ta$) та їх співставлення з даними про існування відомих сполук типу $(A^*A_4)-(B^*B_3)O_{15}$ дозволили визначити необхідні геометричні критерії утворення сполук типу $A_5B_4O_{15}$ із чотиришаровою ШПС шляхом „дорощування” перовськітом $A^*B^*O_3$, числа шарів октаедрів BO_6 в перовськітоподібному блоці сполуки типу $A_4B_3O_{12}$.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A_nB_{n-1}O_{3n}$ В СИСТЕМАХ $A_4B_3O_{12}-A^*B^*O_3$

Ю.А.Титов^{1*}, Н.С.Слободяник¹, В.В.Полубинский², В.В.Чумак³

¹ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

² Луцкий филиал ТзОВ Медицинский колледж „Монада”, ул. Домны Гординок, 6, Луцк, 43026, Украина

³ Житомирский государственный университет им. Ивана Франко, ул. Большая Бердичевская, 40, Житомир, 10002, Украина

* e-mail: tit@univ.kiev.ua

Проведено систематическое исследование возможности получения соединений семейства $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($n=5$) со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС) в 46 эквивалентных системах типа $A_4B_3O_{12} + A^I B^I O_3$, $A_4B_3O_{12} + A^{II} B^{II} O_3$, $A_4B_3O_{12} + A^{III} B^{III} O_3$ ($A = Ba, Sr, La, A^I = Na, K, A^{II} = Ba, Sr, A^{III} = La, B = Ti, Nb, Ta, B^I = Ga, Fe, Sc, In, B^{II} = Sn, Zr, Ti, B^{III} = Nb, Ta$). Проанализированы условия формирования соединений типа $A_5B_4O_{15}$ с СПС и определены необходимые геометрические критерии их образования.

К л ю ч е в ы е с л о в а: соединения типа $A_nB_{n-1}O_{3n}$, слоистая перовскитоподобная структура, эквивалентные системы.

THE PECULIARITIES OF FORMATION OF $A_nB_{n-1}O_{3n}$ TYPE LAYERED COMPOUNDS IN THE $A_4B_3O_{12}-A^*B^*O_3$ SYSTEMS

Y.A.Titov^{1*}, M.S.Slobodyanik¹, V.V.Polybinskii²,
V.V.Chumak³

¹ Taras Shevchenko National University of Kiev,
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

² Lutsk branch of limited liability company
Medical college "Monada", 6 Domny Gordiuk Str.,
Lutsk, 43026, Ukraine

³ Ivan Franko State University of Zhytomyr, 40
Velyka Berdychivska Str., Zhytomyr, 10008, Ukraine

* e-mail: tit@univ.kiev.ua

Systematic investigation possibility of obtaining of $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($n=5$) type compounds with layered perovskite-like structure (LPS) in 46 equimolar systems of $A_4B_3O_{12} + A^{III}B^{III}O_3$ ($A = Ba, Sr, La, A' = Na, K, A'' = Ba, Sr, A^{III} = La, B = Ti, Nb, Ta, B^{III} = Ga, Fe, Sc, In, B^V = Sn, Zr, Ti, B^V = Nb, Ta$) type have been realized. The conditions of formation of $A_5B_4O_{15}$ -type compounds with LPS have been analyzed and necessary geometrical criteria of their buildup have been established.

Key words: compounds $A_nB_{n-1}O_{3n}$ - type, layered perovskite-like structure, equimolar systems.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_nB_nO_{3n+2}$, $A'A_{k-1}B_kO_{3k+1}$ and $A_mB_{m-1}O_{3m}$ // *Progr. Sol. St. Chem.* -2008. -36, № 4. -P. 253-387.
2. Kuang X., Allix M.M.B., Claridge J.B. et al. Crystal structure, microwave dielectric properties of B-cation deficient hexagonal perovskites $La_5M_xTi_{4-x}O_{15}$ ($x=0.5, 1$; $M = Zn, Mg, Ga, Al$) // *J. Materials Chem.* -2006. -16. -P. 1038-1045.
3. Fang L., Zhang H., Huang T.H. et al. Preparation, structure and dielectric properties of $Ba_4LaM-Nb_3O_{15}$ ($M=Ti, Sn$) ceramics // *Materials Res. Bull.* -2004. -39. -P. 1649-1654.
4. Jawahar I.N., Santha N.I., Sebastian M.T., Mahan P. Microwave dielectric properties of $MO-La_2O_3-TiO_2$ ($M=Ca, Sr, Ba$) ceramics // *J. Materials Res.* -2002. -17. -P. 3084-3089.
5. Fang L., Men S.S., Zhang H. et al. Structural and microwave dielectric properties of $Ba_{5-x}La_xTi_xNb_{4-x}O_{15}$ ceramics // *J. Electroceramics.* -2008. -21. -P. 137-140.
6. Gui D., Zhang H., Fang L., Xue L. Microwave dielectric properties of $Ba_4LaTiNb_{3-x}Ta_xO_{15}$ // *J. Materials Sci: Materials in Electronics.* -2008. -19. -P. 543-546.
7. Sebastian M.T. Dielectric Materials for Wireless

Communication. -Oxford: Elsevier, 2008.

8. Jawahar I.N., Mahan P., Sebastian M.T. $A_5B_4O_{15}$ ($A = Ba, Sr, Mg, Ca, Zn$; $B = Nb, Ta$) microwave dielectric ceramics // *Materials Lett.* -2003. -57. -P. 4043-4048.
9. Camba S., Petzelt J., Buixaderas E. et al. High frequency dielectric properties of $A_5B_4O_{15}$ microwave ceramics // *J. Appl. Phys.* -2001. -89. -P. 3900-3906.
10. Fang L., Diao C.L., Zhang H. et al. Preparation and characterization of two new dielectric ceramics $Ba_4NdTiNb_3O_{15}$ and $Ba_3Nd_2Ti_2Nb_2O_{15}$ // *J. Materials Sci.: Materials in Electronics.* -2004. -15. -P. 803-805.
11. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. Синтез і кристалічна структура $La_5Ti_3ScO_{15}$ // *Доп. НАН України.* -2012. -№ 1. -С. 151-157.
12. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. Кристалічна структура шаруватих перовськітів $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$ // *Там же.* -2013. -№ 5. -С. 160-166.
13. Armstrong R.A., Newnham R.E. Bismuth titanate solid solution // *Materials Res. Bull.* -1972. -7. -P. 1025-1034.
14. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* -1976. -A32. -P. 751-767.

REFERENCES

1. Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_nB_nO_{3n+2}$, $A'A_{k-1}B_kO_{3k+1}$ and $A_mB_{m-1}O_{3m}$. *Progr. Sol. St. Chem.* 2008. 36 (4); 253.
2. Kuang X., Allix M.M.B., Claridge J.B., Niu H.J., Rosseinsky M.J., Ibberson R.M., Iddles D.M. Crystal structure, microwave dielectric properties of B-cation deficient hexagonal perovskites $La_5M_xTi_{4-x}O_{15}$ ($x=0.5, 1$; $M = Zn, Mg, Ga, Al$). *J. Materials Chem.* 2006. 16: 1038.
3. Fang L., Zhang H., Huang T.H., Yuan R.Z., Dronskowski R. Preparation, structure and dielectric properties of $Ba_4LaMnNb_3O_{15}$ ($M = Ti, Sn$) ceramics. *Materials Res. Bull.* 2004. 39: 1649.
4. Jawahar I.N., Santha N.I., Sebastian M.T., Mahan P. Microwave dielectric properties of $MO-La_2O_3-TiO_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$) ceramics. *J. Materials Res.* 2002. 17: 3084.
5. Fang L., Men S.S., Zhang H., Liu Z.Q., Liu H.F. Structural and microwave dielectric properties of $Ba_{5-x}La_xTi_xNb_{4-x}O_{15}$ ceramics. *J. Electroceramics.* 2008. 21: 137.
6. Gui D., Zhang H., Fang L., Xue L. Microwave di-

- electric properties of $Ba_4LaTiNb_{3-x}Ta_xO_{15}$. *J. Materials Sci.: Materials in Electronics*. 2008. **19**: 543.
7. Sebastian M.T. *Dielectric Materials for Wireless Communication*. (Oxford: Elsevier, 2008).
 8. Jawahar I.N., Mahanan P., Sebastian M.T. $A_5B_4O_{15}$ ($A = Ba, Sr, Mg, Ca, Zn$; $B = Nb, Ta$) microwave dielectric ceramics. *Materials Lett.* 2003. **57**: 4043.
 9. Camba S., Petzelt J., Buixaderas E., Haubrich D., Vaneek P., Kuzel P., Jawahar I.N., Sebastian M.T., Mohanan P. High frequency dielectric properties of $A_5B_4O_{15}$ microwave ceramics. *J. Appl. Phys.* 2001. **89**: 3900.
 10. Fang L., Diao C.L., Zhang H., Yuan R.Z., Dronskowski R., Lui H.X. Preparation and characterization of two new dielectric ceramics $Ba_4NdTiNb_3O_{15}$ and $Ba_3Nd_2Ti_2Nb_2O_{15}$. *J. Materials Sci.: Materials in Electronics*. 2004. **15**: 803.
 11. Titov Y.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Polybinskii V.V., Rogkov M.V. Synthesis and crystal structure of $La_5Ti_3ScO_{15}$. *Dopov. NAN Ukraine*. 2012. (1): 151. [in Ukrainian].
 12. Titov Y.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Slobodyanik M.S., Polybinskii V.V. Crystal structure of layer perovskites $La_5Ti_3B^{III}O_{15}$. *Dopov. NAN Ukraine*. 2013. (5): 160. [in Ukrainian].
 13. Armstrong R.A., Newnham R.E. Bismuth titanate solid solution. *Materials Res. Bull.* 1972. **7**: 1025.
 14. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**: 751.

Надійшла 18.10.2016

УДК 621.315.592.4:549.641.1

А.Г.Белоус¹, О.И.Вьюнов^{1*}, С.Д.Кобилянская¹, А.А.Ищенко², А.В.Кулинич²

ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛЕНОК ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ОТ СООТНОШЕНИЯ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ И PbI_2 В ИСХОДНЫХ РАСТВОРАХ

¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03142, Украина

² Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Исследовано влияние условий синтеза (температуры и различных соотношений исходных реагентов $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в начальных растворах) на микроструктуру, фазовый состав, спектры поглощения и люминесценции органо-неорганических пленок галогенидных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Ключевые слова: органо-неорганические перовскиты, микроструктура, фазовый состав, спектры поглощения, спектры люминесценции.

ВВЕДЕНИЕ. К органо-неорганическим галогенидным перовскитам APbX_3 ($\text{A} - \text{CH}_3\text{NH}_3$, $\text{X} - \text{Cl, Br, I}$) в последнее время проявляется значительный научный интерес, поскольку на их основе возможна разработка элементов для преобразования солнечной энергии [1]. Этот класс соединений позволяет достичь высокого уровня фотовольтаических свойств при относительно низких затратах на их получение. Синтезировать органо-неорганические галогенидные перовскиты можно из растворов при невысоких температурах (80–150 °C). В то же время данные материалы имеют ряд недостатков, в частности, они характеризуются нестабильной структурой, которая деградирует под влиянием влаги и/или температуры [2]. С целью повышения химической стабильности органо-неорганических перовскитов были предприняты попытки улучшить морфологию пленок [3], изучить механизмы деградации [4, 5], разработать соответствующие конструкции элементов преобразования солнечной энергии, в которых обеспечивается защита пленок на основе органо-неорганических перовскитов от внешних воздействий [6].

Синтезируя перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, в ка-

честве исходных реагентов обычно используют соли $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и PbI_2 . Синтез пленок проводят в одну или две стадии [1]. В одну стадию пленку $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ получают осаждением на подложке из предварительно приготовленного раствора $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и PbI_2 , взятых в необходимых соотношениях. При получении органо-неорганических перовскитов применяли растворители, способные к координации Pb^{2+} : γ -бутиролактон (ГБЛ), диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) [7]. Качество пленки при одностадийном осаждении в значительной степени определяется процессами усадки и кристаллизации. Эти процессы при нагревании протекают одновременно, часто приводя к значительной усадке и, как следствие, к получению пленок с низким качеством [8, 9].

При использовании в качестве растворителя ДМФА или ГБЛ пленка $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ со структурой перовскита формируется через несколько минут при термообработке и имеет плохое качество покрытия поверхности [10]. Быстрое образование кристаллической структуры связывают с тем, что исходные реагенты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ и PbI_2 легко растворяются в ДМФА и ГБЛ с образованием катионов, ионов или ком-

© А.Г.Белоус, О.И.Вьюнов, С.Д.Кобилянская, А.А.Ищенко, А.В.Кулинич, 2017

плексов с молекулами растворителя [1]. Применение как растворителя ДМСО приводит к образованию прочных комплексов ДМСО– PbI_2 , что замедляет кристаллизацию перовскитной структуры при термообработке пленки и, как следствие, приводит к повышению ее качества [7, 11].

Используя одностадийный метод синтеза, авторы работы [12] впервые получили пленку $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ с равномерным покрытием подложки. Растворителем служил ДМФА, в котором были растворены $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ и PbI_2 в мольном соотношении 1:3.

Растворители ДМФА и ДМСО при синтезе органо-неорганических перовскитов могут передавать пару электронов для образования аддуктов Льюиса с Pb^{2+} . При растворении PbI_2 в ДМФА или ДМСО образуется светло-желтый раствор. Однако при добавлении избытка ионов иода раствор становится темно-желтым. Это связано с тем, что в растворе, в зависимости от концентрации ионов иода, образуются комплексы PbI_3^- , PbI_4^{2-} . В работе [3] установлено, что присутствие в растворе прекурсоров, которые используются для синтеза органо-неорганических перовскитов, различных комплексов (PbI_3^- , PbI_4^{2-}) по-разному влияет на микроструктуру полученной пленки. В частности, было показано [13], что варьирование стехиометрического соотношения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2$ от 1:1 до 1:3 в исходных растворах приводит к существенным изменениям в микроструктуре пленок. Это связано с различной степенью координации иод-плюмбатов в исходном растворе. Данное направление синтеза органо-неорганических пленок галогенидных перовскитов представляется весьма перспективным. Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии на микроструктуру, фазовый состав, спектры поглощения и люминесценции различных соотношений $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbI}_2$ в исходных растворах при синтезе органо-неорганических пленок галогенидных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Выяснению этих вопросов посвящена наша работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходными реагентами были иодид свинца PbI_2 (х.ч.) и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (х.ч.), а также предварительно синтезированный $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. Для этого иодистово-

дородную кислоту (раствор 57 % мас. в воде, х.ч.) и метиламин (раствор 40 % в метаноле, х.ч.) перемешивали в ледяной бане в течение 2 ч. Затем раствор выпаривали при 50 °С в течение 1 ч. Осадок ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) промывали три раза диэтиловым эфиром, сушили в вакууме и использовали далее без дополнительной очистки. Растворителем служил предварительно осушенный диметилформамид (ДМФА, х.ч.).

Для получения структур состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ исходные реагенты PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в стехиометрических соотношениях 1:1, 1:2 и 1:3 растворяли в ДМФА и перемешивали при температуре 70 °С в течение 1 ч до оптической прозрачности растворов от светло-желтого до оранжево-коричневого цвета. Для стабилизации структуры перовскита в состав $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ дополнительно вводили $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ в количестве 0,28 % мас. Синтез проводили в сухом боксе с относительной влажностью не более 10 %. Полученный раствор наносили на подложки из стекла методом spin-coating. Скорость вращения подложки составляла 40 об/с. Термообработку пленок осуществляли в температурном интервале 80–150 °С. Образовавшиеся пленки идентифицировали рентгенографическим методом по дифрактограммам порошков, снятым на установке ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение). Микроструктурные исследования проводили с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и сканирующего электронного микроскопа SEC mi-niSEM SNE 4500MB.

Спектры поглощения и флуоресценции пленок органо-неорганических перовскитов на стеклянных подложках регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3100 (Япония) и спектрофлуориметре Solar-CM2203 (Беларусь).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 показаны рентгенограммы пленок органо-неорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ после термообработки при 80 (а) и 150 °С (б), полученных при различных соотношениях исходных реагентов (PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). При соотношении 1:1 образец является однофазным при 80 °С, однако содержит фазу разложения PbI_2 при 150 °С. При соотношении 1:3 образец содержит остатки органических соединений при 80 °С, которые удаляются при

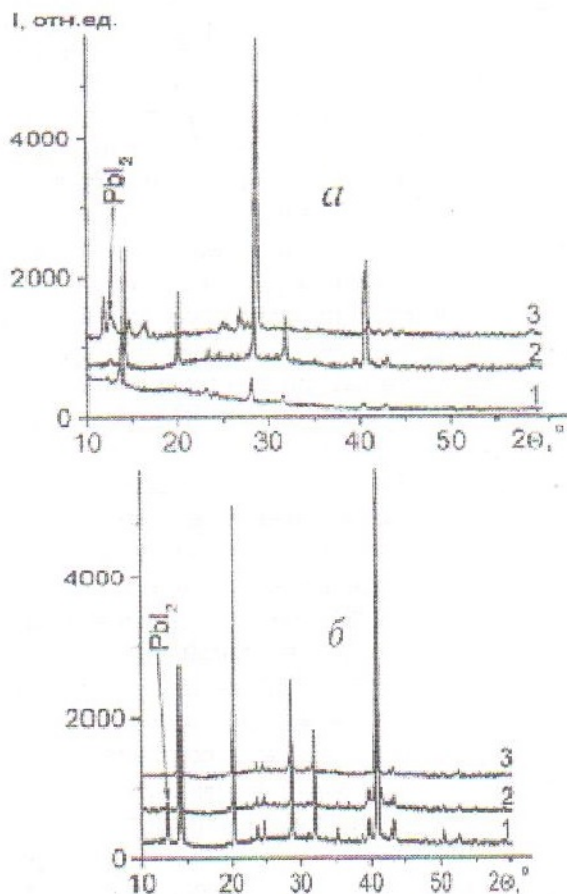


Рис. 1. Рентгенограммы пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ после термообработки при 80 (а) и 150 °С (б), полученных при различных соотношениях исходных реагентов (PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$): 1 — 1:1; 2 — 1:2; 3 — 1:3.

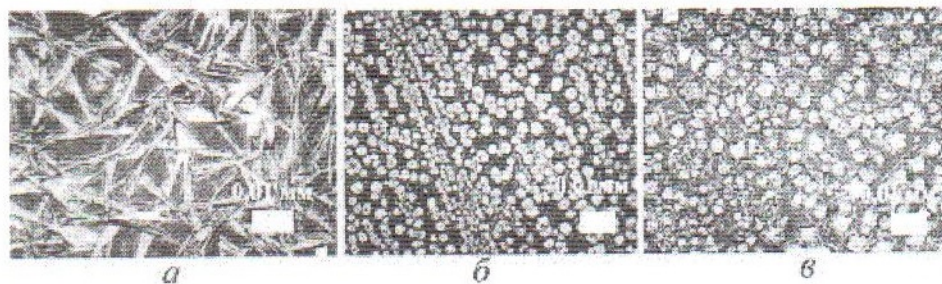


Рис. 2. Микроструктура пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ после термообработки при 80 °С при различных соотношениях исходных реагентов: а — 1:1; б — 1:2; в — 1:3.

термообработке при 150 °С. При соотношении 1:2 образец является однофазным в широком интервале температур.

Микроструктура пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученных методом spin-coating из растворов

с разным соотношением исходных реагентов PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (в стехиометрических соотношениях 1:1, 1:2 и 1:3), показана на рис. 2. Как видно из рисунка, форма и размер частиц пленок сильно зависит от стехиометрического соотношения исходных реагентов. При PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ = 1:1 пленки состоят из иглоподобных частиц, которые расположены вдоль плоскости подложки (рис. 2, а). В случае PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ = 1:2 были получены частички округлой формы (рис. 2, б). При увеличении количества метиламмоний иодида (PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ = 1:3) наблюдается плавный переход от круглых частиц к ограненным (рис. 2, в). Во всех трех случаях частицы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ преимущественно расположены в один слой.

По данным интерферометрии толщина пленок при стехиометрическом соотношении исходных реагентов (PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) и температуре термообработки 80 °С составляет 900 нм. Округлая форма частиц (в образцах с соотношением PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ = 1:2 и 1:3) затрудняет интерферометрические исследования, однако сохранение интенсивности рентгеновских пиков (данные не приводятся) позволяет предположить, что и толщина пленки также сохраняется.

На рис. 3 показаны фрагменты рентгенограмм (в области первых наиболее интенсивных пиков) пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученных при соотношении PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ = 1:2 и после термообработки при 150 °С с различным количеством нанесенных слоев. Видно, что высота рентгеновских пиков возрастает с увеличением количества слоев. Это позволяет предположить, что толщина полученной многослойной структуры нелинейно зависит от количества слоев в ней.

Изучены спектры поглощения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ после термообработки при 80 °С, полученных при различных соотношениях исходных реагентов (рис. 4). Сравнение кри-

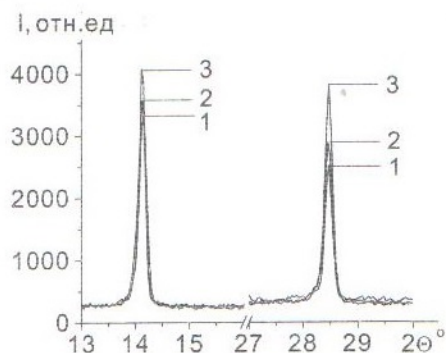


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученных при соотношении $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} = 1:2$ после термообработки при 150°C с различным количеством нанесенных слоев: 1 (1), 2 (2) и 3 (3).

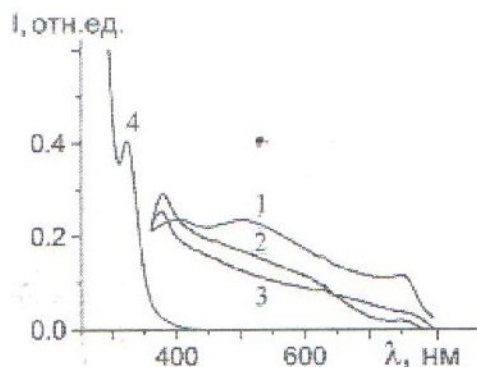


Рис. 4. Нормированные спектры поглощения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ после термообработки при 80°C , полученных при различных соотношениях исходных реагентов (PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$): 1:1 (1); 1:2 (2); 1:3 (3), а также исходного раствора для нанесения пленок в ДМФА (4).

вых 1–3 показывает, что с увеличением содержания $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ поглощение становится более избирательным — усиливается полоса в области 350–400 нм, а поглощение в остальной части исследованного диапазона снижается. В то же время в растворе область поглощения находится в диапазоне до 350 нм, причем полоса в области 327 нм может свидетельствовать о частичном взаимодействии компонентов смеси в растворе с образованием комплексов.

Интенсивность флуоресценции пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученных после термообработки при 80°C , закономерно возрастает при изменении соотношения исходных компонентов в ряду 1:1, 1:2 и 1:3. Аналогичная за-

кономерность наблюдается для образцов после термообработки при 150°C , хотя интенсивность флуоресценции в этом случае меньше. Максимумы полос в спектрах люминесценции пленок 1:2 и 1:3 совпадают с литературными данными (765 нм) [14]. Полоса флуоресценции пленки 1:1 сдвинута bathochromно (рис. 5), что, по-видимому, объясняется большей оптической плотностью на длинноволновом краю полосы поглощения этой пленки (рис. 4). Действительно, внутреннее перепоглощение (эффект внутреннего фильтра) может приводить к bathochromному сдвигу и падению интенсивности люминесценции [15].

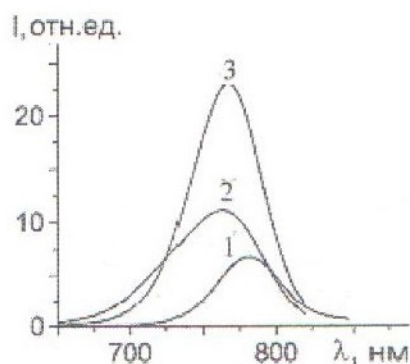


Рис. 5. Спектры флуоресценции пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ после термообработки при 80°C , полученных при различных соотношениях исходных реагентов (PbI_2 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$): 1:1 (1); 1:2 (2); 1:3 (3). Возбуждение при 450 нм.

ВЫВОДЫ. Исследовано влияния условий синтеза (температуры и различных соотношений исходных реагентов $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в начальных растворах) на микроструктуру, фазовый состав, спектры поглощения и люминесценции органо-неорганических пленок галогенидных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Температурный интервал формирования однофазного продукта ограничен неполным взаимодействием и присутствием промежуточных фаз (при температурах ниже 80°C), разложением перовскитной структуры с образованием PbI_2 (выше 150°C). При стехиометрическом соотношении исходных реагентов пленки состоят из иглообразных частиц, а при увеличении содержания метиламмоний ио-

дида спостерігається перехід до частинок округлої, і, далі, обмеженої форми. При цьому поглинання в оптичному діапазоні стає більш вибірковою: посилюється поглинання в області 350–400 нм.

**ЗАЛЕЖНІСТЬ МІКРОСТРУКТУРИ І ВЛАС-
ТВОСТЕЙ ПЛІВОК ОРГАНО-НЕОРГАНІЧ-
НИХ ПЕРОВСКІТІВ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ВІД СПІВ-
ВІДНОШЕННЯ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ І PbI_2 У ВИХІДНИХ
РОЗЧИНАХ**

А.Г.Білоус¹, О.І.В'юнов^{1*}, С.Д. Кобилянська¹,
О.О.Іщенко², А.В.Кулініч²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. ака-
деміка Палладіна, 32–34, Київ, 03142, Україна

² Інститут органічної хімії НАН України,
вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна
* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Досліджено вплив умов синтезу (темпера-
тури і різних співвідношень вихідних реагентів
 $\text{PbI}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ у вихідних розчинах) на мікро-
структуру, фазовий склад, спектри поглинання і
люмінесценції органо-неорганічних плівок гало-
генідних перовскітів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Ключові слова: органо-неорганічні перов-
скіти, мікроструктура, фазовий склад, спектри по-
глинання, спектри люмінесценції.

**DEPENDENCE OF MICROSTRUCTURE AND
PROPERTIES OF FILMS OF ORGANO-INOR-
GANIC PEROVSKITES $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ON THE
RATIO OF $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ AND PbI_2 IN THE INITI-
AL SOLUTIONS**

A.G.Belous¹, O.I.V'yunov^{1*}, S.D.Kobylians-
kaya¹, A.A.Ishchenko², A.V.Kulinich²

¹ Vernadsky Institute of General and Inorganic Che-
mistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
32–34 Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine

² Institute of Organic Chemistry of the National
Academy of Sciences of Ukraine,
5 Murmanskaya Str., Kiev, 02660, Ukraine

* e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

The effect of the synthesis conditions (tempera-
ture and different ratios of the initial reagents PbI_2 :
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ in the initial solutions) on the microstruc-
ture, phase composition, absorption and lumines-
cence spectra of organo-inorganic films of halide pe-
rovskites $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ has been studied.

К е у w o r d s: organic-inorganic perovskites,
microstructure, phase composition, absorption spec-
tra, luminescence spectra.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhao Y., Zhu K. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications // *Chem. Soc. Rev.* -2016. -**45**, № 3. -P. 655–689.
2. Vincent B. R., Robertson K. N., Cameron T.S., Knop Q. Alkylammonium lead halides. Pt 1. Isolated PbI_6^{4-} ions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Can. J. Chem.* -1987. -**65**, № 5. -P. 1042–1046.
3. Manser J.S., Saidaminov M.I., Christians J.A. et al. Making and breaking of lead halide perovskites // *Acc. Chem. Res.* -2016. -**49**, № 2. -P. 330–338.
4. Christians J.A., Miranda Herrera P.A., Kamat P.V. Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite upon controlled exposure to humidified air // *J. Amer. Chem. Soc.* -2015. -**137**, № 4. -P. 1530–1538.
5. Leguy A.I.M.A., Hu Y., Campoy-Quiles M. et al. Reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals, and solar cells // *Chem. Materials.* -2015. -**27**, № 9. -P. 3397–3407.
6. You J., Meng L., Song T.-B. et al. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers // *Nat. Nanotechnol.* -2016. -**11**, № 1. -P. 75–81.
7. Wu Y., Islam A., Yang X. et al. Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition // *Energy Environ. Sci.* -2014. -**7**, № 9. -P. 2934–2938.
8. Dualeh A., Tütoreault N., Moehl T. et al. Effect of annealing temperature on film morphology of organic-inorganic hybrid perovskite solid-state solar cells // *Adv. Funct. Materials.* -2014. -**24**, № 21. -P. 3250–3258.
9. Bi D., Yang L., Boschloo G. et al. Effect of different hole transport materials on recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite-sensitized mesoscopic solar cells // *J. Phys. Chem. Lett.* -2013. -**4**, № 9. -P. 1532–1536.
10. Kim H.-S., Im S. H., Park N.-G. Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research // *J. Phys. Chem. C.* -2014. -**118**, № 11. -P. 5615–5625.
11. Seo J., Park S., Kim Y.C. et al. Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed *p-i-n* perovskite solar cells // *Energy Environ. Sci.* -2014. -**7**, № 8. -P. 2642–2646.
12. Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites // *Science.* -2012.

-338, № 6107. -P. 643–647.

13. Manser J.S., Reid B., Kamat P.V. Evolution of organic-inorganic lead halide perovskite from solid-state iodoplumbate complexes // *J. Phys. Chem. C*. -2015. -**119**, № 30. -P. 17065–17073.
14. Gonzalez-Carrero S., Galian R.E., Perez-Prieto J. Organometal Halide Perovskites: Bulk Low-Dimension Materials and Nanoparticles // *Part. Part. Syst. Charact.* -2015. -**32**, № 7. -P. 709–720.
15. Lakowicz J.R. Fluorescence anisotropy. Principles of fluorescence spectroscopy. -New York: Springer, 1999. -P. 291–319.

REFERENCES

1. Zhao Y., Zhu K. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications. *Chem. Soc. Rev.* 2016. **45** (3): 655.
2. Vincent B.R., Robertson K.N., Cameron T.S., Knop Q. Alkylammonium lead halides. Pt 1. Isolated PbI_6 ions in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Can. J. Chem.* 1987. **65** (5): 1042.
3. Manser J.S., Saidaminov M.I., Christians J.A., Bakr O.M., Kamat P.V. Making and breaking of lead halide perovskites. *Acc. Chem. Res.* 2016. **49** (2): 330.
4. Christians J.A., Miranda Herrera P.A., Kamat P.V. Transformation of the excited state and photovoltaic efficiency of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite upon controlled exposure to humidified air. *J. Amer. Chem. Soc.* 2015. **137** (4): 1530.
5. Leguy A.I.M.A., Hu Y., Campoy-Quiles M., Alonso M.I., Weber O.J., Azarhoosh P., Van Schilfgaarde M., Weller M.T., Bein T., Nelson J. Reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals, and solar cells. *Chem. Materials*. 2015. **27** (9): 3397.
6. You J., Meng L., Song T.-B., Guo T.-F., Yang Y.M., Chang W.-H., Hong Z., Chen H., Zhou H., Chen Q. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport

layers. *Nat. Nanotechnol.* 2016. **11** (1): 75.

7. Wu Y., Islam A., Yang X., Qin C., Liu J., Zhang K., Peng W., Han L. Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition. *Energy Environ. Sci.* 2014. **7** (9): 2934.
8. Dualeh A., Tetreault N., Moehl T., Gao P., Nazee-ruddin M.K., Gratzel M. Effect of annealing temperature on film morphology of organic-inorganic hybrid perovskite solid-state solar cells. *Adv. Funct. Materials*. 2014. **24** (21): 3250.
9. Bi D., Yang L., Boschloo G., Hagfeldt A., Johansson E.M.J. Effect of different hole transport materials on recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite-sensitized mesoscopic solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. **4** (9): 1532.
10. Kim H.-S., Im S. H., Park N.-G. Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research. *J. Phys. Chem. C*. 2014. **118** (11): 5615.
11. Seo J., Park S., Kim Y.C., Jeon N.J., Noh J.H., Yoon S.C., Seok S.I. Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed p-i-n perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.* 2014. **7** (8): 2642.
12. Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*. 2012. **338** (6107): 643.
13. Manser J.S., Reid B., Kamat P.V. Evolution of organic-inorganic lead halide perovskite from solid-state iodoplumbate complexes. *J. Phys. Chem. C*. 2015. **119** (30): 17065.
14. Gonzalez-Carrero S., Galian R.E., Perez-Prieto J. Organometal Halide Perovskites: Bulk Low-Dimension Materials and Nanoparticles. *Part. Part. Syst. Charact.* 2015. **32** (7): 709.
15. Lakowicz J.R. Fluorescence anisotropy. Principles of fluorescence spectroscopy. (New York: Springer, 1999): 291.

Поступила 31.03.2017

УДК 546.26-162: 541.13:549.21

М.О.Данилов^{1*}, И.А.Русецкий¹, И.А.Слободянюк¹, Г.И.Довбешко²,
О.Ю.Хижун³, В.В.Стрельчук⁴, Г.Я.Колбасов¹

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ КИСЛОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

¹ Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32-34, Киев, 03142, Украина

² Институт физики НАН Украины, просп. Науки, 46, Киев, 03142, Украина

³ Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина

⁴ Институт физики полупроводников им. В.Е.Лашкарева НАН Украины, просп. Науки, 41, Киев, 03028, Украина

* e-mail: daniilovmickle@rambler.ru

Из многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) электрохимическим методом получен восстановленный оксид графена. Потенциалы для окисления и восстановления МУНТ выбраны, исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов углерода. Окисление МУНТ проведено в кислой среде при потенциале +3 В, а восстановление – в щелочной среде при –1.4 В (отн. ХСЭ). Получение графеновых структур доказано электронной микроскопией, рентгенофазовым анализом, РФС, ИК-спектрами и спектрами комбинационного рассеяния. Исследованы разрядные характеристики кислородных электродов на основе полученных графеновых материалов. Синтезированные материалы являются стабильными и каталитически активными материалами, пригодными в качестве носителя катализаторов для кислородных электродов источников тока.

Ключевые слова: электроокисление и электровосстановление углеродных нанотрубок, восстановленный оксид графена, электрокатализ, электродный материал, кислородный электрод.

ВВЕДЕНИЕ. Применение воздушного или кислородного электрода в устройствах, генерирующих электрическую энергию, перспективно, поскольку не создает экологических проблем и позволяет экономить невозобновляемые природные ресурсы. Воздушный или кислородный электрод в источниках тока представляет собой трехфазную систему электрод–электролит–газ, где процессы генерации электрического тока локализованы на границе раздела этих фаз. Величина генерируемого тока на таком газодиффузионном электроде зависит от площади зоны контакта трех фаз. Электрод состоит из катализатора и носителя, взаимодействие между которыми определяет в основном величину генерируемого тока. Наиболее эффективным катализатором восстанов-

ления кислорода является платина, однако она имеет существенный недостаток — высокую стоимость. Существует огромное количество работ по исследованию иных эффективных каталитических материалов [1]. Другая важная проблема — каталитически активный и стабильный носитель, и в этой связи актуальны исследования нового наноуглеродного материала — графена в качестве электродного материала для литий-ионных аккумуляторов [2], а также как носителя катализаторов в топливных элементах [3–7].

Известны следующие методы получения графена из углеродных нанотрубок [8]: интеркаляция щелочно-земельных элементов и азота; плазменное травление; микроволновое разворачивание; каталитическое развора-

© М.О.Данилов, И.А.Русецкий, И.А.Слободянюк, Г.И.Довбешко, О.Ю.Хижун, В.В.Стрельчук, Г.Я.Колбасов, 2017

чивание наночастицами металлов; ультразвуковое разворачивание; воздействие лазерного излучения; воздействие электрического тока; высокотемпературное гидрирование; воздействие зонда сканирующего туннельного микроскопа; электрохимическое разворачивание; окислительно-восстановительный химический синтез. Из приведенных методов наиболее технологичным является электрохимический, благодаря возможности управления процессом за счет изменения трех параметров — напряжения, силы тока и времени.

В литературе описаны электрохимические методы получения слоистого графена при катодных или анодных потенциалах для водных или неводных электролитов [9]. Приведены способы получения электрохимически восстановленного оксида графена (ЭВОГ) при потенциале от 0 до -1.2 В (отн. ХСЭ) в нейтральном фосфатном буферном растворе, приготовленном из Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 при pH 7.2, из промышленно выпускаемого оксида графена (ОГ) [10] и ОГ, полученного химическим окислением графита [11]. Показана возможность получения ЭВОГ в 1 М КОН при потенциалах восстановления в диапазоне от -0.6 до -1.5 В (относительно Ag/AgCl) [12]. Электрод на основе ЭВОГ, полученный при -1.2 В, продемонстрировал лучшую каталитическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода в щелочной среде.

Описано получение ЭВОГ в 0.5 М растворе NaCl при потенциалах от -1.2 В до 0 на композитном электроде на основе смеси промышленно выпускаемых многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и ОГ, осажденных без связующего на платиновую пластину [13]. В работе [14] описано электрохимическое восстановление ОГ, полученного химическим окислением графита, осажденного из водной дисперсии на стеклоуглерод. Восстановление проводили в фосфатном буферном растворе при pH 4.12 и в нейтральном при pH 7.22, а также в щелочных растворах при pH 10.26 и 12.11. Потенциалы — -0.87 , -0.9 , 0.97 и 1.02 В (отн. ХСЭ) соответственно [14]. В работе [15] исследовано электрохимическое восстановление ОГ в 0.1 М Na_2SO_4 при по-

тенциалах от -1.0 до 1.0 В относительно обратимого водородного электрода, полученного химическим окислением графита, осажденного из водной дисперсии на стеклоуглерод.

Хотя обширные исследования были проведены для получения графеновых нанолитов с помощью электрохимического отшелушивания графита [9], Пиллаи и его сотрудники являются единственной группой, предположившей, что в водных электролитах с использованием электрохимического окисления-восстановления возможно продольное расщепление и разворачивание одностенных [16] и многостенных углеродных нанотрубок [17]. Согласно Пиллаи, индуцирование электрического поля на границе раздела фаз приводит к углерод-углеродному расщеплению, аналогично механизму окисления олефинов [18, 19] до диола, посредством образования сложного марганцевого эфира. Далее диол окислялся с образованием кетогрупп и полным разрывом связи $\text{C}=\text{C}$ [20, 21].

Экспериментальные исследования [9], а также результаты, полученные Туром и его сотрудниками [22–24], показали, что разворачивание МУНТ, наиболее вероятно, связано с интеркаляцией окисленных молекул в дефекты многостенных углеродных нанотрубок.

В работах [25–29] описано образование поверхностных групп на высоко ориентированном пиролитическом графите (ВОПГ) при электрохимическом окислении и интеркаляции кислотных анионов. Был изучен механизм электроокисления в серной кислоте и показано образование спиртовых и других функциональных групп на базисной плоскости поверхности ВОПГ [27]. В результате окисления поверхность стала гидрофильной по своей природе [30]. Это явление оказалось полезным для диспергирования ОГ в деионизированной воде [31]. Использование серной кислоты приводит к сильному окислению графеновых поверхностей с образованием тонких листов ОГ с большим количеством дефектов [32]. Высокое удельное сопротивление оксида графена обусловлено дефектами, вызванными повреждениями sp^2 -структуры [33].

Графен, как правило, получают в виде

смеси моно-, би- и мультислойных (3–10 монослоев) нерегулярных структурированных хлопьев или плоских листов [34].

В литературе [13–15] есть сведения о том, что электрохимическое восстановление оксида графена до графена возможно в различных средах. Однако данные об электрохимическом окислении МУНТ с получением восстановленного оксида графена нами не были выявлены.

Цель нашей работы — исследование возможности электрохимического получения простым способом графеновых электродных материалов для кислородных электродов топливных элементов методом анодного окисления МУНТ и дальнейшее электрохимическое восстановление полученного материала.

Исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов углерода [35], для его окисления в кислой среде необходимо использовать потенциалы более электроположительные, чем +0.528 В. При электрохимическом окислении многостенных углеродных нанотрубок потенциал электрода будет более электроположительным из-за поляризации материала электрода-токоотвода, омических потерь в МУНТ и кинетических затруднений. Это подтверждается экспериментальными данными по окислению МУНТ в серной кислоте при потенциалах от 0.7 до 4.8 В (отн. ХСЭ) [36]. В обзоре [9] рассмотрен ряд работ по анодному окислению различных видов углерода в серной кислоте на электродах из разных материалов при напряжении от 1 до 10 В. При анализе опубликованных работ мы не нашли однозначного вывода о возможности получения восстановленного оксида графена анодным окислением МУНТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для электрохимического получения восстановленного оксида графена были выбраны многостенные углеродные нанотрубки. Внешний диаметр МУНТ составлял около 10–30 нм, удельная поверхность — $230 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпная плотность — $25\text{--}30 \text{ г}/\text{дм}^3$, количество стенок — от 8 до 15. Анодное окисление углеродных нанотрубок проводили в стеклянном стаканчике емкостью 150 мл, навеска МУНТ — 1 г, электролит — 96 %-й

раствор серной кислоты. Контейнером для окисления МУНТ был мешочек из кислотоустойчивой мембраны. Плотное прижатие электрода к навеске МУНТ обеспечивали фторопластовые вкладыши. В качестве анода использовали платину, катода — титановый электрод. Углеродные нанотрубки окисляли в гальваностатическом режиме. Во всех экспериментах применяли хлорсеребряный электрод сравнения, соединенный через солевой мостик.

Для электрохимического восстановления материала, полученного анодным окислением МУНТ, навеску промывали дистиллированной водой и помещали в мешочек из мембраны, устойчивой в щелочном растворе. Электрохимическое восстановление графенового материала из анодно окисленных МУНТ выполняли в кварцевом стакане емкостью 150 мл на катоде в растворе 6 М КОН. Катодом служил никелевый электрод, анодом — окисно-никелевый электрод, применяемый в никель-металлогидридных аккумуляторах. Для плотного прижатия электрода к навеске применяли фторопластовые вкладыши. Электрохимическое восстановление окисленных углеродных нанотрубок проводили в гальваностатическом режиме при потенциале -1.4 В в течение 4 ч.

Полученные анодным окислением образцы исследовали с помощью электронного микроскопа JEM-100 CXII. Рентгенофазовый анализ осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 при излучении $\text{CuK}\alpha$.

Спектры комбинационного рассеяния исходных и подвергшихся обработке МУНТ регистрировали при помощи спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon. В эксперименте использовали Ar-Kr ионный лазер с длиной волны возбуждения 514 нм и мощностью 2 мВт. Излучение на образец было сфокусировано оптическим объективом с 50-кратным увеличением. Наличие примесей в образцах определяли с помощью ИК-спектроскопии в RAS (reflection-absorption) моде с помощью спектрометра IFS-66 Bruker. Для обработки и анализа спектров применяли программу Opus 4.2.37. При калибровке волнового числа эталоном был образец Si с линией 520 см^{-1} . Образцы проанализированы также с помощью инфракрасной

(ИК) спектроскопии. ИК-спектры получены в области $400\text{--}7000\text{ см}^{-1}$ на Фурье-спектрометре IFS 66 Bruker с разрешением 0.5 см^{-1} и точностью определения длины волны 0.01 см^{-1} . Воспроизводимость для частоты составляла 0.5 см^{-1} , для оптической плотности — 0.005. Деconvolution и разложение спектральных полос поглощения осуществляли по методу второй производной. Присутствие кислородсодержащих групп в электрохимически восстановленном оксиде графена (ЭВОГ) выявляли с помощью прибора UHV-Analysis-System производства SPECS Surface Nano Analysis Company (Берлин, Германия), оборудованного полусферическим анализатором 150. Рентгенофлуоресцентные спектры (РФС) ЭВОГ и электрохимически окисленных МУНТ измеряли в камере UHV-Analysis-System при остаточном давлении менее $8 \cdot 10^{-8}$ Па. РФС материалов исследовали при использовании источника рентгеновского MgK_{α} -излучения ($E = 1253.6\text{ эВ}$) и регистрировали при постоянном задерживающем потенциале 30 эВ. Кроме того, для исследования ЭВОГ и электрохимически окисленных МУНТ в настоящей работе применяли также возможности рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС), измеряя на спектрометре-монохроматоре РСМ-500 SK_{α} -полосу, которая дает информацию об энергетическом распределении $\text{C}2p$ -состояний в углеродсодержащих материалах [37, 38]. Для измерения SK_{α} -полос в спектрометре-монохроматоре РСМ-500 использовали дифракционную решетку (600 штрихов/мм, радиус кривизны $R = 6026\text{ мм}$) и вторичный электронный умножитель VEU-6 с фотокатодом CsI. При исследовании SK_{α} -полос режим работы электронной трубки спектрометра РСМ-500 выбирали следующим: ускоряющее напряжение $U_a = 5.0\text{ кВ}$, анодный ток $I_a = 2.2\text{ мА}$. Энергетическое разрешение спектрометра РСМ-500 при исследовании SK_{α} -полос ЭВОГ и электрохимически окисленных МУНТ составляло 0.25 эВ.

Из полученных материалов методом пресования были изготовлены двухслойные кислородные электроды. Гидрофобный слой состоял из 0.07 г/см^2 ацетиленовой сажи с 25 %-м содержанием политетрафторэтилена, а актив-

ный слой содержал 0.02 г/см^2 синтезированного материала с 5 %-м содержанием политетрафторэтилена. Исследования проводили на макете топливного элемента, при этом в качестве анода использовали цинковый электрод. Макет для испытания газодиффузионных электродов описан в работе [39]. Электролитом служил раствор 6 М КОН. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, соединенный через солевой мостик. Электрохимические нагрузочные характеристики снимали в гальваностатическом режиме. Источником кислорода служил U-образный электролизер со щелочным электролитом. Кислород подавался к газовым электродам под избыточным давлением 0.01 МПа. Перед проведением измерений кислородный электрод продували кислородом в течение часа.

Характеристики кислородных электродов на основе полученных электродных материалов сравнивались с характеристиками электродов на основе МУНТ с нанесенной платиновой чернью. Платину наносили из водного раствора, содержащего 3 % H_2PtCl_6 и 0.2 % ацетата свинца (II), электрохимическим циклированием при напряжении 1 В в течение 2 мин, направление тока менялось через 30 с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследовали зависимость электрохимических характеристик кислородных электродов от времени окисления МУНТ. Анодное окисление МУНТ осуществляли при потенциале +3 В в течение 1.5, 4, и 5 ч. Как видно из вольт-амперных кривых, снятых на кислородных электродах (рис. 1, а), при увеличении времени анодного окисления до 4 ч электрохимические характеристики этих электродов улучшаются (рис. 1, а, кривая 2). При дальнейшем увеличении времени окисления характеристики сильно не изменяются (рис. 1, а, кривая 3). Также было проведено окисление МУНТ в течение 4 ч при потенциалах, которые варьировались от 1.8 до 4.5 В. Анодное окисление МУНТ при потенциале 3.0 В приводило к получению наиболее каталитически активных материалов для кислородных электродов (рис. 1, б).

Материалы, полученные анодным окислением МУНТ, были восстановлены в щелоч-

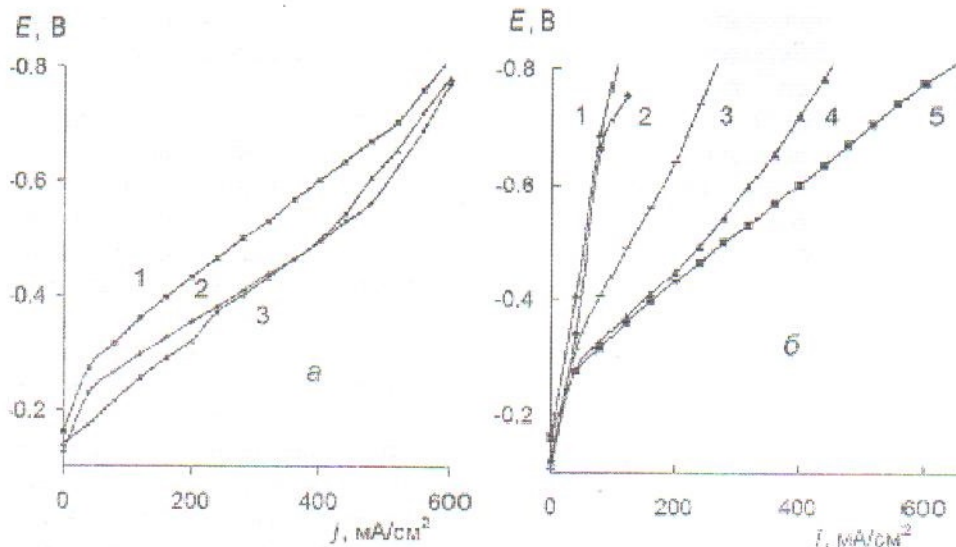


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики кислородных электродов из электрохимически окисленных МУНТ при потенциале +3 В (а), время окисления, ч: 1—1.5; 2—4; 3—5; б — при потенциалах, В: 1—0 (исходные МУНТ); 2—1.8; 3—4.5; 4—2.5; 5—3.0.

ном электролите при потенциале -1.4 В в течение 4 ч. На рис. 2 приведены электронные микрофотографии образцов, полученных электрохимическим окислением углеродных нанотрубок, а также после их электрохимического восстановления. Как следует из микрофотографий, при анодном окислении углеродных нанотрубок (а) получают образцы графеноподобного материала. Дальнейшее восстановление этого образца немного изменяет его структуру (б). Близко расположенные метки атомов углерода в дифракционном кольце показывают,

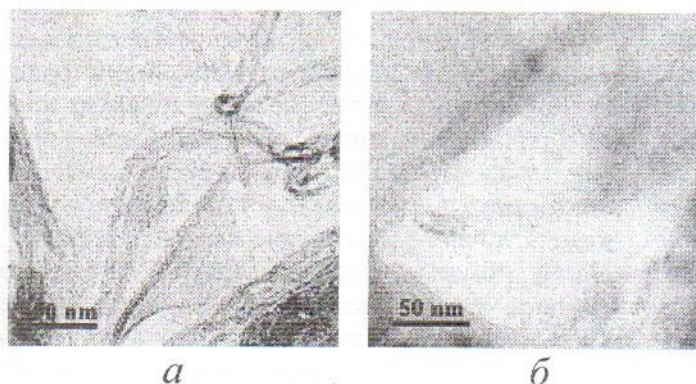


Рис. 2. Микрофотографии электрохимически окисленных МУНТ (а), электрохимически восстановленного материала из окисленных МУНТ (б).

что образец представляет собой блок волнообразных плоских листов. О получении таких материалов также упоминается в работе [34].

На рис. 3 приведены спектры комбинационного рассеяния, снятые при возбуждении длиной волны 514 нм и мощностью 0.6 мВт для материала, полученного анодным окислением МУНТ в кислой среде, а также после его электрохимического восстановления. Спектры комбинационного рассеяния, как и ИК-поглощение

(рис. 4), показывают, что МУНТ после электрохимической обработки переходят в частицы меньшего размера, причем в материале присутствуют все маркерные полосы, характеризующие графитовые структуры, а именно, D -, G - и $2D$ -полосы [40]. Положение, интенсивности и полуширины полос являются отображением тех изменений, которые происходят в образцах в результате приложенных воздействий. После восстановления для окисленного образца наблюдается низкочастотное смещение положения частот полос, а именно G -моды на 1580 (в окисленном — 1583 cm^{-1}), полуширины полосы 39.5 (в окисленном — 42 cm^{-1}), что характеризует идеальную графитовую структуру и D -моду при 1355 (в окисленном — 1358 cm^{-1}), полуширина полосы 46.6 (в окисленном — 49.2 cm^{-1}). Все это подтверждает, что образцы получены из нанотрубок диаметром больше 1 нм [41]. Восстановление приводит к сокращению полуширины полос для обеих мод на 2.5 – 3 cm^{-1} и уменьшению отношения интенсивности D -и G -мод с 0.98 до 0.65 . Исходя из анализа полос, а именно, интенсивности $2D$ -полосы и ее отношения к G -моду по-

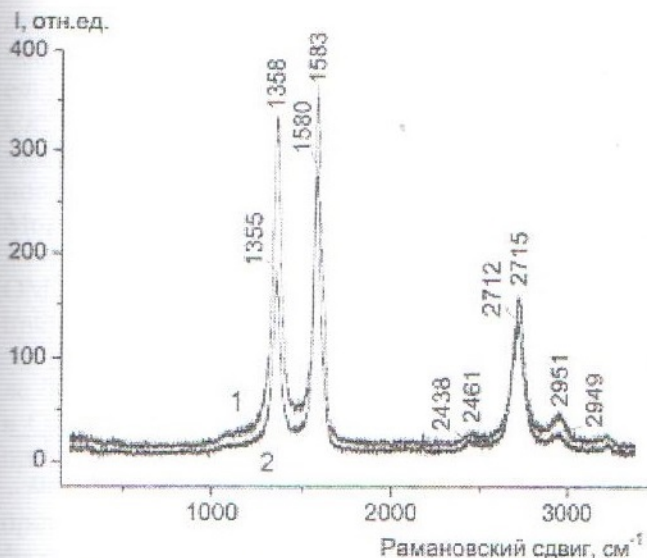


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния: 1 — материала, полученного анодным окислением МУНТ; 2 — электрохимически восстановленных окисленных МУНТ.

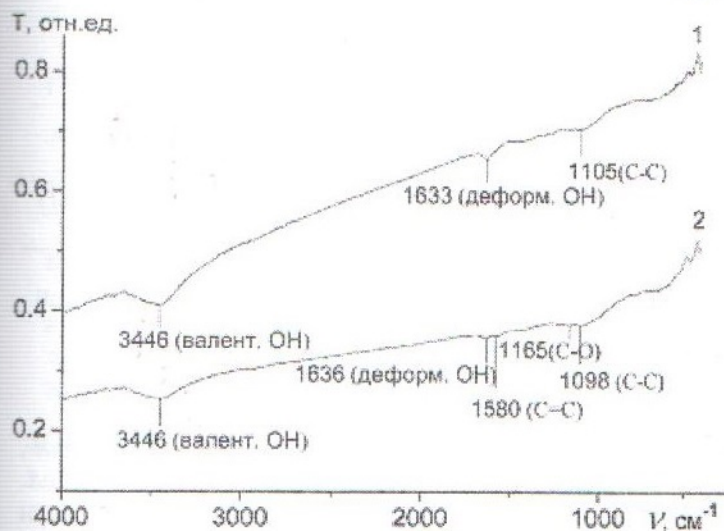


Рис. 4. ИК-спектры: 1 — исходные МУНТ; 2 — материал, полученный анодным окислением МУНТ с последующим электрохимическим восстановлением.

сле окисления МУНТ, кристалличность полученных материалов ухудшается, а после восстановления — улучшается. Об этом свидетельствуют и данные рентгеноструктурного анализа. Спектры комбинационного рассеяния МУНТ были хорошо охарактеризованы в предыдущих работах [42].

На рис. 4 представлены ИК-спектры образцов полученного материала. Как видно из подобия спектров, при анодном окислении МУНТ получают образцы восстановленного оксида графена, дальнейшее электрохимическое восстановление этого материала не приводит к существенным изменениям оксидных групп углерода. В исходных образцах МУНТ и в образцах после их электрохимической обработки присутствуют одни и те же молекулярные группы, а именно OH, C—O, C=C (рис. 4). При этом полученный материал является все же окисленной формой графена, причем окисление носит поверхностный, а не объемный характер, о чем свидетельствует комбинационное рассеяние света и рентгеноструктурный анализ.

Обзорные РФС-спектры ЭВОГ и материала, полученного путем окисления МУНТ (ОМУНТ), представлены на рис. 5, а. Данные РФС показывают, что поверхность ОМУНТ

содержит атомы кислорода с энергией связи остовных O1s-электронов, равной 531.8 эВ. Эта энергия связи представляет собой суперпозицию адсорбированных кислородсодержащих групп и кислорода, связанного с ОМУНТ. При переходе от ОМУНТ к ЭВОГ, как показано на рис. 5, а, относительная интенсивность спектра O1s-электронов уменьшается, в то время как энергия связи O1s-электронов увеличивается примерно на 0.6 эВ (рис. 5, б). Присутствие кислородсодержащих, адсорбированных на поверхности ЭВОГ, карбоксильных групп обусловлено нахождением образца на воздухе в течение сравнительно длительного времени (несколько недель). Из детальных измерений спектров остовных C1s-электронов ОМУНТ и ЭВОГ (рис. 5, в) вид-

но, что максимумы обоих спектров совпадают в пределах точности измерений ± 0.05 эВ. Следует отметить, что максимумы спектров остовных C1s-электронов в ОМУНТ и ЭВОГ (284.45–284.50 эВ) расположены очень близко к таковому в графите, а именно 284.4 эВ [43]. Плечо с энергией связи приблизительно-

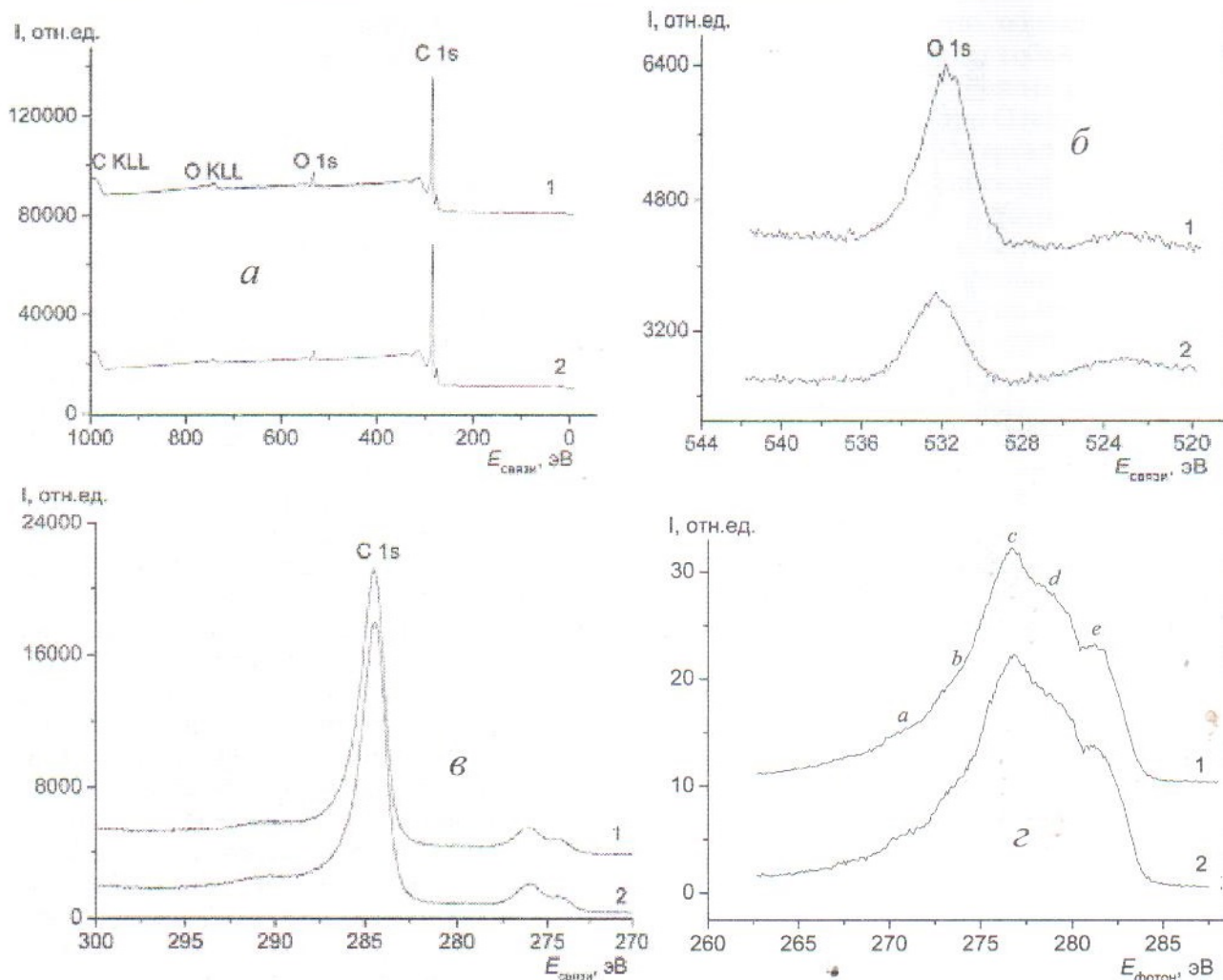


Рис. 5. Обзорные РПС-спектры (а), РПС-спектры основных O1s (б) и C1s (в) электронов, а также рентгеновские эмиссионные SK_{α} -полосы (г) ОМУНТ (1) и ЭВОГ (2).

но 286.3 эВ, расположенное вблизи основного пика спектров основных C1s-электронов, возникает из-за наличия гидроксильных групп $\equiv\text{C}-\text{OH}$, плечо при 287.6 эВ — из-за $>\text{C}=\text{O}$ карбонильных групп, а плечо при 288.8 эВ является результатом присутствия $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ карбоксильных групп. Сообщалось [8], что во многих углеродсодержащих материалах спектры основных O1s-электронов демонстрируют наличие трех компонентов с энергией связи порядка 531.6, 533.3 и 534.7 эВ, которые соответствуют связям $\text{O}=\text{C}$, $\text{O}-\text{C}$ и $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ соответственно.

На рис. 5, г представлены рентгеновские

эмиссионные SK_{α} -полосы ОМУНТ и ЭВОГ, они похожи в обоих исследованных образцах. Известно, что в высокоэнергетической части рентгеновских эмиссионных SK_{α} -полос МУНТ и графита, соответствующей энергетическому положению особенностей тонкой структуры "с"—"d" и "e" SK_{α} -спектров (рис. 5, г), локализованы C2p-состояния, которые принимают участие в формировании $\pi+\sigma$ - и π -связей соответственно [44–46]. Эти состояния соответствуют C2p-состояниям в смешанном $\text{pp}\sigma+\text{rr}\pi$ - и чистом $\text{rr}\pi$ -взаимодействии [46] в этих углеродных материалах. Как видно на рис. 5, г, при переходе от ОМУНТ к ЭВОГ количе-

ство подполос $СК_{\alpha}$ -спектров и их энергетическое положение существенно не изменяются. Правда, как видно из рис. 5, в, максимум "с" $СК_{\alpha}$ -полосы, соответствующий $C2p$ -состояниям смешанных $pp\sigma + pp\pi$ -взаимодействий, немного уже по сравнению с таковым в ЭВОГ. Можно предположить, что в энергетической области вблизи максимума "с" $СК_{\alpha}$ -полосы в ОМУНТ сосредоточены также $C2p$ -состояния, принимающие участие в формировании связей С-О в исследуемом углеродном материале. К сожалению, интенсивность $ОК_{\alpha}$ -спектра в ОМУНТ была довольно низкой для интерпретации особенностей ее тонкой структуры.

Рентгенограммы полученных образцов приведены на рис. 6. Как следует из рентгенофазового анализа, после анодного окисления

I , отн.ед.

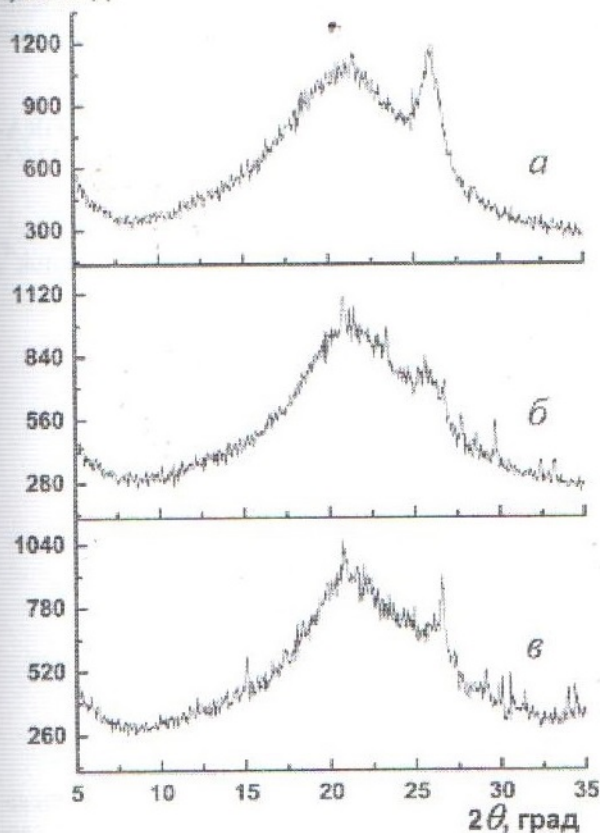


Рис. 6. Рентгенограммы: *a* — исходных углеродных нанотрубок; *б* — образца, полученного окислением МУНТ в H_2SO_4 в течение 4 ч при потенциале 3.0 В; *в* — электрохимически восстановленного образца, полученного из окисленных МУНТ.

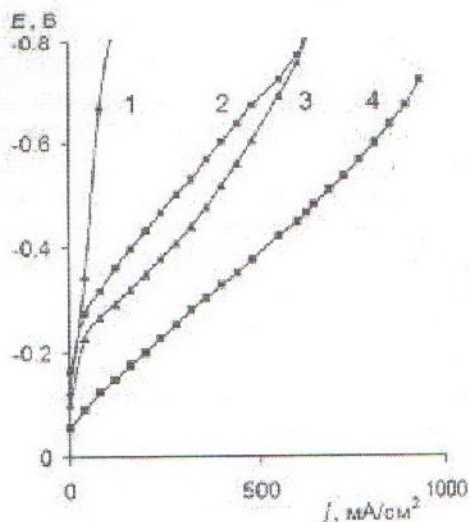


Рис. 7. Зависимость потенциала (E) от плотности тока (j) для кислородных электродов из: 1 — исходных МУНТ; 2 — образца графена, полученного окислением МУНТ; 3 — полученного электрохимическим восстановлением оксида графена; 4 — МУНТ с платиновой чернью 10 % мас.

МУНТ получается восстановленный оксид графена, и дальнейшее восстановление этого образца не приводит к видимым на рентгенограмме результатам, хотя пик, относящийся к графиту, сужается и незначительно смещается в сторону увеличения угла, что обозначает изменение межплоскостного расстояния по сравнению с исходным образцом. Пик вблизи 10° , который связывают с оксидом графена, на рентгенограмме отсутствует.

На рис. 7 представлены сравнительные характеристики кислородных электродов на основе исходных МУНТ (кривая 1), образцов частично восстановленного оксида графена, полученного анодным электрохимическим окислением МУНТ (кривая 2), образцов полученных электрохимическим восстановлением окисленных МУНТ (кривая 3) и МУНТ с нанесенной платиной (кривая 4). Как видно из рисунка, электроды на основе восстановленного электрохимическим методом оксида графена по своим электрокаталитическим характеристикам приближаются к электродам на основе платиносодержащих материалов. Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод, что, используя анодное окисление МУНТ

при потенціалі 3 В (отн. ХСЭ) на протяженні 4 ч в 96 %-й серній кислоті, можна отримувати відновлений оксид графену. Дальніше електрохімічне відновлення зразка приводить до невеликого збільшення електрокаталітичної активності (крива 3). Кислородні електроди на основі електрохімічно отриманих зразків графену в гальваностатичному режимі при щільностях струму 200 мА/см² були стабільні впродовж шести місяців.

ВИВОДИ. Катодним електрохімічним відновленням оксиду графену, отриманого з анодно окислених багатостінних вуглецевих нанотрубок, в лужному середовищі при потенціалі -1.4 В був синтезований електрохімічно відновлений оксид графену. С допомогою електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу, рентгеновської фотоелектронної та емісійної спектроскопії, спектрів ІК-поглинання та комбінаційного розсіювання підтверджено можливість отримання відновленого оксиду графену з вуглецевих нанотрубок електрохімічним методом. Представлений метод отримання відновленого оксиду графену простий та технологічний в застосуванні. В результаті електрохімічних досліджень встановлено, що отримані зразки електрохімічно відновленого оксиду графену є перспективними матеріалами як носії каталізаторів для кислородних електродів паливних елементів.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОТРИМАННЯ ГРАФЕНОВИХ СТРУКТУР З ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ДЛЯ КИСНЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ

М.О.Данилов^{1*}, І.А.Русецкий¹, І.О.Слободянюк¹, Г.І.Довбешко², О.Ю.Хижун³, В.В.Стрельчук⁴, Г.Я.Колбасов¹

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03142, Україна

² Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Київ, 03680, Україна

³ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, вул. Крижанівського, 3, Київ, 03142, Україна

⁴ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, просп. Науки, 41, Київ, 03028, Україна
* e-mail: danilovmickle@rambler.ru

Електрохімічним методом синтезовано відновлений оксид графену з багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ). Окислення БВНТ проводили в кислому середовищі при потенціалі +3 В, а відновлення — в лужному середовищі при -1.4 В (відн. ХСЕ). Отримання графенових структур доведено електронною мікроскопією, рентгенофазовим аналізом, РФС, ІК-спектрами та спектрами комбінаційного розсіювання. Досліджено вольт-амперні характеристики кисневих електродів на основі одержаних графенових матеріалів. Синтезовані матеріали є стабільними та каталітично активними матеріалами в якості носіїв каталізаторів кисневих електродів джерел струму.

Ключові слова: електроокислення і електровідновлення вуглецевих нанотрубок, відновлений оксид графену, електрокаталіз, електродний матеріал, кисневий електрод.

ELECTROCHEMICAL PREPARATION OF GRAPHENE STRUCTURES FROM CARBON NANOTUBES FOR OXYGEN ELECTRODES

M.O.Danilov^{1*}, I.A.Rusetskiy¹, I.A.Slobodyanyuk¹, G.I.Dovbeshko², O.Yu.Khyzhun³, V.V.Strelchuk⁴, G.Ya.Kolbasov¹

¹ Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Science of Ukraine, 32-34 Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² Institute of Physics of the National Academy of Science of Ukraine, 46 Nauka Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine

³ Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Science of Ukraine, 3 Krzhizhanovsky Str., Kyiv, 03142, Ukraine

⁴ Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Science of Ukraine, 41 Nauka Avenue, Kyiv, 03028, Ukraine

* e-mail: danilovmickle@rambler.ru

By the electrochemical method were synthesized reduced graphene oxides from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). Oxidation of MWCNTs was carried out in an acidic medium at a +3 V potential, and the reduction was carried out in an alkaline medium at -1.4 V (relative silver chloride reference electrode). The preparation of graphene structures

was proved by electron microscopy, XRD, XPS, IR spectra, and Raman spectra. The current-voltage characteristics of oxygen electrodes based on the obtained graphene materials are investigated. Synthesized materials are stable and catalytically active materials for use as catalyst carriers for oxygen electrodes of current sources.

К е у в о р д: електроокислення і електро-відновлення вуглецевих нанотрубок, відновлений оксид графена, електрокаталіз, електродний матеріал, кисневий електрод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bidault F., Brett D.J.L., Middleton P.H. et al. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells // *J. Power Sources*. -2009. -**187**. -P. 39–48.
2. Wang G., Shen X., Yao J. et al. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries // *Carbon*. -2009. -**47**. -P. 2049–2053.
3. Xin Y., Liu J., Jie X. et al. Preparation and electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts // *Electrochim. Acta*. -2012. -**60**. -P. 354–358.
4. Lin Z., Waller G., Liu Y. et al. Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via pyrolysis of graphene oxide and urea and its electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction // *Adv. Energy Materials*. -2012. -**2**. -P. 884–888.
5. Qu L.T., Liu Y., Baek J.B. et al. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells // *ACS Nano*. -2010. -**4**. -P. 1321–1326.
6. Lin Z.Y., Song M.K., Ding Y. et al. Facile preparation of nitrogen-doped graphene as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2012. -**14**. -P. 3381–3387.
7. Shao Y., Zhang S., Wang C. et al. Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction // *J. Power Sources*. -2010. -**195**. -P. 4600–4605.
8. Aliofkhazraei M., Ali N., Milne W.I. et al. Graphene Science Handbook. Fabrication Methods. -London; New York: CRC Press/Taylor&Francis, 2016.
9. Low C.T.J., Walsh F.C., Chakrabarti M.H. et al. Electrochemical Approaches to the Production of Graphene Flakes and Their Potential Applications // *Carbon*. -2013. -**54**. -P. 1–21.
10. Zhang Z.P., Yan J., Jin H.Z. et al. Tuning the reduction extent of electrochemically reduced graphene oxide electrode film to enhance its detection limit for voltammetric analysis // *Electrochim. Acta*. -2014. -**139**. -P. 232–237.
11. Wang L., Chua C.K., Khezri B. et al. Remarkable electrochemical properties of electrochemically reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction are caused by residual metal-based impurities // *Electrochem. Comm.* -2016. -**62**. -P. 17–20.
12. Toh S.Y., Loh K.S., Kamarudin S.K. et al. The impact of electrochemical reduction potentials on the electrocatalytic activity of graphene oxide toward the oxygen reduction reaction in an alkaline medium // *Electrochim. Acta*. -2016. -**199**. -P. 194–203.
13. Yang Q., Pang S.-K., Yung K.-C. Electrochemically reduced graphene oxide/carbon nanotubes composites as binder-free supercapacitor electrodes // *J. Power Sources*. -2016. -**311**. -P. 144–152.
14. Zhou M., Wang Y.L., Zhai Y.M. et al. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films // *Chem. Eur. J.* -2009. -**15**. -P. 6116–6120.
15. Shao Y., Wang J., Engelhard M. et al. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications // *J. Mater. Chem.* -2010. -**20**. -P. 743–748.
16. John R., Shinde D.B., Liu L. et al. Sequential Electrochemical Unzipping of Single-Walled Carbon Nanotubes to Graphene Ribbons Revealed by in Situ Raman Spectroscopy and Imaging // *ACS Nano*. -2014. -**8**. -P. 234–242.
17. Shinde D.B., Debgupta J., Kushwaha A. et al. Electrochemical Unzipping of Multi-walled Carbon Nanotubes for Facile Synthesis of High-Quality Graphene Nanoribbons // *J. Amer. Chem. Soc.* -2011. -**133**. -P. 4168–4171.
18. Waters W.A. Mechanisms of oxidation by compounds of chromium and manganese // *Q. Rev. Chem. Soc.* -1958. -**12**. -P. 277–300.
19. Ohloff G., Giersch W. Conversion of Vicinal Diols into Dicarboxylic Compounds by Manganese Dioxide // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* -1973. -**12**. -P. 401–402.
20. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinititskii A. et al. Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form Graphene Nanoribbons // *Nature*. -2009. -**458**. -P. 872–876.
21. Higginbotham A.L., Kosynkin D.V., Sinititskii A. et al. Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes // *ACS Nano*. -2010. -**4**. -P. 2059–2069.
22. Dimiev A.M., Tour J.M. Mechanism of Graphene Oxide Formation // *ACS Nano*. -2014. -**8**. -P. 3060–3068.
23. James D.K., Tour J.M. Graphene: Powder, Flakes, Ribbons, and Sheets // *Acc. Chem. Res.* -2013. -**46**. -P. 2307–2318.
24. James D.K., Tour J.M. The Chemical Synthesis of Graphene Nanoribbons – A Tutorial Review // *Macromol. Chem. Phys.* -2012. -**213**. -P. 1033–1050.

25. Hathcock K.W., Brumfield J.C., Goss C.A. et al. Incipient electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite: correlation between surface blistering and electrolyte anion intercalation // *Anal. Chem.* -1995. -**67**. -P. 2201–2206.
26. Skowronski J.M. Electrochemical intercalation of HClO_4 into graphite and CrO_3 —graphite intercalation compound // *Synth. Metal.* -1995. -**73**. -P. 21–25.
27. Bourelle E., Claude-Montigny B., Metrot A. Electrochemical exfoliation of HOPG in formic-sulfuric acid mixtures // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* -1998. -**310**. -P. 321–326.
28. Alliata D., Haring P., Haas O. et al. Anion intercalation into highly oriented pyrolytic graphite studied by electrochemical atomic force microscopy // *Electrochem. Commun.* -1999. -**1**. -P. 5–9.
29. Schnyder B., Alliata D., Kotz R. et al. Electrochemical intercalation of perchlorate ions in HOPG: an SFM/LFM and XPS study // *Appl. Surface Sci.* -2001. -**173**. -P. 221–232.
30. Choo H-S., Kinumoto T., Jeong S-K. et al. Mechanism for electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite in sulfuric acid solution // *J. Electrochem. Soc.* -2007. -**154**. -P. B1017–1023.
31. Dilimon V.S., Sampath S. Electrochemical preparation of few layer-graphene nanosheets via reduction of oriented exfoliated graphene oxide thin films in acetamide-urea-ammonium nitrate melt under ambient conditions // *Thin Solid Films.* -2011. -**519**. -P. 2323–2327.
32. Su C.Y., Lu A.Y., Xu Y. et al. High quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation // *ACS Nano.* -2011. -**5**. -P. 2332–2339.
33. You X., Chang J.H., Ju B.K. et al. An electrochemical route to graphene oxide // *J. Nanosci. Nanotechnol.* -2011. -**11**. -P. 5965–5968.
34. Yan L., Zheng Y.B., Zhao F. et al. Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene based materials // *Chem. Soc. Rev.* -2012. -**41**. -P. 97–114.
35. Bratsch S.G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K // *J. Phys. Chem.* -1989. -**18**. -P. 1–21.
36. Zehtab A.Y., Roberts E.P.L., Sundararaj U. On the Possibility of Electrochemical Unzipping of Multiwalled Carbon Nanotubes to Produce Graphene Nanoribbons // *Mat. Research Bull.* -2016. -**80**. -P. 243–248.
37. Meisel A., Leonhardt G., Szargan R. X-Ray Spectra and Chemical Binding. -Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.
38. Kurdyumov A.V., Britun V.F., Khyzhun O.Y. et al. Structure of the dense amorphous carbon phase synthesized in a mixture with diamond as a result of shock compression of carbon black // *Diamond Relat. Mater.* -2011. -**20**. -P. 974–979.
39. Danilov M.O., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A. et al. Electrocatalytic properties of multiwalled carbon nanotubes-based nanocomposites for oxygen electrodes // *Russ. J. Appl. Chem.* -2012. -**85**. -P. 1536–1540.
40. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A. et al. Synthesis, properties, and application of graphene – based materials obtained from carbon nanotubes and acetylene black // *Ukr. J. Phys.* -2016. -**61**. -P. 909–916.
41. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers // *Phys. Rev. Lett.* -2006. -**97**. -P. 187401 (1–4).
42. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A. et al. Influence of the synthesis conditions of reduced graphene oxide on the electrochemical characteristics of the oxygen electrode // *Nanosci. Nanotechnol. Research.* -2014. -**2**. -P. 12–17.
43. Khyzhun O.Y., Zhurakovsky E.A., Sinelnichenko A.K. et al. Electronic structure of tantalum subcarbides studied by XPS, XES, and XAS methods // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* -1996. -**82**. -P. 179–192.
44. Khyzhun O.Y. XPS, XES, and XAS studies of the electronic structure of substoichiometric cubic TaC_x and hexagonal Ta_2C_x carbides // *J. Alloys Compd.* -1997. -**259**. -P. 47–58.
45. Ostling D., Tomanek D., Rosen A. Electronic structure of single-wall, multiwall, and filled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* -1997. -**55**. -P. 13980–13988.
46. Zaulychnyy Y.V., Solonin Y.M., Foya O.O. et al. Energy Redistribution of the Valence Electrons Due to Nanodispersion of Materials and Its Evidence as Determined by the Ultrasoft X-Ray emission Spectra // *Metallfiz. Noveishie Tekhnol.* -2008. -**30**. -P. 169–187.

REFERENCES

1. Bidault F., Brett D.J.L., Middleton P.H., Brandon N.P. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells. *J. Power Sources.* 2009. **187**: 39.
2. Wang G., Shen X., Yao J., Park J. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon.* 2009. **47**: 2049.
3. Xin Y., Liu J., Jie X., Liu W., Liu F., Yin Y., Gu J., Zou Z. Preparation and electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts. *Electrochim. Acta.* 2012. **60**: 354.
4. Lin Z., Waller G., Liu Y., Liu M., Wong C.P. Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via pyrolysis of graphene oxide and urea and its electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction. *Adv. Energy Mater.* 2012. **2**: 884.

5. Qu L.T., Liu Y., Baek J.B., Dai L.M. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*. 2010. **4**: 1321.
6. Lin Z.Y., Song M.K., Ding Y., Liu Y., Liu M.L., Wong C.P. Facile preparation of nitrogen-doped graphene as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. **14**: 3381.
7. Shao Y., Zhang S., Wang C., Nie Z., Liu J., Wang Y., Lin Y. Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction. *J. Power Sources*. 2010. **195**: 4600.
8. Aliofkhaezai M., Ali N., Milne W.I., Ozkan C.S., Mitura S., Juana L. *Graphene Science Handbook. Fabrication Methods*. (London; New York: CRC Press/Taylor&Francis, 2016.)
9. Low C.T.J., Walsh F.C., Chakrabarti M.H., Hashim M.A., Hussain M.A. Electrochemical Approaches to the Production of Graphene Flakes and Their Potential Applications. *Carbon*. 2013. **54**: 1.
10. Zhang Z.P., Yan J., Jin H.Z., Yin J. Tuning the reduction extent of electrochemically reduced graphene oxide electrode film to enhance its detection limit for voltammetric analysis. *Electrochim. Acta*. 2014. **139**: 232.
11. Wang L., Chua C.K., Khezri B., Webster R.D., Pummera M. Remarkable electrochemical properties of electrochemically reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction are caused by residual metal-based impurities. *Electrochem. Comm.* 2016. **62**: 17.
12. Toh S.Y., Loh K.S., Kamarudin S.K., Daud W.R.W. The impact of electrochemical reduction potentials on the electrocatalytic activity of graphene oxide toward the oxygen reduction reaction in an alkaline medium. *Electrochim. Acta*. 2016. **199**: 194.
13. Yang Q., Pang S.-K., Yung K.-C. Electrochemically reduced graphene oxide/carbon nanotubes composites as binder-free supercapacitor electrodes. *J. Power Sources*. 2016. **311**: 144.
14. Zhou M., Wang Y.L., Zhai Y.M., Zhai J.F., Ren W., Wang F., Dong S.J. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chem. Eur. J.* 2009. **15**: 6116.
15. Shao Y., Wang J., Engelhard M., Wang C., Lin Y. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. *J. Mater. Chem.* 2010. **20**: 743.
16. John R., Shinde D.B., Liu L., Ding F., Xu Z., Vijayan C., Pillai V.K., Pradeep T. Sequential Electrochemical Unzipping of Single-Walled Carbon Nanotubes to Graphene Ribbons Revealed by in Situ Raman Spectroscopy and Imaging. *ACS Nano*. 2014. **8**: 234.
17. Shinde D.B., Debgupta J., Kushwaha A., Aslam M., Pillai V.K. Electrochemical Unzipping of Multi-walled Carbon Nanotubes for Facile Synthesis of High-Quality Graphene Nanoribbons. *J. Amer. Chem. Soc.* 2011. **133**: 4168.
18. Waters W.A. Mechanisms of oxidation by compounds of chromium and manganese. *Q. Rev. Chem. Soc.* 1958. **12**: 277.
19. Ohloff G., Giersch W. Conversion of Vicinal Diols into Dicarbonyl Compounds by Manganese Dioxide. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1973. **12**: 401.
20. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Lomedal J.R., Dimiev A., Price B.K., Tour J.M. Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form Graphene Nanoribbons. *Nature*. 2009. **458**: 872.
21. Higginbotham A.L., Kosynkin D.V., Sinitskii A., Sun Z., Tour J.M. Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes. *ACS Nano*. 2010. **4**: 2059.
22. Dimiev A.M., Tour J.M. Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano*. 2014. **8**: 3060.
23. James D.K., Tour J.M. Graphene: Powder, Flakes, Ribbons, and Sheets. *Acc. Chem. Res.* 2013. **46**: 2307.
24. James D.K., Tour J.M. The Chemical Synthesis of Graphene Nanoribbons – A Tutorial Review. *Macromol. Chem. Phys.* 2012. **213**: 1033.
25. Hathcock K.W., Brumfield J.C., Goss C.A., Irene E.A., Murray R.W. Incipient electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite: correlation between surface blistering and electrolyte anion intercalation. *Anal. Chem.* 1995. **67**: 2201.
26. Skowronski J.M. Electrochemical intercalation of HClO₄ into graphite and CrO₃—graphite intercalation compound. *Synth. Metal.* 1995. **73**: 21.
27. Bourelle E., Claude-Montigny B., Metrot A. Electrochemical exfoliation of HOPG in formic-sulfuric acid mixtures. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1998. **310**: 321.
28. Alliata D., Haring P., Haas O., Kotz R., Siegenthaler H. Anion intercalation into highly oriented pyrolytic graphite studied by electrochemical atomic force microscopy. *Electrochem. Commun.* 1999. **1**: 5.
29. Schnyder B., Alliata D., Kotz R., Siegenthaler H. Electrochemical intercalation of perchlorate ions in HOPG: an SFM/LFM and XPS study. *Appl. Surface Sci.* 2001. **173**: 221.
30. Choo H-S., Kinumoto T., Jeong S-K., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z. Mechanism for electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite in sulfuric acid solution. *J. Electrochem. Soc.* 2007. **154**: B1017.
31. Dilimon V.S., Sampath S. Electrochemical preparation of few layer-graphene nanosheets via reduction of oriented exfoliated graphene oxide thin films in acetamide-urea-ammonium nitrate melt under ambient conditions. *Thin Solid Films*. 2011. **519**: 2323.

32. Su C.Y., Lu A.Y., Xu Y., Chen F.R., Khlobystov A.N., Li L.J. High quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *ACS Nano*. 2011. **5**: 2332.
33. You X., Chang J.H., Ju B.K., Pak J.J. An electrochemical route to graphene oxide. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. **11**: 5965.
34. Yan L., Zheng Y.B., Zhao F., Li S., Gao X., Xu B. Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene based materials. *Chem. Soc. Rev.* 2012. **41**: 97.
35. Bratsch S.G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K. *J. Phys. Chem.* 1989. **18**: 1.
36. Zehab A.Y., Roberts E.P.L., Sundararaj U. On the Possibility of Electrochemical Unzipping of Multi-walled Carbon Nanotubes to Produce Graphene Nanoribbons. *Mat. Research Bull.* 2016. **80**: 243.
37. Meisel A., Leonhardt G., Szargan R. *X-Ray Spectra and Chemical Binding*. (Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.)
38. Kurdyumov A.V., Britun V.F., Khyzhun O.Y., Zaulychnyy Y.V., Bekenev V.L., Dymarchuk V.O., Danilenko A.I. Structure of the dense amorphous carbon phase synthesized in a mixture with diamond as a result of shock compression of carbon black. *Diamond Relat. Materials*. 2011. **20**: 974.
39. Danilov M.O., Kolbasov G.Ya., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A. Electrocatalytic properties of multiwalled carbon nanotubes-based nanocomposites for oxygen electrodes. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. **85**: 1536.
40. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., Dovbeshko G.I., Kolbasov G.Ya., Stubrov Yu.Yu. Synthesis, properties, and application of graphene – based materials obtained from carbon nanotubes and acetylene black. *Ukr. J. Phys.* 2016. **61**: 909.
41. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* 2006. **97**: 187401(1).
42. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A., Dovbeshko G.I., Kolbasov G.Ya. Influence of the synthesis conditions of reduced graphene oxide on the electrochemical characteristics of the oxygen electrode. *Nanosci. Nanotechnol. Research*. 2014. **2**: 12.
43. Khyzhun O.Y., Zhurakovskiy E.A., Sinelnichenko A.K., Kolyagin V.A. Electronic structure of tantalum subcarbides studied by XPS, XES, and XAS methods. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1996. **82**: 179.
44. Khyzhun O.Y. XPS, XES, and XAS studies of the electronic structure of substoichiometric cubic TaC_x and hexagonal Ta₂C_y carbides. *J. Alloys Compd.* 1997. **259**: 47.
45. Ostling D., Tomanek D., Rosen A. Electronic structure of single-wall, multiwall, and filled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 1997. **55**: 13980.
46. Zaulychnyy Y.V., Solonin Y.M., Foya O.O., Khyzhun O.Y., Vasylyuk O. Energy Redistribution of the Valence Electrons Due to Nanodispersion of Materials and Its Evidence as Determined by the Ultra-soft X-Ray emission Spectra. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2008. **30**: 169.

Поступила 20.03.2017

УДК: 543.4:535.6

А.Н.Чеботарев^{1*}, Д.В.Снигур¹, Е.В.Бевзюк^{1,2}, И.О.Пацай³

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ЦВЕТОМЕТРИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ 2,3,7-ТРИОКСИФЛУОРОНОВ

¹ Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова,

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

² Одесский национальный медицинский университет,

пер. Валиховский, 2, Одесса, 65082, Украина

³ Львовский национальный университет им. И.Франко,

ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина

* e-mail: alexch@ukr.net

Методами спектрофотометрии и цветометрии изучены десять 2,3,7-триоксифлуоронов. Показано, что использование итерационных алгоритмов, реализованных в программе SpectroCalc-H5A, упрощает обработку данных и расширяет возможности спектрофотометрии при определении pK красителей в случае перекрывания полос в спектрах поглощения отдельных форм. Использование величин цветометрических функций ионно-молекулярных форм красителей в качестве аналитического сигнала позволяет получить целостную картину протолитических равновесий в широком интервале pH среды.

Ключевые слова: цветометрия, спектрофотометрия, 2,3,7-триоксифлуороны, кислотно-основные равновесия, константы ионизации.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что величины показателей констант ионизации (pK) позволяют оценить направление и степень протекания многих химических процессов (реакций), поскольку эта величина определяет состояние протолитического равновесия в химической системе, а следовательно — вид и реакционную способность равновесных ионно-молекулярных форм компонентов, а также и характер электростатических взаимодействий. Особую ценность представляют методы, позволяющие получить термодинамические значения pK , однако для решения большинства задач аналитической химии, биохимии и химической технологии достаточно оперировать концентрационными величинами pK , что сказывается на тенденциях развития экспериментальных методов исследования протолитических равновесий в растворах [1].

Несмотря на успехи методов теоретического расчета pK , основанных на возможностях метода QSPR (Quantitative Structure-Pro-

perty Relationship — количественная взаимосвязь структура—свойство), использующих промежуточные результаты квантово-химических расчетов [2], продолжают развиваться и экспериментальные методы определения pK . Инструментальным методам исследования кислотно-основных свойств в растворах присущ ряд недостатков. Так, основными требованиями при потенциометрическом и спектрофотометрическом исследовании кислотно-основных свойств органических веществ является их чистота и устойчивость во всем диапазоне кислотности. Детальное обсуждение возможностей классических (спектрофотометрия, потенциометрия, кондуктометрия) и относительно недавно предложенных методов определения pK (капиллярный электрофорез, различные варианты высокоэффективной жидкостной хроматографии) выполнено авторами работы [1].

Следует отметить, что классические физико-химические методы исследования кислот-

но-основных равновесий в растворах постоянно совершенствуются и модернизируются. В особенности последнее относится к спектрофотометрии, что в первую очередь обусловлено доступностью аппаратуры и простотой получения соответствующего аналитического сигнала. В случае, если реагент представляет собой одноосновную кислоту (однокислотное основание), определение pK не представляет трудности. Задача значительно усложняется при переходе к полифункциональным соединениям, спектры поглощения равновесных форм которых перекрываются. Расчет pK в таких случаях предусматривает использование численных методов и корреляционных уравнений, линейаризацию функции гиперболического синуса, расчет ортогональной функции и др. [3–5]. К недостаткам перечисленных способов следует отнести пренебрежение некоторыми экспериментальными данными, упрощение математической модели равновесной химической системы, что ограничивает их применимость к исследованию полифункциональных (многоосновных) соединений, функциональные группы которых характеризуются близкими величинами pK . Наиболее эффективными способами определения pK в таких случаях следует считать подходы, основанные на использовании данных всего исследуемого спектрального диапазона, применении факторного анализа и метода наименьших квадратов, что реализовано в ряде программных пакетов [6, 7]. Однако практическое применение таких программ ограничено их труднодоступностью и сложностью пользовательского интерфейса. Ранее [8] была разработана программа SpectroCalc- H_2A для спектрофотометрического исследования протолитических равновесий, расчета величин pK и спектральных характеристик равновесных форм вещества. Алгоритм программы основан на методах итерации, множественного регрессионного анализа по методу наименьших квадратов и детально описан в работе [8].

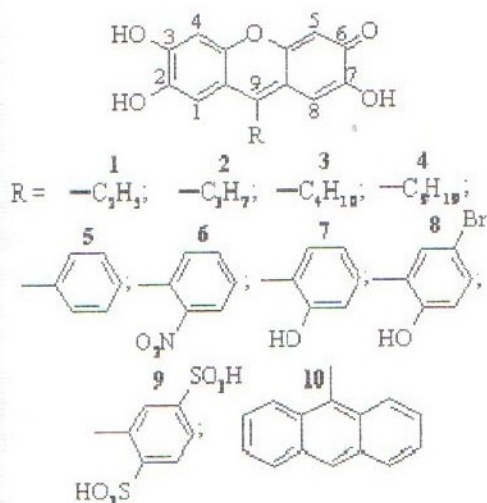
С другой стороны к перспективным методам исследования кислотно-основных равновесий следует отнести цветометрию. Поскольку в основе определения pK лежит анализ

зависимости любого экстенсивного свойства исследуемого соединения от кислотности среды, в качестве таких свойств могут выступать и цветометрические функции. Расчет функций насыщенности цвета, а также удельного и полного цветового различия в равноконтрастной системе цветовых координат CIELAB является весьма эффективным подходом при определении pK функциональных групп органических красителей [9–12]. Возможностям метода цветометрии посвящено несколько обзорных статей [13–16], а применимости его к исследованию протолитических свойств в растворах посвящен ряд работ несистематического характера на примере отдельных представителей различных классов соединений [9–12]. На основе цветометрии предложен простой способ определения pK красителей — сканометрия [17].

Объектами исследования нами выбран ряд структуроподобных оксиксантовых красителей — 2,3,7-триоксифлуоронов. В настоящее время эти красители используются при химическом анализе в качестве аналитических реагентов для определения сильногидролизующихся ионов металлов. Такой выбор объектов исследования позволит провести сравнительное изучение возможностей спектрофотометрии с итерационными алгоритмами и цветометрии при определении величин pK функциональных групп красителей. В свою очередь станет возможным оценить эффективность использования в качестве аналитического сигнала величин цветометрических функций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Использовали оксиксантовые красители — 9-R-2, 3,7-триокси-6-флуороны (ТОФ: этилфлуорон (1), пропилфлуорон (2), бутилфлуорон (3), нонилфлуорон (4), фенилфлуорон (5), о-нитрофенилфлуорон (6), салицилфлуорон (7), 5-бромсалицилфлуорон (8), дисульфобензилфлуорон (9), антраценилфлуорон (10)), которые дополнительно очищали перекристаллизацией из метанола до получения постоянных спектральных характеристик.

Исходные растворы ТОФ с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ готовили путем растворения точных навесок в этаноле с добавлением со-



ляной кислоты. Применяли реактивы квалификации не ниже ч.д.а.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (РФ С.-Петербург, ОКБ "ЛОМО-Спектр") в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см в диапазоне длин волн 380–780 нм. Кислотность среды контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлорид-серебряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ на иономере И-160.

Для определения pK в ряд мерных колб емкостью 50 см³ вносили по 1 см³ раствора красителя с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. В каждой колбе создавали необходимую кислотность среды в интервале pH 0–14 (ΔpH 0.1) растворами серной кислоты и гидроксида натрия. Ионную силу растворов поддерживали постоянной на уровне 0.1 М введением рассчитанного количества KCl. Использовали цветометрические функции: L , A , B — координаты цвета в системе CIELAB; насыщенность цвета (S) и удельное цветовое различие (Specific Color Discrimination — SCD). Величины цветометрических функций растворов ТОФ получали исходя из зарегистрированных спектров светопоглощения по методу избранных ординат с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра. Величины SCD вычисляли по формуле:

$$SCD = \Delta S / \Delta pH,$$

где $\Delta pH = pH_1 - pH_2$; $\Delta S = |S_1 - S_2|$ — изменение

насыщенности цвета исследуемых растворов; S_1 , S_2 — насыщенность цвета исследуемых растворов при pH_1 и pH_2 соответственно,

$$S = \sqrt{A^2 + B^2},$$

где A и B — координаты цвета в системе CIELAB.

Зависимости $S = f(pH)$ подобны кривым титрования, а pH середины "скачка" численно равен величине pK соответствующей функциональной группы. Более информативными являются дифференциальные зависимости в координатах $SCD = f(pH)$. В свою очередь, дифференциальные зависимости изменения цветометрических функций от pH среды будут иметь максимумы, количество которых соответствует числу функциональных групп красителя, способных к ионизации, а величины pH в максимумах численно равны соответствующим величинам pK .

В качестве альтернативного цветометрии использовали спектрофотометрический метод при идентичных условиях эксперимента. Для определения pK спектрофотометрическим методом полученные электронные спектры поглощения обрабатывали с помощью программы SpectroCalc-H₅A [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Большинство ТОФ можно рассматривать как слабые многоосновные кислоты, в растворах которых протекает ряд последовательных протолитических превращений в зависимости от pH среды. В широком интервале кислотности среды изучены спектры поглощения вышеуказанных ТОФ. Наблюдаемые изменения в электронных спектрах, вызванные протеканием кислотно-основных процессов с участием функциональных групп ТОФ, в целом подобны. Для примера приведены спектры поглощения ТОФ не содержащего (рис. 1, а) и содержащего (рис. 1, б) в заместителе R функциональных групп, способных к протолиту.

В кислой среде ТОФ существуют в протонированной по атому кислорода карбонильной группы, у которой неподеленная электронная пара кислорода уже не участвует в общей цепи сопряжения. Повышение pH приводит к депротонированию карбонильного кис-

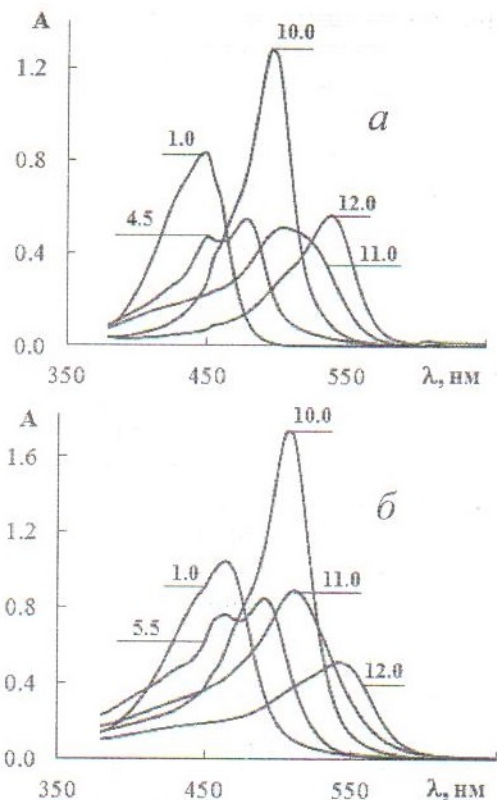


Рис. 1. Спектры поглощения ТОФ: *а* — этилфлуорон; *б* — 5-бромсалицилфлуорон. $C_{\text{ТОФ}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $l = 1$ см; числа на кривых соответствуют рН среды.

лорода ТОФ и сопровождается батохромным сдвигом полосы поглощения. При дальнейшей ступенчатой диссоциации гидроксильных групп ТОФ в положениях 2, 3 и 7 отщепление протонов увеличивает цепь сопряжения и сопровождается батохромным сдвигом полос поглощения анионных форм ТОФ. В случае протолитических равновесий с участием кислотно-основных групп заместителя R спектральные эффекты незначительны (рис. 1, *б*), поскольку заместитель R в положении 9 непосредственно не включен в общую систему сопряженных связей ТОФ. Это в свою очередь объясняет наличие в литературе данных о константах ионизации гидроксильных групп в положениях 2, 3 и 7, а также о константах протонизации карбонильного кислорода ТОФ [18]. Величины pK , рассчитанные на основе спектров поглощения с помощью программы SpectroCalc-N₅A, приведены в таблице.

Представляло интерес использовать цветометрические функции для определения pK ТОФ и сравнить возможности спектрофотометрии и цветометрии. Величины цветометрических функций изменяются при переходе от одной кислотно-основной формы красителя к другой. Одним из преимуществ цветометрии перед классическими инструментальными методами является возможность выбора в качестве аналитического сигнала той функции, величина которой наиболее значительно изменяется в результате ионизации функциональных групп красителя. На рис. 2 приведены зависимости величины удельного различия цвета (SCD) для некоторых ТОФ от рН среды.

Как видно из рис. 2, *а*, в случае этилфлуорона, как и других ТОФ, у которых заместитель в положении 9 не принимает участия в

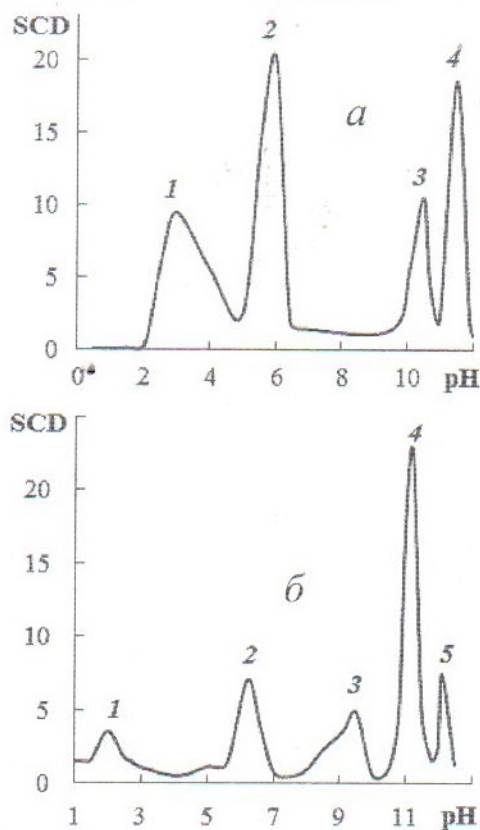


Рис. 2. Изменение величины удельного различия цвета растворов в зависимости от кислотности среды: *а* — этилфлуорон; *б* — 5-бромсалицилфлуорон. $C_{\text{ТОФ}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Константы ионизации 2,3,7-триоксифлуоронов в водных растворах ($n=3$; $P=0.95$)

Группа	Цветометрия	Спектрофотометрия	Литературные данные* [18–20]	Группа	Цветометрия	Спектрофотометрия	Литературные данные* [18–20]
Этилфлуорон				7–ОН	6.2 ± 0.2	6.21 ± 0.10	6.27
=ОН+	3.0 ± 0.1	3.09 ± 0.12	2.98	2–ОН	9.9 ± 0.1	9.93 ± 0.13	—
7–ОН	6.3 ± 0.1	6.30 ± 0.13	6.31	3–ОН	11.2 ± 0.1	11.22 ± 0.11	—
2–ОН	10.5 ± 0.1	10.42 ± 0.10	—	Салицилфлуорон			
3–ОН	11.7 ± 0.2	11.73 ± 0.09	—	=ОН+	3.5 ± 0.1	3.54 ± 0.12	3.58
Пропилфлуорон				7–ОН	6.0 ± 0.1	6.01 ± 0.10	6.07
=ОН+	3.0 ± 0.1	3.05 ± 0.10	3.08–3.27	2–ОН	9.8 ± 0.1	9.81 ± 0.13	—
7–ОН	6.2 ± 0.1	6.19 ± 0.12	6.17–6.26	3–ОН	11.1 ± 0.2	11.17 ± 0.11	—
2–ОН	10.5 ± 0.1	10.48 ± 0.13	10.47–10.80	2'–ОН	9.2 ± 0.1	9.25 ± 0.12	—
3–ОН	11.6 ± 0.2	11.71 ± 0.15	11.70–12.00	5-Бромсалицилфлуорон			
Бутилфлуорон				=ОН+	2.0 ± 0.1	2.03 ± 0.12	—
=ОН+	3.7 ± 0.1	3.71 ± 0.09	3.45	7–ОН	6.2 ± 0.1	6.28 ± 0.10	—
7–ОН	6.3 ± 0.1	6.33 ± 0.11	6.28	2–ОН	11.2 ± 0.1	11.15 ± 0.09	—
2–ОН	10.4 ± 0.1	10.35 ± 0.13	—	3–ОН	12.1 ± 0.2	12.14 ± 0.13	—
3–ОН	11.5 ± 0.2	11.58 ± 0.12	—	2'–ОН	9.5 ± 0.1	9.54 ± 0.11	—
Нонилфлуорон				Дисульфофенилфлуорон			
=ОН+	2.9 ± 0.1	2.90 ± 0.13	2.95	–SO ₃ H	0.8 ± 0.1	—	—
7–ОН	6.5 ± 0.1	6.51 ± 0.12	6.50	–SO ₃ H	1.4 ± 0.1	—	—
2–ОН	10.3 ± 0.2	10.32 ± 0.15	10.34	=ОН+	2.8 ± 0.1	2.75 ± 0.11	2.79
3–ОН	12.2 ± 0.2	12.19 ± 0.12	12.24	7–ОН	6.3 ± 0.1	6.34 ± 0.12	6.39
Фенилфлуорон				2–ОН	10.7 ± 0.1	10.61 ± 0.13	10.68
=ОН+	2.8 ± 0.1	2.87 ± 0.11	1.90–3.00	3–ОН	11.4 ± 0.2	11.28 ± 0.15	11.39
7–ОН	6.4 ± 0.1	6.42 ± 0.13	6.12–9.40	Антраценилфлуорон			
2–ОН	9.9 ± 0.1	9.91 ± 0.12	9.85–10.50	=ОН+	2.5 ± 0.1	2.45 ± 0.12	2.50
3–ОН	12.1 ± 0.2	12.22 ± 0.17	11.4–12.8	7–ОН	6.2 ± 0.1	6.12 ± 0.11	6.17
о-Нитрофенилфлуорон				2–ОН	10.8 ± 0.2	10.71 ± 0.09	10.72
=ОН+	2.5 ± 0.1	2.54 ± 0.12	2.60	3–ОН	12.5 ± 0.2	12.51 ± 0.10	12.47

* Приведены величины pK ТОФ при ионной силе 0.1 М.

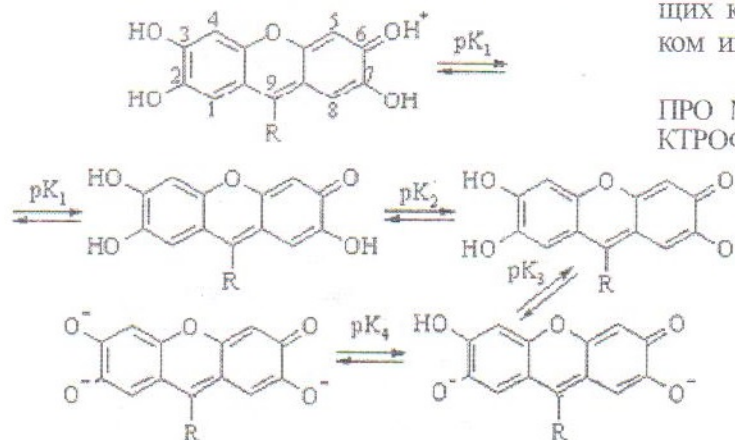
протолитических превращениях, на представленной кривой наблюдаются четыре пика, указывающих на существование пяти равновесных форм красителя, находящихся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды. В случае, когда заместитель R в положении 9 содержит центры кислотно-основного взаимодействия, характер кривой изменения удельного различия цвета усложняется (рис. 2, б) и появляются новые пики. Нахождением абсциссы каждого максимума определены величины pK ТОФ (таблица).

Как видно из таблицы, литературные дан-

ные о величинах pK ТОФ в некоторых случаях, например для фенилфлуорона, различаются на 3 единицы, что затрудняет выбор достоверных значений. Следует отметить, что не все функциональные группы этил-, бутил-, салицил-, о-нитрофенил-, дисульфофенил- и 5-бромсалицилфлуорона охарактеризованы соответствующими величинами pK [18–20]. Из таблицы видно, что использование хемометрических алгоритмов, реализованных в программе SpectroCalc-H₅A, позволяет расширить возможности спектрофотометрии при определении pK функциональных групп заместителя R.

В свою очередь, метод цветометрии позволяет зафиксировать даже тонкие различия в поглощательной способности ТОФ, вызванное депротонированием $-SO_3H$ -групп дисульфобенилфлуорона.

На основе анализа полученных спектрофотометрических и цветометрических данных, с учетом теоретических сведений о структуре и реакционной способности ТОФ можно предложить следующую обобщенную схему протолитических превращений в водных растворах:



В кислой среде ТОФ существуют в протонированной по карбонильному кислороду форме, повышение pH среды приводит к депротонированию и образованию электронейтральной молекулы ТОФ. Следует отметить, что в работе [18] обсуждался порядок диссоциации гидроксильных групп ТОФ, указано на равновероятность диссоциации каждой из них. Однако наиболее вероятной представляется диссоциация 7-ОН группы ксантенового кольца, находящейся в орто-положении к электроноакцепторной карбонильной группе. Далее протекает ступенчатая диссоциация гидроксильных групп в положениях 3 и 2 соответственно. Наличие кислотно-основных центров взаимодействия в заместителе R ксантенового кольца приводит к усложнению представленной схемы в связи с появлением в растворе новых равновесных форм ТОФ.

ВЫВОДЫ. Таким образом, нами выполнен сравнительный анализ возможностей спектрофотометрии с хемометрическими алгоритмами и цветометрии. На примере десяти три-

оксифлуоронов показано, что применение хемометрических алгоритмов (программа SpectroCalc-H₅A) позволяет расширить возможности спектрофотометрии при определении pK функциональных групп красителей в случае перекрывания полос в спектрах поглощения отдельных форм. Отмечено, что использование значений цветометрических функций ионно-молекулярных форм красителей в качестве аналитического сигнала дает возможность получить представление о существующих кислотно-основных равновесиях в широком интервале кислотности среды.

ПРО МОЖЛИВОСТІ КОЛЬОРОМЕТРІЇ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ В ДОСЛІДЖЕННІ ПРОТОЛІТИЧНИХ РІВНОВАГ 2,3,7-ТРИОКСИФЛУОРОНІВ

О.М.Чеботарьов^{1*}, Д.В.Снігур¹, К.В.Бевзюк^{1,2}, І.О.Пацай³

¹ Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

² Одеський національний медичний університет, пров. Валіховський, 2, Одеса, 65082, Україна

³ Львівський національний університет імені І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна

* e-mail: alexch@ukr.net

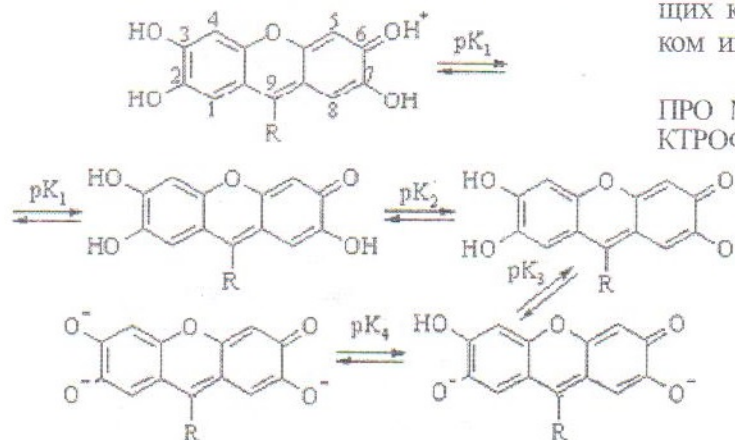
Методами спектрофотометрії та кольориметрії вивчено десять 2,3,7-триоксифлуоронів. Показано, що використання ітераційних алгоритмів, реалізованих у програмі SpectroCalc-H₅A, спрощує обробку даних і розширює можливості спектрофотометрії при визначенні pK функціональних груп барвників в разі перекривання смуг у спектрах поглинання окремих форм. Використання величин кольориметричних функцій іонно-молекулярних форм барвників у якості аналітичного сигналу дозволяє отримати цілісну картину існуючих кислотно-основних рівноваг в широкому інтервалі pH середовища.

К л ю ч о в і с л о в а : кольориметрія, спектрофотометрія, 2,3,7-триоксифлуороли, кислотно-основні рівноваги, константи іонізації.

THE SCOPE OF TRISTIMULUS COLORIMETRY AND SPECTROPHOTOMETRY METHODS IN THE PROLYTIC EQUILIBRIA STUDY OF

В свою очередь, метод цветометрии позволяет зафиксировать даже тонкие различия в поглощательной способности ТОФ, вызванное депротонированием $-SO_3H$ -групп дисульфобенилфлуорона.

На основе анализа полученных спектрофотометрических и цветометрических данных, с учетом теоретических сведений о структуре и реакционной способности ТОФ можно предложить следующую обобщенную схему протолитических превращений в водных растворах:



В кислой среде ТОФ существуют в протонированной по карбонильному кислороду форме, повышение pH среды приводит к депротонированию и образованию электронейтральной молекулы ТОФ. Следует отметить, что в работе [18] обсуждался порядок диссоциации гидроксильных групп ТОФ, указано на равновероятность диссоциации каждой из них. Однако наиболее вероятной представляется диссоциация 7-ОН группы ксантенового кольца, находящейся в орто-положении к электроноакцепторной карбонильной группе. Далее протекает ступенчатая диссоциация гидроксильных групп в положениях 3 и 2 соответственно. Наличие кислотно-основных центров взаимодействия в заместителе R ксантенового кольца приводит к усложнению представленной схемы в связи с появлением в растворе новых равновесных форм ТОФ.

ВЫВОДЫ. Таким образом, нами выполнен сравнительный анализ возможностей спектрофотометрии с хемометрическими алгоритмами и цветометрии. На примере десяти три-

оксифлуоронов показано, что применение хемометрических алгоритмов (программа SpectroCalc-H₅A) позволяет расширить возможности спектрофотометрии при определении pK функциональных групп красителей в случае перекрывания полос в спектрах поглощения отдельных форм. Отмечено, что использование значений цветометрических функций ионно-молекулярных форм красителей в качестве аналитического сигнала дает возможность получить представление о существующих кислотно-основных равновесиях в широком интервале кислотности среды.

ПРО МОЖЛИВОСТІ КОЛЬОРОМЕТРІЇ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ В ДОСЛІДЖЕННІ ПРОТОЛІТИЧНИХ РІВНОВАГ 2,3,7-ТРИОКСИФЛУОРОНІВ

О.М.Чеботарьов^{1*}, Д.В.Снігур¹, К.В.Бевзюк^{1,2}, І.О.Пацай³

¹ Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

² Одеський національний медичний університет, пров. Валіховський, 2, Одеса, 65082, Україна

³ Львівський національний університет імені І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна

* e-mail: alexch@ukr.net

Методами спектрофотометрії та кольориметрії вивчено десять 2,3,7-триоксифлуоронів. Показано, що використання ітераційних алгоритмів, реалізованих у програмі SpectroCalc-H₅A, спрощує обробку даних і розширює можливості спектрофотометрії при визначенні pK функціональних груп барвників в разі перекривання смуг у спектрах поглинання окремих форм. Використання величин кольориметричних функцій іонно-молекулярних форм барвників у якості аналітичного сигналу дозволяє отримати цілісну картину існуючих кислотно-основних рівноваг в широкому інтервалі pH середовища.

К л ю ч о в і с л о в а : кольориметрія, спектрофотометрія, 2,3,7-триоксифлуороони, кислотно-основні рівноваги, константи іонізації.

THE SCOPE OF TRISTIMULUS COLORIMETRY AND SPECTROPHOTOMETRY METHODS IN THE PROLYTIC EQUILIBRIA STUDY OF

2,3,7-TRIOXYFLUORONES

A.N.Chebotaev^{1*}, D.V.Snigur¹, K.V.Bevziuk^{1,2},
I.O.Patsay³

¹ Odessa National I.I.Mechnikov University,

² Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine

³ Odessa National Medical University,

² Valikhovsky Lane Str., Odessa, 65082, Ukraine

³ Ivan Franko National University of Lviv,

⁶ Kyryla and Mefodia Str., Lviv, 79005, Ukraine

* e-mail: alexch@ukr.net

The ten 2,3,7-trioxyfluorones have been studied by spectrophotometry and tristimulus colorimetry. It was shown that the use of iterative algorithms implemented in the program SpectroCalc-H₅A, simplifies the processing of the results and expand opportunities spectrophotometry in the determination of pK functional groups of dyes in case of overlapping bands in the absorption spectra of the individual forms. Using the values of chromaticity functions of ion-molecule form of the dye as an analytical signal allows you to get a complete picture of the existing acid-base equilibria in a wide range of medium acidity.

Key words: tristimulus colorimetry, spectrophotometry, 2,3,7-trioxyfluorones, acid-base balance, ionization constants.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zevatskii Yu.E., Samoilov D.V., Mchedlov-Petrovskan N.O. Conthemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions // Russ. J. Gen. Chem. -2009. -79, № 9. -P. 1859-1889.
2. Poy K., Popeliel P. Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant (pK_a) of phenols in different solvents // J. Phys. Org. Chem. -2009. -22, № 3. -P. 186-196.
3. Popović G.V., Pfendt L.B., Moskovljević V.M. Derivative spectrophotometric method for determination of acidity constants of single step acid-base equilibria // Talanta. -2001. -55. -P. 363-370.
4. Asuero A.G. A hiperbolic sine procedure for the spectrophotometric evaluation of acidity constants for two-step overlapping equilibria // J. Analyt. Chem. -2009. -64, № 10. -P. 1026-1030.
5. Wahbi A.M., El-Yazbi F.A., Barary M.H., Sabri S.M. Application of orthogonal functions to spectrophotometric analysis. Determination of dissociation constants // Int. J. Pharm. -1993. -92. -P. 15-21.
6. Gonen Y., Rytwo G. Using a Matlab Implemented Algorithm for UV-vis Spectral Resolution for pK_a Determination and Multicomponent Analysis //

Anal. Chem. Insights. -2009. -4. -P. 21-27.

7. Booksh K.S., Kowalski B.R. Comments on the DATa ANalysis (DATAN) algorithm and rank annihilation factor analysis for the analysis of correlated spectral data // J. Chemometr. -1994. -8. -P. 287-292.
8. Совин О.Р., Пацай І.О. Програма "SpectroCalc-H₅A" для розрахунку констант кислотності на основі спектрофотометричних даних // Методи и объекты хим. анализа. -2012. -7, № 2. -С. 74-80.
9. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements // J. Analyt. Chem. -2015. -70, № 1. -P. 55-59.
10. Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N. Optical, tsvetometric, and acid-base characteristics of methyl orange // Moscow University Chemistry Bulletin. 2010. -51, № 6. -P. 370-373.
11. Ivanov V.M., Adamova E.M., Figurovskaya V.N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyantraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S) // J. Analyt. Chem. -2010. -659, № 5. -P. 473-481.
12. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of morin by tristimulus colorimetry // Russ. J. Gen. Chem. -2016. -86, № 4. -P. 627-634.
13. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry // Talanta. -1996. -43. -P. 1187-1206.
14. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // Russ. Chem. Rev. -2001. -70, № 5. -P. 357-373.
15. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry // J. Analyt. Chem. -2015. -70, № 10. -P. 1165-1178.
16. Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (обзор) // Методы и объекты хим. анализа. -2014. -9, № 1. -С. 4-11.
17. Shokrollahi A., Zare E. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results // J. Mol. Liq. -2016. -219. -P. 1165-1171.
18. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. -М.: Наука, 1973.
19. Антонович В.П. Диспергированные триоксифлуоронаты сильногидролизующихся ионов металлов в фотометрическом анализе: дисс. докт. хим. наук. 02.00.02 / ФХИ им. А.В.Богатского. -Одеса, 1985.
20. Топоров С.В. Спектрофотометрическое определение олова (IV) с помощью экстрагирующихся

триоксифлуороновых комплексов: дисс. канд. хим. наук. 02.00.02 / ФХИ им. А.В.Богатского. -Одесса, 1992.

REFERENCES

1. Zevatskii Yu.E., Samoilov D.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. Conthemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions. *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. **79**(9): 1859.
2. Poy K., Popeliel P. Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant (pK_a) of phenols in different solvents. *J. Phys. Org. Chem.* 2009. **22**(3): 186.
3. Popović G.V., Pfendt L.B., Moskovljević V.M. Derivative spectrophotometric method for determination of acidity constants of single step acid-base equilibria. *Talanta*. 2001. **55**: 363.
4. Asuero A.G. A hiperbolic sine procedure for the spectrophotometric evaluation of acidity constants for two-step overlapping equilibria. *J. Analyt. Chem.* 2009. **64**(10): 1026.
5. Wahbi A.M., El-Yazbi F.A., Barary M.H., Sabri S.M. Application of orthogonal functions to spectrophotometric analysis. Determination of dissociation constants. *Int. J. Pharm.* 1993. **92**: 15.
6. Gonen Y., Rytwo G. Using a Matlab Implemented Algorithm for UV-vis Spectral Resolution for pK_a Determination and Multicomponent Analysis. *Anal. Chem. Insights*. 2009. **4**: 21.
7. Booksh K.S., Kowalski B.R. Comments on the DATA ANALYSIS (DATAN) algorithm and rank annihilation factor analysis for the analysis of correlated spectral data. *J. Chemometr.* 1994. **8**: 287.
8. Sovyn O.R., Patsay I.O. Computer program "SpectroCalc-H5A" for spectrophotometric determination of acid dissociation constants. *Metody i ob'ekty khim. analiza*. 2012. **7**(2): 74. [in Ukrainian].
9. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements. *J. Analyt. Chem.* 2015. **70**(1): 55.
10. Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N. Optical, tsvetometric, and acid-base characteristics of methyl orange. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2010. **51**(6): 370.
11. Ivanov V.M., Adamova E.M. Figurovskaya V.N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyantraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S). *J. Analyt. Chem.* 2010. **659**(5): 473.
12. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of morin by tristimulus colorimetry. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. **86**(4): 627.
13. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry. *Talanta*. 1996. **43**: 1187.
14. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromatography: potential of the method, application areas and future prospects. *Russ. Chem. Rev.* 2001. **70**(5): 357.
15. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry. *J. Analyt. Chem.* 2015. **70**(10): 1165.
16. Chebotarev A.N., Snigur D.V., Bevziuk K.V., Efimova I.S. The trends analysis of chemical chromaticity method evolution (review). *Methods and objects of chemical analysis*. 2014. **9**(1): 4. [in Russian].
17. Shokrollahi A., Zare E. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results. *J. Mol. Liq.* 2016. **219**: 1165.
18. Nazarenko V.A., Antonovich V.P. *Trioxylfluorones*. (Moscow: Nauka, 1973). [in Russian].
19. Antonovich V.P. Dr. Sci. (Chem.) Thesis. (Odessa, 1985). [in Russian].
20. Toporov S.V. Ph. D (Chem.) Thesis. (Odessa, 1992). [in Russian].

Поступила 04.01.2017