



ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

20(4)

2025

www.finechem-mirea.ru





ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine Chemical Technologies

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Биохимия и биотехнология
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Аналитические методы в химии и химической технологии
- Математические методы и информационные системы в химической технологии

Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies.
Том 20, № 4, 2025

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies.
Vol. 20, No. 4, 2025

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4>

www.finechem-mirea.ru

**Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
2025, том 20, № 4**

Научно-технический рецензируемый журнал «Тонкие химические технологии» освещает современные достижения фундаментальных и прикладных исследований в области тонких химических технологий, включая теоретические основы химической технологии, химию и технологию лекарственных препаратов и биологически активных соединений, органических веществ и неорганических материалов, биохимию и биотехнологию, синтез и переработку полимеров и композитов на их основе, аналитические и математические методы и информационные системы в химии и химической технологии.

Учредитель и издатель

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» 119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.
Периодичность: один раз в два месяца.
Журнал основан в 2006 году. До 2015 года издавался под названием «Вестник МИТХТ» (ISSN 1819-1487).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов ВАК РФ.

Индексируется: SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, РИНЦ (Science Index), RSCI, Ulrich's International Periodicals Directory

Главный редактор:

Тимошенко Андрей Всеволодович – д.т.н., к.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, timoshenko@mirea.ru

Заместитель главного редактора:

Фомичёв Валерий Вячеславович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, fomichev@mirea.ru

Редакция:

Зав. редакцией	к.т.н. Г.Д. Середина
Редактор	С.М. Мазина
Выпускающий редактор	Е.И. Куричева
Научные редакторы	д.х.н., проф. Т.М. Буслаева д.х.н., проф. А.А. Ищенко д.т.н., проф. А.В. Марков д.х.н., проф. В.А. Тверской
Компьютерная верстка	С.В. Трофимов

РФ, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Р-108.
Тел.: +7 (499) 600-80-80 (#31288)
E-mail: seredina@mirea.ru

Регистрационный номер и дата принятия решения о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г. СМИ зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России»: **36924**

Дата опубликования **29.08.2025 г.**

Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов публикуемых в журнале статей.

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
2025, Vol. 20, No. 4**

The peer-reviewed scientific and technical journal Fine Chemical Technologies highlights the modern achievements of fundamental and applied research in the field of fine chemical technologies, including the theoretical basis of chemical technology, chemistry and technology of medicinal compounds and biologically active substances, organic substances and inorganic materials, biochemistry and biotechnology, synthesis and processing of polymers and polymeric composites, analytical and mathematical methods and information systems in chemistry and chemical technology.

Founder and Publisher

Federal State Budget
Educational Institution of Higher Education
“MIREA – Russian Technological University”
78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.
Publication frequency: bimonthly.
The journal was founded in 2006. The name was Vestnik MITHT until 2015 (ISSN 1819-1487).

The journal is included into the List of peer-reviewed science press of the State Commission for Academic Degrees and Titles of the Russian Federation.

The journal is indexed: SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, Science Index, RSCI, Ulrich's International Periodicals Directory

Editor-in-Chief:

Andrey V. Timoshenko – Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, timoshenko@mirea.ru

Deputy Editor-in-Chief:

Valery V. Fomichev – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, fomichev@mirea.ru

Editorial staff:

Managing Editor	Cand. Sci. (Eng.) Galina D. Seredina
Editor	Sofya M. Mazina
Executive Editor	Elizaveta I. Kuricheva
Science editors	Dr. Sci. (Chem.), Prof. Tatyana M. Buslaeva Dr. Sci. (Chem.), Prof. Anatolii A. Ischenko Dr. Sci. (Eng.), Prof. Anatolii V. Markov Dr. Sci. (Chem.), Prof. Vladimir A. Tverskoy
Desktop publishing	Sergey V. Trofimov

86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russian Federation.
Phone: +7 (499) 600-80-80 (#31288)
E-mail: seredina@mirea.ru

The registration number ПИ № ФС 77-74580 was issued in December 14, 2018 by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media of Russia

The subscription index of *Pressa Rossii*: **36924**

Publication date **29.08.2025**

The Editorial Board's viewpoint may not coincide with the viewpoint of the authors of the articles published in the journal.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Блохин Андрей Викторович – д.х.н., профессор
Белорусского государственного университета, Минск,
Беларусь.
Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019,
<https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>,
blokhin@bsu.by.

Верёвкин Сергей Петрович – д.т.н., профессор
Университета г. Росток, Росток, Германия.
Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>,
Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Жижин Константин Юрьевич – член-корр.
Российской академии наук (РАН), д.х.н., профессор,
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013,
<http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>,
kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Иванов Игорь Владимирович – д.х.н., профессор,
МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016,
<http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>,
ivanov_i@mirea.ru.

Кардона Карлос Ариэль – PhD, профессор
Национального университета Колумбии, Манизалес,
Колумбия.
Scopus Author ID 7004278560,
<http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>,
ccardonaal@unal.edu.co.

Крутько Эльвира Тихоновна – д.т.н., профессор
Белорусского государственного технологического
университета, Минск, Беларусь.
Scopus Author ID 6602297257,
ela_krutko@mail.ru.

Мирошников Анатолий Иванович – академик РАН,
д.х.н., профессор, Институт биоорганической
химии им. академиков М.М. Шемякина
и Ю.А. Овчинникова РАН, член Президиума РАН,
председатель Президиума Пушкинского научного
центра РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017,
aiv@ibch.ru.

Музафаров Азиз Мансурович – академик РАН,
д.х.н., профессор, Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,
Российская Федерация.
Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>,
aziz@ineos.ac.ru.

EDITORIAL BOARD

Andrey V. Blokhin – Dr. Sci. (Chem.), Professor,
Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Scopus Author ID 7101971167,
ResearcherID AAF-8122-2019,
<https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>,
blokhin@bsu.by.

Sergey P. Verevkin – Dr. Sci. (Eng.), Professor,
University of Rostock, Rostock, Germany.
Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>,
Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Konstantin Yu. Zhizhin – Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Chem.),
Professor, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic
Chemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013,
<http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>,
kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Igor V. Ivanov – Dr. Sci. (Chem.), Professor,
MIREA – Russian Technological University, Moscow,
Russian Federation.
Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016,
<http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>,
ivanov_i@mirea.ru.

Carlos A. Cardona – PhD (Eng.), Professor,
National University of Columbia, Manizales,
Colombia.
Scopus Author ID 7004278560,
<http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>,
ccardonaal@unal.edu.co.

Elvira T. Krut'ko – Dr. Sci. (Eng.), Professor,
Belarusian State Technological University,
Minsk, Belarus.
Scopus Author ID 6602297257,
ela_krutko@mail.ru.

Anatolii I. Miroshnikov – Academician at the RAS,
Dr. Sci. (Chem.), Professor, M.M. Shemyakin
and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry
of the RAS, Member of the Presidium of the RAS,
Chairman of the Presidium of the RAS Pushchino
Research Center, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017,
aiv@ibch.ru.

Aziz M. Muzafarov – Academician at the RAS,
Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Nesmeyanov Institute
of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow,
Russian Federation.
Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>,
aziz@ineos.ac.ru.

Новаков Иван Александрович – академик РАН, д.х.н., профессор, президент Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Российская Федерация. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Озерин Александр Никифорович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Пакканен Тапани – PhD, профессор, Департамент химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия. Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Помбейро Армандо – академик Академии наук Лиссабона, PhD, профессор, президент Центра структурной химии Высшего технического института Университета Лиссабона, Португалия. Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Пышный Дмитрий Владимирович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Сигов Александр Сергеевич – академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, президент МИРЭА – Российского технологического университета, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Тойкка Александр Матвеевич – д.х.н., профессор, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация. Scopus Author ID 6603464176, Researcher ID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Трохимчук Анджеј – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша. Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Цивадзе Аслан Юсупович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

Ivan A. Novakov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Volgograd State Technical University, Volgograd, Russian Federation. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Alexander N. Ozerin – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Tapani A. Pakkanen – PhD, Professor, Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland. Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Armando J.L. Pombeiro – Academician at the Academy of Sciences of Lisbon, PhD, Professor, President of the Center for Structural Chemistry of the Higher Technical Institute of the University of Lisbon, Lisbon, Portugal. Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Dmitrii V. Pyshnyi – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Alexander S. Sigov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, President of MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Alexander M. Toikka – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation. Scopus Author ID 6603464176, Researcher ID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Andrzej W. Trochimczuk – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland. Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Aslan Yu. Tsivadze – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

297

Г.Д. Мошков, А.М. Нормов, Е.А. Шняк, А.В. Панов

Разработка технологии получения субмикронной эмульсии пропофола с помощью гомогенизатора высокого давления

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

310

Shahad M. Hussain, Ahmed Ahmed, Mohammed Kadhom, Dina S. Ahmed, Shams S. Hameed, Omar G. Mousa, Ahmed A. Ahmed, Muna Bufaroosha, Rahimi Yusop, Emad Yousif

Aging effects on polystyrene thin films containing high aromatic moiety compounds under UV irradiation

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

324

Н.С. Ахмадуллина, А.В. Ищенко

Оксинитриды алюминия, легированные ионами редкоземельных и переходных металлов

344

Alena R. Zyкова, Andrey I. Kovalev, Darya P. Sherstyuk, Vladimir E. Zhivulin, Sergey V. Taskaev, Denis A. Vinnik

Cr-substituted M-type hexaferrite solid solutions with high level of substitution

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

357

Я.Н. Голубева, А.В. Крылов, Т.А. Чеботарева

Взаимодействие полидиметилдиаллиламмоний хлорида с неорганическими кислотами

372

Т.В. Крюков, М.А. Феофанова, В.М. Никольский, А.И. Иванова, И.А. Каплунов

Комплексы редкоземельных элементов в биосистемах с комплексонами, гепарином, антибиотиками для применения в качестве электродактивного вещества мембранных ионселективных электродов

382

П.В. Постников, А.Д. Аскретков, А.В. Полосин, Ю.А. Ефимова, Е.С. Мочалова

Полуколичественное определение мельдония и эмоксипина в моче методом ВЭЖХ–МС/МС после приема однократной терапевтической дозы препарата Брейнмакс[®] и молока коров, получавших профилактический курс Эмидонола[®]

Contents

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

- 297** *Herman D. Moshkov, Andrey M. Normov, Elizaveta A. Shnyak, Alexey V. Panov*
Development of technology for producing submicron emulsion of propofol using a high-pressure homogenizer

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS AND POLYMERIC COMPOSITES

- 310** *Shahad M. Hussain, Ahmed Ahmed, Mohammed Kadhom, Dina S. Ahmed, Shams S. Hameed, Omar G. Mousa, Ahmed A. Ahmed, Muna Bufaroosha, Rahimi Yusop, Emad Yousif*
Aging effects on polystyrene thin films containing high aromatic moiety compounds under UV irradiation

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- 324** *Nailya S. Akhmadullina, Aleksey V. Ishchenko*
Aluminum oxynitrides doped with rare-earth and transition metal ions
- 344** *Alena R. Zykova, Andrey I. Kovalev, Darya P. Sherstyuk, Vladimir E. Zhivulin, Sergey V. Taskaev, Denis A. Vinnik*
Cr-substituted M-type hexaferrite solid solutions with high level of substitution

ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

- 357** *Yaroslava N. Golubeva, Alexander V. Krylov, Tatyana A. Chebotareva*
Interaction of poly(diallyldimethylammonium chloride) with inorganic acids
- 372** *Timofey V. Kryukov, Mariana A. Feofanova, Viktor M. Nikol'skii, Alexandra I. Ivanova, Ivan A. Kaplunov*
Rare-earth element complexes with complexones, heparin, and antibiotics in biosystems for use as electrode-active materials in membrane ion-selective electrodes
- 382** *Pavel V. Postnikov, Alexander D. Askretkov, Andrey V. Polosin, Yuliya A. Efimova, Elena S. Mochalova*
Semiquantitative determination of meldonium and emoxypine in human urine by HPLC–MS/MS after receiving a single therapeutic dose of Brainmax[®] and milk from cows receiving a preventive course of Emidonol[®]

УДК 615.456.3

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-297-309>

EDN ZFDCMS



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Разработка технологии получения субмикронной эмульсии пропофола с помощью гомогенизатора высокого давления

Г.Д. Мошков¹, А.М. Нормов^{1,2,✉}, Е.А. Шняк^{1,2}, А.В. Панов^{1,2}

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119454 Россия

² Институт фармацевтических технологий, Москва, 121353 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: a.m.normov@ipt.ru.com

Аннотация

Цели. В настоящее время в клинической практике активно используются эмульсии пропофола, обладающие быстрым действием, низкой токсичностью, легкостью введения, контролем глубины анестезии и быстрым восстановлением пациента после наркоза. На рынке представлены лекарственные препараты как иностранных, так и российских производителей, содержащие импортные фармацевтические субстанции. Целью данной работы являлась разработка технологии получения жировой эмульсии пропофола для парентерального применения с помощью гомогенизатора высокого давления на основе фармацевтической субстанции пропофола, полученной по методу алкилирования и последующего декарбокислирования 4-гидроксibenзойной кислоты, а также изучение физико-химических свойств полученных субмикронных эмульсий.

Методы. Субмикронную эмульсию пропофола получали с помощью гомогенизатора высокого давления. Значения pH определяли с использованием pH-метра, оснащенного комбинированным стеклянным электродом. Определение размера частиц и дзета-потенциала субмикронной эмульсии проводили на лазерном анализаторе частиц методом динамического светорассеивания и методом электрофоретического светорассеивания соответственно. Количественное содержание пропофола в полученной эмульсии определяли с помощью высоко эффективной жидкостной хроматографии.

Результаты. Подобраны оптимальные технологические параметры процесса гомогенизации высокого давления. Установлено, что методика введения масляной фазы напрямую в гомогенизатор высокого давления осуществляется с меньшими временными и энергетическими затратами по сравнению с методикой гомогенизации с предварительной стадией получения предэмульсии. Определено, что физико-химические характеристики полученных субмикронных эмульсий соответствуют характеристикам, предъявляемых оригинальному препарату Пропофол-Липуро®.

Выводы. Предложена технология получения субмикронной эмульсии пропофола для парентерального применения, основанная на диспергировании водной и масляной фазы с помощью гомогенизатора высокого давления. В результате проведенного исследования было установлено, что введение масляной фазы напрямую в гомогенизатор высокого давления при 20 МПа, а также дальнейшее проведение процесса диспергирования при 60 МПа в течение 8 циклов является оптимальным для получения субмикронной эмульсии пропофола с требуемыми характеристиками.

Ключевые слова

пропофол, Пропофол-Липуро®, предэмульсия, субмикронная эмульсия, гомогенизатор высокого давления

Поступила: 04.02.2025

Доработана: 24.03.2025

Принята в печать: 10.06.2025

Для цитирования

Мошков Г.Д., Нормов А.М., Шняк Е.А., Панов А.В. Разработка технологии получения субмикронной эмульсии пропофола с помощью гомогенизатора высокого давления. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(4):297–309. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-297-309>

RESEARCH ARTICLE

Development of technology for producing submicron emulsion of propofol using a high-pressure homogenizer

Herman D. Moshkov¹, Andrey M. Normov^{1,2,✉}, Elizaveta A. Shnyak^{1,2}, Alexey V. Panov^{1,2}

¹ MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119454 Russia

² Institute of Pharmaceutical Technologies, Moscow, 121353 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: a.m.normov@ipt.ru.com

Abstract

Objectives. Currently, propofol emulsions are widely used in clinical practice due to their rapid action, low toxicity, and ease of administration, including control of anesthetic depth and rapid recovery of the patient following anesthesia. The market offers drugs from both foreign and domestic manufacturers containing imported pharmaceutical substances. The study set out to develop a technology for obtaining a fat emulsion of propofol for parenteral purposes using a high-pressure homogenizer based on pharmaceutical propofol obtained by alkylation and subsequent decarboxylation of 4-hydroxybenzoic acid, as well as to study the physicochemical properties of the obtained submicron emulsions.

Methods. A submicron propofol emulsion was prepared using a high-pressure homogenizer. pH was determined using a pH meter equipped with a combined glass electrode. Particle size and zeta potential of the submicron emulsion were determined on a laser particle analyzer using the dynamic and electrophoretic light-scattering methods, respectively. Quantitative propofol content in the resulting emulsion was determined using high-performance liquid chromatography.

Results. Optimal technological parameters of the high-pressure homogenization process were selected. The method of adding the oil phase directly into the high-pressure homogenizer is shown to entail lower time and energy costs as compared to the homogenization method involving a preliminary stage of obtaining a pre-emulsion. The physicochemical characteristics of the obtained submicron emulsions were subsequently determined to correspond to the characteristics required for the original drug Propofol-Lipuro®.

Conclusions. The proposed technology for obtaining a submicron propofol emulsion for parenteral use is based on dispersion of the aqueous and oil phases using a high-pressure homogenizer. As a result of the study, it was found that adding the oil phase directly into the high-pressure homogenizer at 20 MPa, including further dispersion at 60 MPa for 8 cycles, is optimal for obtaining a submicron propofol emulsion with the required characteristics.

Keywords

propofol, Propofol-Lipuro®, pre-emulsion, submicron emulsion, high-pressure homogenizer

Submitted: 04.02.2025

Revised: 24.03.2025

Accepted: 10.06.2025

For citation

Moshkov H.D., Normov A.M., Shnyak E.A., Panov A.V. Development of technology for producing submicron emulsion of propofol using a high-pressure homogenizer. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(4):297–309. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-297-309>

ВВЕДЕНИЕ

Пропофол (2,6-диизопропилфенол) — это сильнодействующий анестетик для внутривенного введения, который широко применяется для введения и поддержания анестезии, а также для седации в отделениях интенсивной терапии [1–3].

2,6-Диизопропилфенол представляет из себя маслянистую жидкость при комнатной температуре. Значение $\log P$ для молекулы 2,6-диизопропилфенола, отражающее ее гидрофобные свойства, составляет 4.0, а коэффициент распределения между октанолом и водой равен 6761. Эти показатели свидетельствуют о практически полной нерастворимости молекулы в водных растворах, соответственно, для введения пропофола в организм человека необходимо использовать различные носители [4].

Пропофол обладает рядом фармакологических эффектов: снижает мозговой кровоток, скорость мозгового метаболизма и внутричерепное давление; действует как антиоксидант: удаляет свободные радикалы и уменьшает перекисное окисление липидов; активирует рецепторы гамма-аминомасляной кислоты (ГАМК А) [2, 3].

Впервые клинические испытания лекарственного препарата в виде эмульсии, содержащей пропофол, проводились в 1977 г. Однако из-за возникновения анафилактических реакций на полиэтиоксилированное касторовое масло (Stemphor EL[®]), которое использовалось в качестве растворителя фармацевтической субстанции, препарат был снят с рынка. Тем не менее исследования в области создания лекарственного препарата на основе 2,6-диизопропилфенола продолжались, и в 1983 г. в Европе, а затем в 1986 г. в Соединенных Штатах была представлена эмульсия типа масло-в-воде, анестезирующее действие которой было аналогично лекарственному препарату, содержащему полиэтиоксилированное касторовое масло, но исключало какие-либо анафилактические реакции [5]. В 1989 г. на рынке Соединенных Штатов был представлен Диприван[®] — лекарственный препарат для введения и поддержания общей анестезии у взрослых пациентов, который представлял собой

фосфолипидную эмульсию для внутривенного введения, содержащую пропофол. Данный лекарственный препарат стал первоначальной моделью для этого типа лекарств [6].

В настоящее время на рынке представлены различные виды лекарственных препаратов в виде эмульсий на основе пропофола, а именно: Пропофол-Липуро[®] (Германия), Пропофол-Эген[®] (Россия), Пропофол-Бинергия[®] (Россия), Пропофол[®] (Корея), Пропофол Фрезениус[®] (Австрия), Диприван[®] (Италия). Данные препараты производятся в виде 1–2%-ных жировых эмульсий для парентерального применения^{1,2}, в состав которых входят: соевое масло (5–10%), среднецепочечные триглицериды (0–5%), глицерол (2.25–2.5%), лецитин яичный (1.2%). В качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) применяются 0.03%-ный натрия олеат или 0.04–0.08%-ная олеиновая кислота и 0.005–0.011%-ный натрия гидроксид [6–8].

В России производство препаратов, содержащих в качестве действующего вещества пропофол, основано на использовании импортных фармацевтических субстанций. В данной работе использовалась фармацевтическая субстанция пропофола, полученная по методу алкилирования и последующего декарбоксилирования 4-гидроксibenзойной кислоты³; структура полученной субстанции пропофола подтверждена с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ¹H [9].

Полученные субмикронные эмульсии должны соответствовать требованиям ОФС.1.4.1.0007 15-го издания Государственной Фармакопеи Российской Федерации (ГФ РФ XV)⁴; средний размер частиц должен составлять менее 500 нм в соответствии с ОФС.1.4.2.0028 ГФ РФ XV; дзета-потенциал должен быть более ±30 мВ [10, 11].

Размер частиц эмульсии является важным параметром, поддержание постоянного значения которого необходимо для обеспечения стабильности итоговой лекарственной формы [12]. Кроме того, масла в виде эмульсий лучше усваиваются в организме, т.к. всасывание масел в желудочно-кишечный тракт происходит только в присутствии ПАВ [13]. Частицы же размером более 300 нм могут увеличить риск

¹ Products. Binergia.ru. 2024. URL: <https://binergia.ru/en/catalog/products.php>. Дата обращения: 01.11.2024. / Accessed November 01, 2024.

² Пропофол-ЭГЕН[®]. Armbio.bio. 2017. URL: https://armbio.bio/catalog/medications_contracts/non-inhalation_general_anesthetic_contract/propofol_egen. Дата обращения: 01.11.2024. [Propofol-Egen[®]. Armbio.bio. 2017. URL: https://armbio.bio/catalog/medications_contracts/non-inhalation_general_anesthetic_contract/propofol_egen. Accessed November 01, 2024.]

³ CN 106565424 A. Preparation method for high-purity propofol. URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/36/be/e3/540d7228956dba/CN106565424A.pdf>. Дата публикации 19.04.2017. Дата обращения 12.09.2024. / Published April 19, 2017. Accessed September 12, 2024.

⁴ Государственная фармакопея Российской Федерации. 15-е изд. М.: 2023. URL: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/>. Дата обращения 12.12.2024. [The State Pharmacopoeia of the Russian Federation. 15th Ed. Moscow: 2023. URL: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/>. Accessed December 12, 2024.]

возникновения жировой эмболии. Дзета-потенциал определяет стабильность эмульсии. Уменьшение модуля значения электрического заряда на границе раздела между двойным электрическим слоем и дисперсионной средой может увеличить скорость агрегации и коалесценции [14].

Субмикронные эмульсии могут быть получены как с помощью высокоэнергетических, так и низкоэнергетических методов. Высокоэнергетические методы предполагают применение механических устройств, которые создают значительные деструктивные силы. В свою очередь, низкоэнергетические методы основаны на изменении внутренних параметров, которые влияют на гидрофильно-липофильный баланс систем. Хотя низкоэнергетические подходы обычно более эффективны и не вызывают разрушения или повреждения инкапсулированных молекул, они имеют определенные ограничения, связанные с использованием компонентов. Для достижения стабильных эмульсий в таких случаях требуется высокая концентрация синтетических ПАВ, что ограничивает область их применения. В контексте получения эмульсий для парентерального применения предпочтение отдается высокоэнергетическим методам, где механическое диспергирование осуществляется с помощью гомогенизаторов высокого давления, высокоскоростного перемешивания и ультразвуковых генераторов. Внешняя нагрузка, подаваемая на систему (ультразвуковые волны и повышение давления), разрушает капли до наноразмеров, образуя устойчивые, термокинетически стабильные эмульсии [15–16].

Цель данной работы заключается в разработке технологии получения субмикронной эмульсии пропофола для парентерального применения с помощью гомогенизатора высокого давления, а также в изучении физико-химических свойств полученных субмикронных эмульсий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе были использованы следующие вещества: субстанция пропофола, полученная методом алкилирования и последующего декарбоксиирования 4-гидроксibenзойной кислоты (*Acros Organics*, Бельгия), соевое масло LIPOID Purified Oil (*LIPOID*, Германия), фосфолипид яичного желтка LIPOID E80 (*LIPOID*, Германия), олеат натрия LIPOID Sodium Oleate B (*LIPOID*, Германия), среднецепочечный триглицерид Lipoid MCT (*LIPOID*, Германия), глицерин (*ХимМед*, Россия), вода для инъекций (ГФ РФ XV, ФС.2.2.0019).

Выбор процентного содержания компонентов (табл. 1) в субмикронной эмульсии был основан на рецептуре оригинального препарата Пропофол-Липуро® 1%⁵.

Для подтверждения структуры фармацевтической субстанции пропофола (рис. 1), полученной алкилированием и последующим декарбоксиированием 4-гидроксibenзойной кислоты, использовали метод ¹H ЯМР-спектроскопии. На рис. 2 приведены результаты проведения анализа.

Спектры ¹H ЯМР пропофола, измеренные в диметилсульфоксиде DMSO-*d*₆ и дейтерированном хлороформе CDCl₃, соответствуют структуре 2,6-диизопропилфенола, а также совпадают с литературными данными [9]. В спектрах очищенных образцов пропофола сигналы сторонних примесей отсутствуют.

Таблица 1. Состав оригинального препарата Пропофол-Липуро®

Table 1. Composition of the original drug Propofol-Lipuro®

Компонент Component	Количественное содержание, мас. %/мас. Quantitative content, wt %/wt
Масляная фаза Oil phase	
Среднецепочечный триглицерид Medium chain triglyceride	5.0
Соевое масло Soybean oil	5.0
Лецитин Lecithin	1.2
Пропофол Propofol	1.0
Водная фаза Water phase	
Глицерин Glycerol	2.5
Олеат натрия Sodium oleate	0.03
Вода для инъекций (ФС.2.2.0019.15) Water for injection (PA.2.2.0019.15)	До 100% Up to 100%

⁵ Пропофол-Липуро® 10 мг/мл (1%). Bbraun.ru. B. Braun Melsungen AG; 2024. URL: <https://www.bbraun.ru/ru/products/b/propofol-lipuro10mgml1.html>. Дата обращения 05.12.2024. [Propofol-Lipuro® 10 mg/mL (1%). Bbraun.ru. B. Braun Melsungen AG; 2024. URL: <https://www.bbraun.ru/ru/products/b/propofol-lipuro10mgml1.html>. Accessed December 05, 2024.]

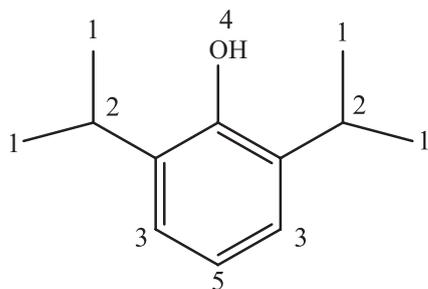


Рис. 1. Структура фармацевтической субстанции пропофола

Fig. 1. Structure of the pharmaceutical substance propofol

^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$, 400 МГц): δ 8.01 (с, 1H, H4), 6.98–6.97 (м, 2H, H3), 6.81–6.77 (м, 1H, H5), 3.33 (гепт, $J = 6.9$ Гц, 2H, H2) 1.16 (д, $J = 6.9$ Гц, 12H, H1).

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): δ 7.19–7.17 (м, 2H, H3), 7.05–7.01 (м, 1H, H5), 4.98 (уш. с, 1H, H4), 3.28 (гепт, $J = 6.9$ Гц, 2H, H2) 1.39 (д, $J = 6.9$ Гц, 12H, H1).

Приготовление субмикронной эмульсии состоит из приготовления водной и масляной фаз с последующей их гомогенизацией.

Приготовление водной фазы: в стакане 1 смешивали точные навески глицерина и олеата натрия с водой для инъекций. Затем полученную смесь помещали на водяную баню при температуре 55–65°C и перемешивали с помощью лопастной верхнеприводной мешалки «ULABUS-2200D» (ULAB, Россия) до полного растворения компонентов.

Приготовление масляной фазы: в стакан 2 отмеряли точные навески среднецепочечного триглицерида и лецитина, далее стакан устанавливали на водяную баню при температуре 55–65°C и перемешивали с помощью лопастной верхнеприводной мешалки в течение 45 мин. В стакан 3 вносили точные навески соевого масла и пропофола, тщательно перемешивали в течение 3 мин при скорости вращения верхнеприводной мешалки 500 об/мин. После чего

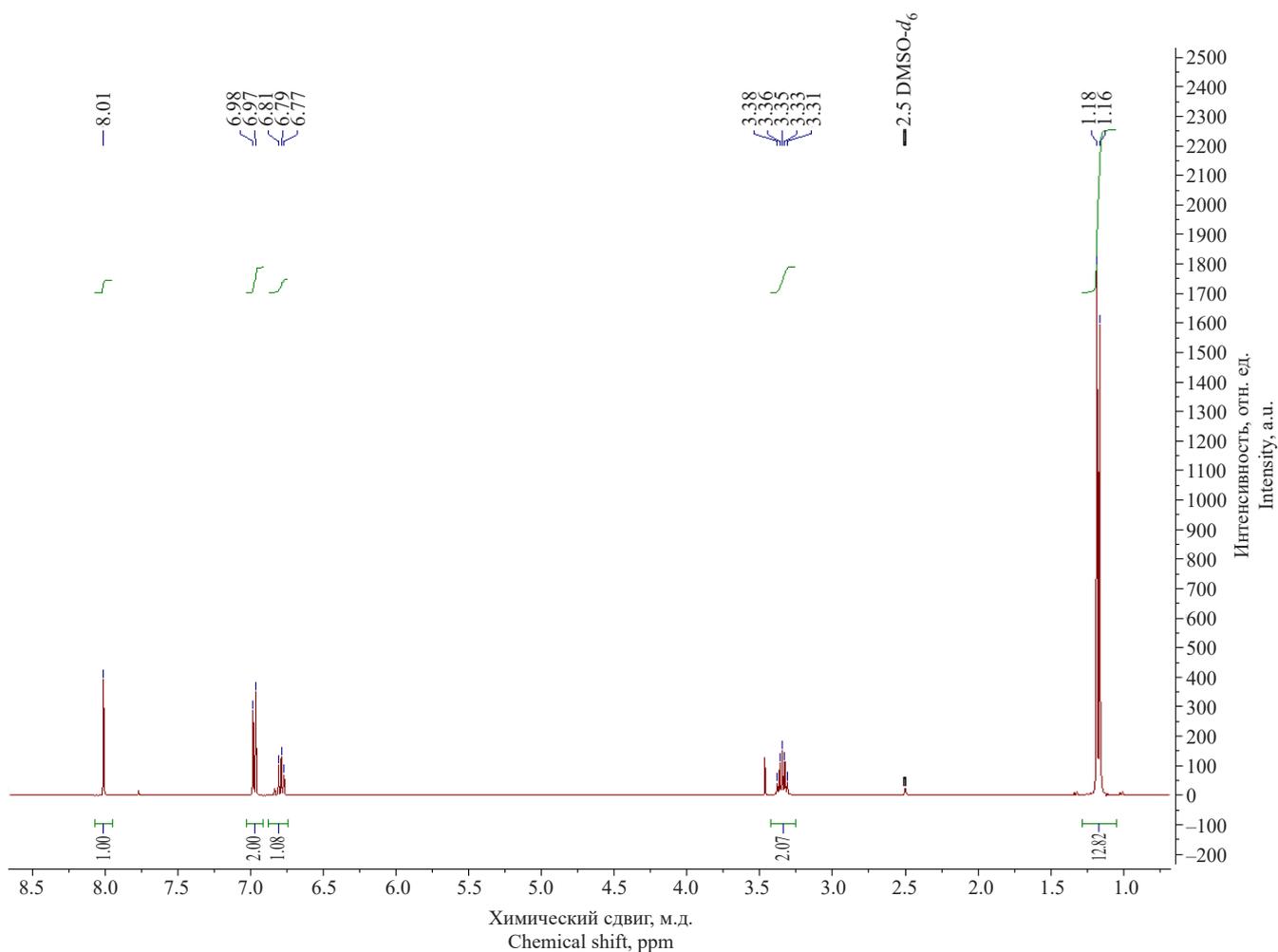


Рис. 2. Спектры ^1H ЯМР фармацевтической субстанции пропофола, полученной алкилированием и последующим декарбоксилированием 4-гидроксибензойной кислоты

Fig. 2. ^1H NMR spectra of the pharmaceutical substance propofol obtained by alkylation and subsequent decarboxylation of 4-hydroxybenzoic acid

содержимое стакана 3 приливали к стакану 2, полученную смесь перемешивали в течение 5 мин.

В данной работе субмикронную эмульсию пропофола получали с помощью гомогенизации высокого давления по двум методикам.

Методика 1. Основываясь на экспериментальных исследованиях [17–19], получение эмульсии осуществляли с предварительной стадией подготовки предэмульсии. Масляную фазу порционно приливали к водной при постоянном перемешивании с помощью диспергирующих устройств (верхнеприводная мешалка «ULABUS-2200D» (ULAB, Россия), диспергатор T25 BASIC ULTRA-TURRAX® (IKA, Германия) и лабораторный гомогенизатор ГЛ-П 500/30000 (Wiggen, Китай)) в течение 5 мин до получения визуально однородной системы.

Далее проводили диспергирование предэмульсии, которое осуществляли с помощью гомогенизатора высокого давления “Донор-3” (Донор, Россия). Гомогенизацию проводили при давлении равном 40, 60, 80, 100 МПа до получения продукта с необходимыми размерами частиц.

Методика 2. Водную фазу вводили в гомогенизатор высокого давления “Донор-3”. При давлении 20 МПа с помощью шприцевого дозатора (Hunan Beyond Medical Technology Co., Китай) осуществляли подачу масляной фазы в водную фазу. После того как масляная фаза была полностью введена, повышали давление гомогенизации до 40, 60, 80, 100 МПа. Диспергирование проводили до получения продукта с необходимыми размерами частиц.

Гомогенизацию в обоих случаях проводили при постоянном термостатировании установки на уровне 6°C. Температуру в камере гомогенизации измеряли в течение всего эксперимента с помощью термометра GEMLUX GL-DT-11 (GEMLUX, Китай).

Измерение pH было выполнено в соответствии с фармакопейной статьей ОФС 1.2.3.0004 «Ионометрия» ГФ РФ XV с применением pH-метра pH-150МИ (портативный, со штативом) (Измерительная техника, Россия), оснащенного комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10603/7 (Измерительная техника, Россия).

Определение размера частиц и дзета-потенциала субмикронной эмульсии проводили в Центре коллективного пользования РТУ МИРЭА с помощью лазерного анализатора частиц DelsaNano C (Beckman Coulter, США).

Количественное содержание пропофола в итоговом продукте определяли с помощью разработанной ранее методики с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии на системе Стайер

(НПО Аквилон, Россия). В работе использовали колонку Luna (Phenomenex, США), 250 × 4.6 мм, заполненную сорбентом C18(2) с размером частиц 5 мкм и размером пор 10 нм. В качестве подвижной фазы А использовали 0.276%-ный раствор натрия фосфата однозамещенного моногидрата в воде очищенной, pH раствора доводили до 3.0 85%-ной фосфорной кислотой; подвижная фаза В — ацетонитрил.

Концентрацию пропофола ($C_{\text{пропофола}}$) в препарате (в г/л) определяли по формуле:

$$C_{\text{пропофола}} = \frac{A_{\text{PRL}} \times W_{\text{СТ}}}{A_{\text{СТ}} \times 10},$$

где A_{PRL} — площадь пика пропофола на хроматограмме испытуемого раствора; $A_{\text{СТ}}$ — площадь пика пропофола на хроматограмме стандартного раствора; $W_{\text{СТ}}$ — навеска стандарта пропофола, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным критерием подбора технологических параметров субмикронной эмульсии является соответствие качества полученного продукта качеству эмульсии оригинального препарата Пропофол-Липуро® по параметрам: средний размер частиц, распределение размера частиц по объему и числу, дзета-потенциал.

Оригинальный лекарственный препарат характеризуется узким, унимодальным распределением размера частиц по объему и числу (рис. 3). Средний размер частиц в эмульсии оригинального лекарственного препарата Пропофол-Липуро® составил 186.2 ± 15.0 нм. Значение дзета-потенциала составило 35 мВ.

Первый этап работы заключался в изучении влияния типа механического воздействия на качество получаемой макроэмульсии пропофола; результаты представлены в табл. 2.

Как видно из полученных результатов, при использовании гомогенизатора лабораторного ГЛ-П 500/30000 получаемая макроэмульсия пропофола характеризуется меньшим значением среднего размера частиц и наибольшей стабильностью, что является оптимальным для дальнейшего проведения процесса гомогенизации под высоким давлением.

Далее подбирали режимы гомогенизации под высоким давлением с предварительной стадией получения предэмульсии в соответствии с методикой 1. В табл. 3 приведены параметры гомогенизации, распределение и средние размеры частиц для полученных эмульсий.

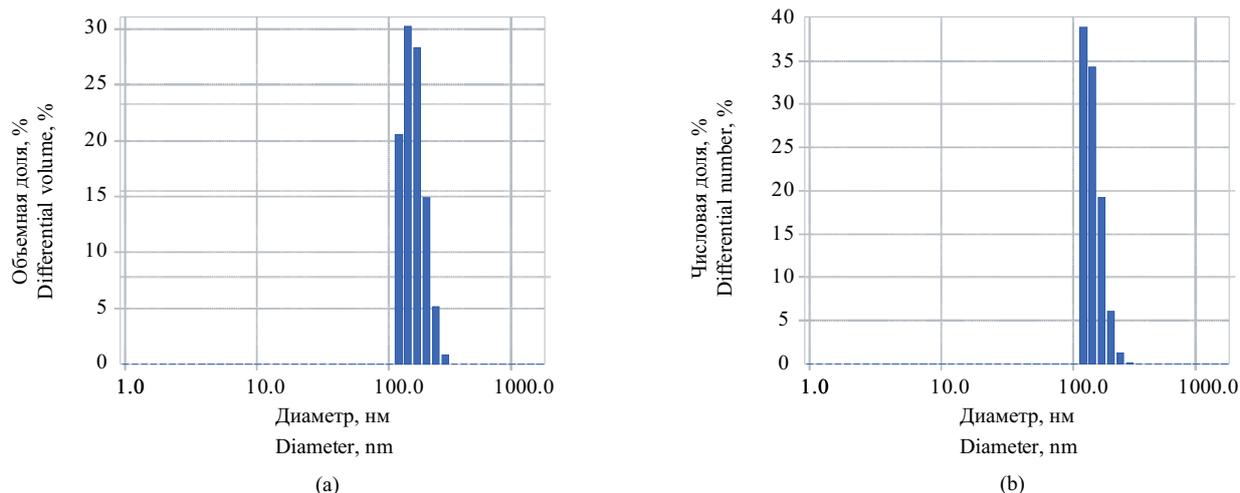


Рис. 3. Вид дифференциального распределения объемной (а) и числовой (б) доли частиц по размерам для субмикронной эмульсии оригинального препарата Пропофол-Липуро®

Fig. 3. Differential distribution of volume (a) and numerical (b) fraction of particles by size for a submicron emulsion of the original drug Propofol-Lipuro®

Таблица 2. Характеристики макроэмульсии пропофола

Table 2. Characteristics of propofol macroemulsion

Тип диспергирующего устройства Dispersing device type	Скорость вращения диспергирующего устройства, об/мин Rotation speed of the dispersing device, rpm	Средний размер частиц, нм Average particle size, nm	Описание макроэмульсии Description of macroemulsion
Верхнеприводная мешалка Overhead stirrer	2200	5350 ± 800	Через 5 мин после завершения процесса диспергирования наблюдалось образование масляных капель на поверхности макроэмульсии After 5 min of completion of the dispersion process, the formation of oil droplets on the surface of the macroemulsion was observed
Диспергатор Dispersant	25000	5520 ± 500	Через 5 мин после завершения процесса диспергирования наблюдалось образование масляных капель на поверхности макроэмульсии After 5 min of completion of the dispersion process, the formation of oil droplets on the surface of the macroemulsion was observed
Гомогенизатор лабораторный Laboratory homogenizer	30000	2140 ± 500	Образование масляных капель на поверхности макроэмульсии не наблюдалось. Полученная макроэмульсия стабильна в течение 1 ч No oil droplets were observed on the surface of the macroemulsion. The resulting macroemulsion was stable for 1 h

По результатам экспериментов, приведенных в табл. 3, были сделаны следующие выводы: у жировых эмульсий, полученных в экспериментах 1–6, 9, 15 и 16, наблюдается бимодальное распределение частиц по объему. Жировые эмульсии, полученные в экспериментах 7, 8, 10–13, 14, 17, характеризуются узким унимодальным распределением, но средний размер частиц не соответствует среднему размеру частиц

оригинального препарата. У эмульсий, полученных в экспериментах 18–20, наблюдается унимодальное распределение частиц с нужным средним размером, что соответствует заданному диапазону значений. При этом по результатам проведенных исследований было установлено, что увеличение давления и количества циклов гомогенизации непосредственно влияет на размер частиц конечной эмульсии в сторону уменьшения.

Таблица 3. Параметры гомогенизации и характеристики эмульсии, получаемой по методике 1**Table 3.** Homogenization parameters and characteristics of the resulting emulsion according to method 1

№	Температура внутри установки, °C Temperature inside the unit, °C	Количество циклов при 40 МПа, шт Number of cycles at 40 MPa, pcs.	Количество циклов при 60 МПа, шт Number of cycles at 60 MPa, pcs.	Количество циклов при 80 МПа, шт Number of cycles at 80 MPa, pcs.	Количество циклов при 100 МПа, шт Number of cycles at 100 MPa, pcs.	Средний размер частиц, нм Average particle size, nm	Распределение частиц Particle distribution
1	24	2	–	–	–	655.8 ± 29.9	Бимодальное Bimodal
2	24	4	–	–	–	423.3 ± 23.0	Бимодальное Bimodal
3	23	6	–	–	–	334.9 ± 25.1	Бимодальное Bimodal
4	24	8	–	–	–	320.7 ± 17.9	Бимодальное Bimodal
5	23	10	–	–	–	276.4 ± 12.4	Бимодальное Bimodal
6	24	–	2	–	–	578.7 ± 15.8	Бимодальное Bimodal
7	24	–	4	–	–	439.3 ± 14.5	Униmodalное Unimodal
8	25	–	6	–	–	370.6 ± 21.6	Униmodalное Unimodal
9	25	–	8	–	–	307.5 ± 29.4	Бимодальное Bimodal
10	25	–	10	–	–	271.1 ± 11.2	Униmodalное Unimodal
11	25	–	–	2	–	264.7 ± 18.9	Униmodalное Unimodal
12	27	–	–	4	–	223.1 ± 23.1	Униmodalное Unimodal
13	27	–	–	6	–	215.1 ± 21.7	Униmodalное Unimodal
14	35	–	–	8	–	203.8 ± 15.4	Униmodalное Unimodal
15	34	–	–	10	–	198.8 ± 24.5	Бимодальное Bimodal
16	29	–	–	–	2	243.4 ± 12.3	Бимодальное Bimodal
17	37	–	–	–	4	203.3 ± 16.8	Униmodalное Unimodal
18	42	–	–	–	6	191.9 ± 9.4	Униmodalное Unimodal
19	41	–	–	–	8	180.1 ± 11.2	Униmodalное Unimodal
20	42	–	–	–	10	174.0 ± 12.5	Униmodalное Unimodal

На следующем этапе работы подбирали режимы гомогенизации под высоким давлением в соответствии с методикой 2. Ввод масляной фазы во всех экспериментах осуществляли при давлении 40 МПа. В табл. 4 приведены параметры гомогенизации, распределение и средние размеры частиц для полученных эмульсий.

По результатам экспериментов, приведенных в табл. 4, были сделаны следующие выводы: у жировых эмульсий, полученных в экспериментах 21–23, 26, 30, 33 наблюдается бимодальное распределение частиц по объему. Жировые эмульсии, полученные в экспериментах 24, 25, 27, 31, 34–40, характеризуются узким унимодальным распределением, но средний размер частиц не соответствует среднему размеру частиц оригинального препарата. У эмульсий, полученных в экспериментах 28, 29, 32, наблюдается унимодальное распределение частиц с требуемым средним

размером, что соответствует заданному диапазону значений оригинального препарата Пропофол-Липуро®.

Таким образом установлено, что обе разработанные методики позволяют получить продукт с характеристиками, аналогичными предъявляемым к оригинальному препарату Пропофол-Липуро®. Тем не менее, предпочтительной является методика 2, работа в соответствии с которой сокращает время получения конечного продукта. Кроме того, для достижения требуемых параметров (среднего размера частиц и распределения размера частиц по объему и числу) необходимо использовать меньшее давление гомогенизации, в результате чего срок службы рабочих частей прибора увеличивается. Ко всему прочему, при давлении гомогенизации свыше 80 МПа происходит нагрев внутренней камеры установки и продукта, что может привести к окислению компонентов, входящих в состав эмульсии.

Таблица 4. Параметры гомогенизации и характеристики эмульсии, получаемой по методике 2

Table 4. Homogenization parameters and characteristics of the resulting emulsion according to method 2

№	Температура внутри установки, °C Temperature inside the unit, °C	Количество циклов при 40 МПа, шт Number of cycles at 40 МПа, pcs.	Количество циклов при 60 МПа, шт Number of cycles at 60 МПа, pcs.	Количество циклов при 80 МПа, шт Number of cycles at 80 МПа, pcs.	Количество циклов при 100 МПа, шт Number of cycles at 100 МПа, pcs.	Средний размер частиц, нм Average particle size, nm	Распределение частиц Particle distribution
21	24	2	–	–	–	464.6 ± 25.2	Бимодальное Bimodal
22	24	4	–	–	–	371.7 ± 22.4	Бимодальное Bimodal
23	24	6	–	–	–	278.0 ± 23.4	Бимодальное Bimodal
24	24	8	–	–	–	267.1 ± 17.5	Унимодальное Unimodal
25	23	10	–	–	–	244.9 ± 18.1	Унимодальное Unimodal
26	25	–	2	–	–	249.2 ± 26.9	Бимодальное Bimodal
27	24	–	4	–	–	225.3 ± 17.1	Унимодальное Unimodal
28	25	–	6	–	–	202.8 ± 15.8	Унимодальное Unimodal
29	26	–	8	–	–	185.9 ± 12.1	Унимодальное Unimodal
30	25	–	10	–	–	179.2 ± 24.5	Бимодальное Bimodal
31	25	–	–	2	–	210.6 ± 16.4	Унимодальное Unimodal

Таблица 4. Продолжение

Table 4. Continued

№	Температура внутри установки, °C Temperature inside the unit, °C	Количество циклов при 40 МПа, шт Number of cycles at 40 MPa, pcs.	Количество циклов при 60 МПа, шт Number of cycles at 60 MPa, pcs.	Количество циклов при 80 МПа, шт Number of cycles at 80 MPa, pcs.	Количество циклов при 100 МПа, шт Number of cycles at 100 MPa, pcs.	Средний размер частиц, нм Average particle size, nm	Распределение частиц Particle distribution
32	28	–	–	4	–	195.8 ± 11.9	Унимодальное Unimodal
33	29	–	–	6	–	181.3 ± 21.8	Бимодальное Bimodal
34	33	–	–	8	–	175.1 ± 11.4	Унимодальное Unimodal
35	33	–	–	10	–	172.0 ± 15.6	Унимодальное Unimodal
36	30	–	–	–	2	180.9 ± 14.4	Унимодальное Unimodal
37	37	–	–	–	4	160.8 ± 13.1	Унимодальное Unimodal
38	42	–	–	–	6	141.4 ± 10.6	Унимодальное Unimodal
39	44	–	–	–	8	144.5 ± 10.1	Унимодальное Unimodal
40	43	–	–	–	10	139.1 ± 11.8	Унимодальное Unimodal

В качестве наиболее оптимального был выбран результат, полученный в эксперименте № 29. Полученный продукт характеризуется узким унимодальным распределением размера частиц по объему

и числу (рис. 4) со средним размером частиц в субмикронной эмульсии 185.9 ± 12.1 нм.

Далее были наработаны 5 серий эмульсии пропופола в соответствии с условиями эксперимента

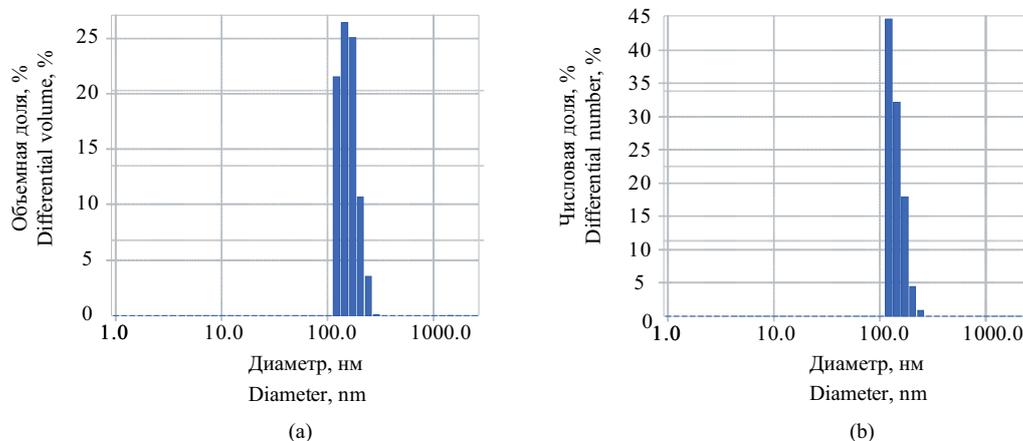


Рис. 4. Вид дифференциального распределения объемной (а) и числовой (б) доли частиц по размерам для субмикронной эмульсии, полученной в эксперименте № 29

Fig. 4. Differential distribution of volume (a) and numerical (b) fraction of particles by size for a submicron emulsion obtained in experiment No. 29

Таблица 5. Результаты определения pH, количественного содержания пропофола и дзета-потенциала в полученных субмикронных эмульсиях

Table 5. Results of determination of pH, quantitative content of propofol, and zeta potential in the obtained submicron emulsions

Номер серии (номер/ дата изготовления) Series No. (number/ date of manufacture)	Количественное содержание, г/л Quantitative content, g/L	pH	Дзета- потенциал, мВ Zeta potential, mV	Средний размер частиц, нм Average particle size, nm	Распределение частиц Particle distribution
01/15.05.2023	9.97	7.6	35.0	185.5 ± 1.31	Унимодальное Unimodal
02/16.05.2023	9.75	7.4	35.3	186.1 ± 1.42	Унимодальное Unimodal
03/17.05.2023	9.78	7.7	34.5	185.9 ± 1.26	Унимодальное Unimodal
04/20.05.2023	9.99	7.6	34.6	186.2 ± 1.50	Унимодальное Unimodal
05/21.05.2023	9.85	7.6	35.1	184.7 ± 1.38	Унимодальное Unimodal
Ср. значение Average	9.87 ± 0.13	7.60 ± 0.09	34.90 ± 0.42	185.68 ± 0.76	–

№ 29, для которых определены следующие параметры: pH, количественное содержание пропофола и дзета-потенциал. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Анализ результатов показал, что методом гомогенизации высокого давления возможно получать воспроизводимые результаты.

Показатели качества (pH, количественное содержание пропофола и размер частиц) для 5 наработанных серий эмульсий пропофола соответствуют значениям, характерным для данной лекарственной формы. Значение дзета-потенциала составляет 34.9 мВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований была разработана технология получения субмикронной эмульсии пропофола для парентерального применения с помощью гомогенизатора высокого давления. Проведение процесса гомогенизации при давлении 60 МПа в течение 8 циклов является оптимальным для получения эмульсии с требуемыми характеристиками. Отличительная черта данной технологии заключается во введении масляной фазы напрямую в гомогенизатор высокого

давления непосредственно во время процесса диспергирования.

Физико-химические характеристики полученной субмикронной эмульсии пропофола соответствуют оригинальному препарату Пропофол-Липуро®. Усредненное значение количественного содержания пропофола в 5 наработанных сериях составило 9.87 ± 0.13 г/л, pH 7.60 ± 0.09 , дзета-потенциал 34.90 ± 0.42 мВ, средний размер частиц 185.68 ± 0.76 нм, распределение частиц является унимодальным для всех полученных эмульсий.

Вклад авторов

Все авторы принимали активное участие в обсуждении, анализе и разработке эксперимента, обработке полученных результатов, написании текста статьи и ее обсуждении.

Authors' contribution

All the authors actively participated in the discussion, analysis, and design of the experiment, processing the obtained results, writing the text of the article and discussing it.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflict of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sahinovic M.M., Struys M.M.R.F., Absalom A.R. Clinical Pharmacokinetics and Pharmacodynamics of Propofol. *Clin. Pharmacokinet.* 2018;57:1539–1558. <https://doi.org/10.1007/s40262-018-0672-3>
2. Kotani Y., Nakajima Y., Hasegawa T., et al. Propofol Exerts Greater Neuroprotection with Disodium Edetate than without It. *J. Cereb. Blood Flow Metab.* 2008;28(2):354–366. <https://doi.org/10.1038/sj.jcbfm.9600532>
3. Kotani Y., Shimazawa M., Yoshimura S., Iwama T., Hara H. The experimental and clinical pharmacology of propofol, an anesthetic agent with neuroprotective properties. *CNS Neurosci. Ther.* 2008;14(2):95–106. <https://doi.org/10.1111/j.1527-3458.2008.00043.x>
4. Walsh C.T. Propofol: Milk of Amnesia. *Cell.* 2018;175(1):10–13. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2018.08.031>
5. Baker M.T., Naguib M., et al. Propofol: The challenges of formulation. *Anesthesiology.* 2005;103(4):860–876. <https://doi.org/10.1097/0000542-200510000-00026>
6. Thompson K., Goodale D. The Recent Development of Propofol (DIPRIVAN®). *Intensive Care Med.* 2000;26(3):400–404. <https://doi.org/10.1007/PL00003783>
7. Kam E., Abdul-Latif M.S., McCluskey A. Comparison of Propofol-Lipuro with propofol mixed with lidocaine 10 mg on propofol injection pain. *Anaesthesia.* 2004;59(12):1167–1169. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2044.2004.03964.x>
8. Сорокина Е.Ю. Пропофол в современной поликомпонентной общей анестезии. *Медицина неотложных состояний.* 2014;3(58):69–75.
9. Pramanik C., Kotharkar S.A., Patil P., Gotrane D., More Y.W., Borhade A.S., Chaugule B., Khaladkar T.P., Neelakandan K., Chaudhari A., Kulkarni M.G., Tripathy N.K., Gurjar M.K. Commercial Manufacturing of Propofol: Simplifying the Isolation Process and Control on Related Substances. *Org. Process Res. Dev.* 2014;18(1):152–156. <https://doi.org/10.1021/op400300t>
10. Onugwu A.L., Nwagwu C.S., Onugwu O.S., Echezona A.C., et al. Nanotechnology based drug delivery systems for the treatment of anterior segment eye diseases. *J. Control. Release.* 2023;354:465–488. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2023.01.018>
11. Honary S., Zahir F. Effect of Zeta Potential on the Properties of Nano-Drug Delivery Systems – A Review (Part 1). *Tropical J. Pharmaceutical Res.* 2013;12(2):19. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v12i2.19>
12. Гунар О.В., Доренская А.В. Определение размеров жировых капель в эмульсиях для парентерального применения. *Фармация.* 2022;71(5):11–17. <https://doi.org/10.29296/25419218-2022-05-02>
13. Алексеев К.В., Кедик С.А. *Фармацевтическая технология.* М.: АО ИФТ; 2025. 592 с.
14. Alison G.F. Top ten considerations in the development of parenteral emulsions. *Pharm. Sci. Technol. Today.* 1999;2(4):134–143. [https://doi.org/10.1016/S1461-5347\(99\)00141-8](https://doi.org/10.1016/S1461-5347(99)00141-8)
15. Kumar M., Bishnoi R.S., Shukla A.K., Jain C.P. Techniques for Formulation of Nanoemulsion Drug Delivery System: A Review. *Prev. Nutr. Food Sci.* 2019;24(3):225–234. <https://doi.org/10.3746/pnf.2019.24.3.225>
16. Çınar K. A Review on Nanoemulsion: preparation method and method stability. *Tarkya University J. Eng. Sci.* 2017;18(1):73–87.
17. Prasetyo B., Shamsuddin A., Azmi N. Preparation and Physical Stability Evaluation of Palm Oil-Based Nanoemulsion as a Drug Delivery System for Propofol. *Jurnal Sains Kesehatan Malaysia (Malaysian J. Health Sci.).* 2018;16(02):5–13. <https://doi.org/10.17576/JSKM-2018-1602-02>

REFERENCES

1. Sahinovic M.M., Struys M.M.R.F., Absalom A.R. Clinical Pharmacokinetics and Pharmacodynamics of Propofol. *Clin. Pharmacokinet.* 2018;57:1539–1558. <https://doi.org/10.1007/s40262-018-0672-3>
2. Kotani Y., Nakajima Y., Hasegawa T., et al. Propofol Exerts Greater Neuroprotection with Disodium Edetate than without It. *J. Cereb. Blood Flow Metab.* 2008;28(2):354–366. <https://doi.org/10.1038/sj.jcbfm.9600532>
3. Kotani Y., Shimazawa M., Yoshimura S., Iwama T., Hara H. The experimental and clinical pharmacology of propofol, an anesthetic agent with neuroprotective properties. *CNS Neurosci. Ther.* 2008;14(2):95–106. <https://doi.org/10.1111/j.1527-3458.2008.00043.x>
4. Walsh C.T. Propofol: Milk of Amnesia. *Cell.* 2018;175(1):10–13. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2018.08.031>
5. Baker M.T., Naguib M., et al. Propofol: The challenges of formulation. *Anesthesiology.* 2005;103(4):860–876. <https://doi.org/10.1097/0000542-200510000-00026>
6. Thompson K., Goodale D. The Recent Development of Propofol (DIPRIVAN®). *Intensive Care Med.* 2000;26(3):400–404. <https://doi.org/10.1007/PL00003783>
7. Kam E., Abdul-Latif M.S., McCluskey A. Comparison of Propofol-Lipuro with propofol mixed with lidocaine 10 mg on propofol injection pain. *Anaesthesia.* 2004;59(12):1167–1169. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2044.2004.03964.x>
8. Sorokina Ye.Yu. Propofol in modern multicomponent general anesthesia. *Meditsina neotlozhnykh sostoyanii = Emergency Medicine.* 2014;3(58):69–75 (in Russ.).
9. Pramanik C., Kotharkar S.A., Patil P., Gotrane D., More Y.W., Borhade A.S., Chaugule B., Khaladkar T.P., Neelakandan K., Chaudhari A., Kulkarni M.G., Tripathy N.K., Gurjar M.K. Commercial Manufacturing of Propofol: Simplifying the Isolation Process and Control on Related Substances. *Org. Process Res. Dev.* 2014;18(1):152–156. <https://doi.org/10.1021/op400300t>
10. Onugwu A.L., Nwagwu C.S., Onugwu O.S., Echezona A.C., et al. Nanotechnology based drug delivery systems for the treatment of anterior segment eye diseases. *J. Control. Release.* 2023;354:465–488. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2023.01.018>
11. Honary S., Zahir F. Effect of Zeta Potential on the Properties of Nano-Drug Delivery Systems – A Review (Part 1). *Tropical J. Pharmaceutical Res.* 2013;12(2):19. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v12i2.19>
12. Gunar O.V., Dorenskaya A.V. Determination of the size of fat droplets in emulsions for parenteral use. *Farmatsiya = Pharmacy.* 2022;71(5):11–17 (in Russ.). <https://doi.org/10.29296/25419218-2022-05-02>
13. Alekseev K.V., Kedik S.A. *Farmatsevticheskaya tekhnologiya (Pharmaceutical Technology).* Moscow: IFT; 2025. 592 p. (in Russ.).
14. Alison G.F. Top ten considerations in the development of parenteral emulsions. *Pharm. Sci. Technol. Today.* 1999;2(4):134–143. [https://doi.org/10.1016/S1461-5347\(99\)00141-8](https://doi.org/10.1016/S1461-5347(99)00141-8)
15. Kumar M., Bishnoi R.S., Shukla A.K., Jain C.P. Techniques for Formulation of Nanoemulsion Drug Delivery System: A Review. *Prev. Nutr. Food Sci.* 2019;24(3):225–234. <https://doi.org/10.3746/pnf.2019.24.3.225>
16. Çınar K. A Review on Nanoemulsion: preparation method and method stability. *Tarkya University J. Eng. Sci.* 2017;18(1):73–87.
17. Prasetyo B., Shamsuddin A., Azmi N. Preparation and Physical Stability Evaluation of Palm Oil-Based Nanoemulsion as a Drug Delivery System for Propofol. *Jurnal Sains Kesehatan Malaysia (Malaysian J. Health Sci.).* 2018;16(02):5–13. <https://doi.org/10.17576/JSKM-2018-1602-02>

18. Rooimans T., Damen M., Markesteijn C.M.A., Schuurmans C.C.L., de Zoete N.H.C., van Hasselt P.M., Hennink W.E., van Nostrum C.F., Hermes M., Besseling R., Vromans H. Development of a compounded propofol nanoemulsion using multiple non-invasive process analytical technologies. *Int. J. Pharm.* 2023;640:122960. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2023.122960>
19. Prasetyo B., Azmi N., Shamsuddin A. *In vivo* characterization of less painful propofol nanoemulsion using palm oil for intravenous drug delivery. *Int. J. Appl. Pharm.* 2019;11(4): 98–102. <https://doi.org/10.22159/ijap.2019v11i4.33039>
18. Rooimans T., Damen M., Markesteijn C.M.A., Schuurmans C.C.L., de Zoete N.H.C., van Hasselt P.M., Hennink W.E., van Nostrum C.F., Hermes M., Besseling R., Vromans H. Development of a compounded propofol nanoemulsion using multiple non-invasive process analytical technologies. *Int. J. Pharm.* 2023;640:122960. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2023.122960>
19. Prasetyo B., Azmi N., Shamsuddin A. *In vivo* characterization of less painful propofol nanoemulsion using palm oil for intravenous drug delivery. *Int. J. Appl. Pharm.* 2019;11(4): 98–102. <https://doi.org/10.22159/ijap.2019v11i4.33039>

Об авторах

Мошков Герман Дмитриевич, аспирант, кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: hdmannihalation@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0009-0598-6992>

Нормов Андрей Максимович, лаборант, кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78); технолог производственного отдела, АО «Институт фармацевтических технологий» (121353, Россия, Москва, Сколковское ш., д. 21, оф. 1). E-mail: a.m.normov@ipt.ru.com. <https://orcid.org/0009-0004-7720-6530>

Шняк Елизавета Александровна, к.фарм.н., доцент, кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78); старший инженер-технолог, АО «Институт фармацевтических технологий» (121353, Россия, Москва, Сколковское ш., д. 21, оф. 1). E-mail: elizaweta__@mail.ru. ResearcherID H-9402-2013, SPIN-код РИНЦ 7112-7197, <https://orcid.org/0000-0001-8560-7060>

Панов Алексей Валерьевич, к.х.н., доцент, кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78); директор по науке, АО «Институт фармацевтических технологий» (121353, Россия, Москва, Сколковское ш., д. 21, оф. 1). E-mail: panov@mirea.ru. Scopus Author ID 59339673200, SPIN-код РИНЦ 5369-3083, <https://orcid.org/0000-0002-1603-143X>

About the Authors

Herman D. Moshkov, Postgraduate Student, Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: hdmannihalation@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0009-0598-6992>

Andrey M. Normov, Laboratory Assistant, Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia); Technologist of the Production Department, Institute of Pharmaceutical Technologies (of. 1, 21, Skolkovskoe sh., Moscow, 121353, Russia). E-mail: a.m.normov@ipt.ru.com. <https://orcid.org/0009-0004-7720-6530>

Elizaveta A. Shnyak, Can. Sci. (Pharm.), Associate Professor, Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia); Senior Process Engineer, Institute of Pharmaceutical Technologies (of. 1, 21, Skolkovskoe sh., Moscow, 121353, Russia). E-mail: elizaweta__@mail.ru. ResearcherID H-9402-2013, RSCI SPIN-code 7112-7197, <https://orcid.org/0000-0001-8560-7060>

Alexey V. Panov, Can. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia); Director of Science, Institute of Pharmaceutical Technologies (of. 1, 21, Skolkovskoe sh., Moscow, 121353, Russia). E-mail: panov@mirea.ru. Scopus Author ID 59339673200, RSCI SPIN-code 5369-3083, <https://orcid.org/0000-0002-1603-143X>

Синтез и переработка полимеров и композитов
на их основе

Synthesis and processing of polymers
and polymeric composites

УДК 541.14:535.31

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-310-323>

EDN QWUHUUW



RESEARCH ARTICLE

Aging effects on polystyrene thin films containing high aromatic moiety compounds under UV irradiation

Shahad M. Hussain¹, Ahmed Ahmed¹, Mohammed Kadhom², Dina S. Ahmed³, Shams S. Hameed⁴, Omar G. Mousa⁵, Ahmed A. Ahmed⁶, Muna Bufaroosha⁷✉, Rahimi Yusop⁸, Emad Yousif¹✉

¹ Department of Chemistry, College of Science, Al-Nahrain University, Baghdad, Iraq

² Department of Environment, College of Energy and Environmental Science, Al-Karkh University of Science, Baghdad, Iraq

³ Department of Chemical Industries, Institute of Technology-Baghdad, Middle Technical University, Baghdad, Iraq

⁴ General Directorate of Education Baghdad, Karkh 1, Ministry of Education, Baghdad, Iraq

⁵ General Directorate of Education Baghdad, Resafa 1, Ministry of Education, Baghdad, Iraq

⁶ Polymer Research Unit, College of Science, Mustansiriyah University, Baghdad, Iraq

⁷ Department of Chemistry, College of Science, United Arab Emirates University, Al-Ain, United Arab Emirates

⁸ School of Chemical Sciences and Food Technology, Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Selangor, Malaysia

✉ Corresponding authors, e-mail: Dr. Muna Bufaroosha, muna.bufaroosha@uaeu.ac.ae, Dr. Emad Yousif, emad.yousif@nahrainuniv.edu.iq

Abstract

Objectives. Exposure to ultraviolet (UV) radiation initiates a photo-oxidative degradation process in plastics that causes broken chemical bonds, weight loss, and weakened crosslinking, as well as the formation of free radicals and release of volatile substances. The work aims to study the influence of UV radiation on polystyrene films containing low concentrations of highly aromatic Schiff bases.

Methods. Utilizing the described casting technique, polystyrene films containing a small quantity of strong highly aromatic Schiff bases were produced. These films were then subjected to 300 h of UV irradiation. Following irradiation, analyses were conducted on the infrared spectra, weight loss, and surface morphology of the polystyrene.

Results. The surface of the sheets was initially smooth and free of wrinkles. However, following irradiation, remarkable morphological changes were observed as the surface became more uneven. Intentional perforations and imperfections introduced into the examined surfaces were used to indicate the degradation of the polymer matrices.

Conclusions. Highly aromatic Schiff bases act as photostabilizers to significantly reduce the extent of photodegradation in polystyrene films when compared to films with no additives.

Keywords

polystyrene films, carbonyl group index, photooxidation, photodegradation, surface roughness, Schiff's foundations

Submitted: 11.09.2024

Revised: 24.02.2025

Accepted: 21.06.2025

For citation

Hussain Sh.M., Ahmed A., Kadhom M., Ahmed D.S., Hameed Sh.S., Mousa O.G., Ahmed A.A., Bufaroosha M., Yusop R., Yousif E. Aging effects on polystyrene thin films containing high aromatic moiety compounds under UV irradiation. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(4):310–323. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-310-323>

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Влияние ультрафиолетового облучения на старение тонких пленок полистирола с высоким содержанием ароматических компонентов

Shahad M. Hussain¹, Ahmed Ahmed¹, Mohammed Kadhom², Dina S. Ahmed³, Shams S. Hameed⁴, Omar G. Mousa⁵, Ahmed A. Ahmed⁶, Muna Bufaroosha⁷, Rahimi Yusop⁸, Emad Yousif¹

¹ Department of Chemistry, College of Science, Al-Nahrain University, Baghdad, Iraq

² Department of Environment, College of Energy and Environmental Science, Al-Karkh University of Science, Baghdad, Iraq

³ Department of Chemical Industries, Institute of Technology-Baghdad, Middle Technical University, Baghdad, Iraq

⁴ General Directorate of Education Baghdad, Karkh 1, Ministry of Education, Baghdad, Iraq

⁵ General Directorate of Education Baghdad, Resafa 1, Ministry of Education, Baghdad, Iraq

⁶ Polymer Research Unit, College of Science, Mustansiriyah University, Baghdad, Iraq

⁷ Department of Chemistry, College of Science, United Arab Emirates University, Al-Ain, United Arab Emirates

⁸ School of Chemical Sciences and Food Technology, Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Selangor, Malaysia

✉ Авторы для переписки, e-mail: Dr. Muna Bufaroosha, muna.bufaroosha@uaeu.ac.ae, Dr. Emad Yousif, emad.yousif@nahrainuniv.edu.iq

Аннотация

Цели. Воздействие ультрафиолетового (УФ) излучения инициирует процесс фотоокислительной деградации пластмасс, сопровождающийся разрушением химических связей, выделением летучих веществ, как следствие, потерей массы, а также образованием свободных радикалов. Цель работы — установление влияния УФ-излучения на полистирольные пленки, содержащие низкие концентрации оснований Шиффа с расширенной цепью сопряжений.

Методы. С использованием технологии литья получены пленки из полистирола, содержащие небольшое количество оснований Шиффа с расширенной цепью сопряжений. Прослежено влияние УФ-облучения полученных пленок (время воздействия — 300 ч) на их строение, изученное методом инфракрасной спектроскопии, массу и морфологию поверхности.

Результаты. Изначально гладкая и не содержащая дефектов поверхности полистирольная пленка после облучения претерпела значительные морфологические изменения и становилась неровной. Сделан вывод о разрушении полимерной матрицы.

Выводы. Показано, что основания Шиффа с расширенной цепью сопряжений действуют как фотостабилизаторы, обеспечивающие уменьшение степени фотодеградации пленок из полистирола по сравнению с системами, не содержащими добавок этих соединений.

Ключевые слова

пленки из полистирола, индекс карбонильной группы, фотоокисление, фотодеградация, шероховатость поверхности, основания Шиффа

Поступила: 11.09.2024

Доработана: 24.02.2025

Принята в печать: 21.06.2025

Для цитирования

Hussain Sh.M., Ahmed A., Kadhom M., Ahmed D.S., Hameed Sh.S., Mousa O.G., Ahmed A.A., Bufaroosha M., Yusop R., Yousif E. Aging effects on polystyrene thin films containing high aromatic moiety compounds under UV irradiation. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(4):310–323. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-310-323>

1. INTRODUCTION

Polystyrene (PS), with a molecular weight of 100000 to 400000 is one of the most commonly used thermoplastic polymers [1]. It is derived from styrene polymerization to form either foam or solid final structures. One of its primary benefits lies in its cost-effectiveness due to being based on inexpensive feedstock materials. Furthermore, its low weight and chemical inertness make it impervious to interact with other chemicals, including acids and bases [2]. As documented in previous reports, PS is adaptable to various deposition types [3]. However, it is also non-biodegradable, flammable, and soluble in various chlorinated solvents. Despite these drawbacks, PS has been extensively applied in many commercial products, from simple packaging to intricate engineering tasks [4]. The arrangement of phenyl groups along the polymer chain influences PS's crystallinity [5]. Due to random phenyl group positioning, commercially valuable atactic PS is amorphous, while syndiotactic PS is crystalline with phenyl groups formed alternately on both sides of the polymer chain [1].

The main environmental variables affecting the durability of polymers used in outdoor settings are solar irradiation, weather patterns, temperature, humidity, and pollutants. When these factors are compared, ultraviolet (UV) radiation is generally considered to be the most significant [6]. Due to high oxygen levels and the UV sensitivity of microplastics (MPs), multiple aging processes occur upon their discharge to landfills or the environment. Some of the steps in these processes include direct exposure to UV radiation from the sun, thermo-oxidative breakdown, physical stress, and biodegradation. The high commercial value of atactic PS is due to its amorphous structure, which derives from the randomly positioned phenyl groups. In contrast, syndiotactic PS has an alternating arrangement of phenyl groups along the polymer chain, resulting in a crystalline structure [1].

As a result of aging processes, cracks and fragmentation are developed within plastic polymers [7, 8]. MPs constitute tiny fragments of synthetic polymers discovered in freshwater, marine ecosystems, sediment, and within living organisms. These particles significantly threaten aquatic environments and organisms, causing ecological harm through ecotoxicological pathways [9].

By altering the surface properties of plastic debris, the above-described processes escalate the release of intermediary chemical additives including pigments, antioxidants, flame retardants, stabilizers, and plasticizers. As a consequence of their discharged from MPs, such additives introduce harmful chemicals into marine ecosystems [10]. Moreover, due to their diminutive size, high hydrophobicity, rugged particle

surfaces, and enhanced mobility, MPs can absorb various organic pollutants in aquatic environments. Consequently, there has been a surge in interest in investigating the potential ecotoxicological ramifications of MPs as carriers of pollutants [11]. The present work sets out to demonstrate the efficiency of adding highly aromatic Schiff bases at low concentrations as photostabilizers as a means of mitigating the photodegradation of PS films under extended UV irradiation. This provides another means to enhance the photostability of polymeric materials in addition to those presented previously [12–14]. The described Schiff bases, which function as UV absorbers and stabilizers, can be incorporated into PS to improve its resistance to photodegradation. In order to prevent PS photodecomposition, such stable compounds are required to have a high concentration of heteroatoms and aromatic moieties such as phenyl and heterocycles.

In the present study, we demonstrate the effective use of highly aromatic Schiff bases at low concentrations as photostabilizers to significantly reduce the photodegradation of PS films under 300 h UV exposure. This work contributes to ongoing research on the photostabilization of polymeric materials.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Chemicals and devices

The PS used in this study was obtained from *Sigma-Aldrich* chemical company (*Gillingham*, United Kingdom). Fourier transform infrared (FTIR) spectra spanning the range of 4000–400 cm^{-1} were acquired using a FT/IR-4200 spectrometer (*Jasco*, Tokyo, Japan). The PS films underwent irradiation at a temperature of 25°C, a maximum wavelength of 365 nm, and an intensity of $6.43 \cdot 10^{-9}$ $\text{ein}/\text{dm}^3 \cdot \text{s}$. This irradiation process was conducted using a QUV tester, an accelerated weather meter sourced from the *Q-Panel* company (*Homestead*, FL, USA). The surface of the PS films was analyzed using a *Veeco Instrument* atomic force microscope (AFM) (*Plainview*, NY, USA). Scanning electron microscopy (SEM) was also employed to examine the PS surface. This process, which utilized an *Inspect S50* microscope from the *FEI Company* (*Czechia*, Czech Republic), was operated at an accelerating voltage of 15 kV. Microscopic images of the PS surface were captured using a *Meiji Techno* microscope (Tokyo, Japan). The thickness of the PS films was measured to be approximately 40 μm using a Digital Vernier Caliper 2610 A micrometer from *Vogel GmbH* (*Kevelaer*, Germany). The films were supported using aluminum plate stands with a thickness of 0.6 mm from *Q-Panel* company (*Homestead*, FL, USA).

2.2. Synthesis of the compounds

2.2.1. Synthesis of compound 1

A solution consisting of 5 mL of hydrazine hydrate (*Merck*, Germany) and 10 mL of 0.079 mol methyl benzoate (*Merck*, Germany) was refluxed for 4 h. Following this, 8 mL of ethanol was added, and the mixture was refluxed for an additional hour. After cooling, the product was separated via filtration and left to dry in readiness for the next step [15].

2.2.2. Synthesis of compound 2

3.4 g of benzohydrazide (0.024 mol, *Merck*, Germany) was dissolved in 30 mL of absolute ethanol (*Alfa Chemical Co.*, China) along with 2 g potassium hydroxide (0.035 mol, *Merck*, Germany) and stirred for 15 min. Following this, 2 mL of a 0.033 mol carbon disulfide solution (*Fisher Scientific*, MA, USA) was added and the mixture was continuously stirred for 18 h until it became homogeneous. Subsequently, 10 mL of hydrazine hydrate (*Merck*, Germany) was added to the potassium xanthate (*Merck*, Germany) product. The resulting mixture underwent reflux with stirring, resulting in a homogeneous solution that is associated with the release of hydrogen sulfide gas. The reaction was stopped when the release of hydrogen sulfide ceased (as indicated by the absence of a reaction with lead acetate paper). After filtration, the reaction mixture was diluted with 10 mL of cold water and acidified using concentrated hydrochloric acid (*Alfa Chemical Co.*, China), resulting in the formation of a white precipitate [15].

2.2.3. Synthesis of compound 3

The compound 2 (2 mol, 1 g) was combined with terephthalaldehyde (1 mol, 0.3 g, *Merck*, Germany) in 10 mL of dimethylformamide (DMF, *Alfa Chemical Co.*, China), along with two drops of glacial acetic acid (*Alfa Chemical Co.*, China). The mixture was then refluxed for 7 h. Following this, the solution was cooled to prompt the precipitation of the product, which was then washed with ethanol [15].

2.2.4. Synthesis of compounds 4 and 5

0.5 g of sulfamethoxazole (*Merck*, Germany, to prepare compound 4) or methyl dopa (*Merck*, Germany) to prepare compound 5) along with 0.2 mL triethylamine (0.001 mol) were dissolved in 10 mL of DMF in two 50 mL round bottom flasks each fitted with a magnetic stirring bar. The flask was cooled to 0°C for 30 min while stirring, and then 0.1 mL of 0.001 mol chloroacetyl chloride was slowly added in small portions. The mixture was stirred overnight at room temperature (25°C). Following reaction completion, the mixture was transferred into ice water, filtered, and the product

was washed with water. The yields were purified using ether [16].

2.2.5. Reaction of compound 3 with compounds 4 and 5

Compound 3 was dissolved in 10 mL of DMF in a round bottom flask utilizing 1 mol (0.1 g) of the compound. Following complete dissolution, 2 mol (0.05 g) of K_2CO_3 was added. Subsequently, compounds 4 and 5 were added in a total amount of 4 mol (0.2 g). The mixture was stirred for an extended period and then transferred into a container of ice water. Following this, the mixture was filtered and the resulting solid was allowed to desiccate in readiness for the subsequent reaction [17]. By this means, compounds 6 and 7 were prepared.

2.3. Preparation of PS films

5 gram of PS was stirred in 100 mL of chloroform (*Merck*, Germany) for 90 min at 25°C. Compounds 6 and 7, weighing 25 mg and constituting 0.5% of the total weight, were added to the PS solution. The resulting mixture was stirred for 30 min at 25°C. The homogeneous mixture was then poured onto clean glass slides to a thickness of approximately 40 μm and allowed to dry for 24 h at 25°C.

2.4. Accelerated UV weathering

The films were subjected to 300 h of accelerated UV weathering testing using the QUV tester from *Q-Panel* company (*Homestead*, FL, USA). During each weathering cycle, the films were continuously exposed to UV radiation having a maximum wavelength of 365 nm and intensity of $6.43 \cdot 10^{-9}$ ein/dm³.s. Testing intervals were set at 0, 50, 100, 150, 200, 250, and 300 h of exposure at a temperature of 25°C. After each duration of exposure, every group underwent extraction for measurements.

2.5. Monitoring UV degradation by FTIR spectrophotometry of PS films

Under photolytic conditions, PS degradation occurs, resulting in the generation of small polymer fragments containing carbonyl (C=O) groups. The FTIR spectra of the irradiated PS films were measured at different irradiation durations. The functional group index ($I_{C=O}$) was determined by calculating the absorbance of the functional group ($A_{C=O}$) and the reference peak (A_T) using Eq. (1) [18, 19].

$$I_{C=O} = \frac{A_{C=O}}{A_T} \quad (1)$$

2.6. Weight loss of PS films

The sheets were weighed before irradiation (W_0) and after irradiation at different time intervals (W_t). The estimation of the polymer weight loss percentage due to irradiation was calculated using Eq. (2) [19].

$$\text{Weight loss (\%)} = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100. \quad (2)$$

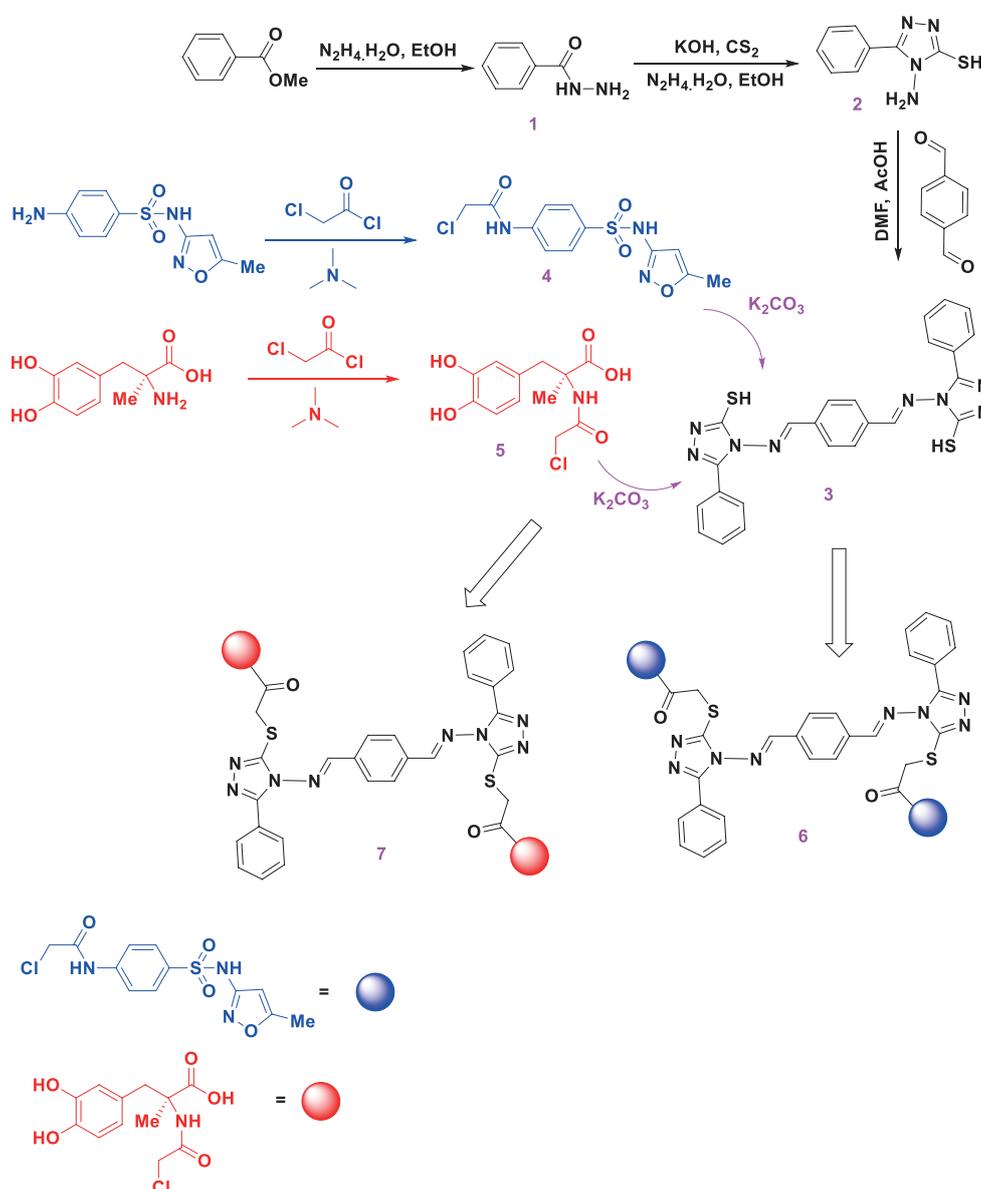
3. RESULTS AND DISCUSSION

This synthesis process yielded compounds 1–7, which were utilized in the fabrication of PS films. The compounds were obtained with yields ranging from 40% to 96% (Scheme). Table 1 presents the physical characteristics of compounds 1 to 7.

Table 1. Physical properties of compounds 1–7

No.	M, wt %	Yield, %	Color	Melting point, °C
1	136.15	50	White	112–114
2	192.24	96	White	200–202
3	482.58	61	Orange	300
4	329.50	40	Orange	110–112
5	287.50	70	Brown	250
6	1069.18	50	Yellow	250
7	985.06	65	Brown	130–131

Compound 1 was synthesized by reacting salt with hydrazine hydrate. The synthesis was confirmed using an FTIR device, which detected a peak at



Scheme. Synthesis of compounds 1–7

1632 cm^{-1} corresponding to the C=N group of the triazole ring. Two distinct stretching vibration bands additionally observed at 3294 and 3189 cm^{-1} were attributed to the NH_2 group. The FTIR spectra of the prepared Schiff base indicated the disappearance of the stretching band of the primary amine NH_2 at 3294 and 3189 cm^{-1} . In contrast, a stretching band at 1657 cm^{-1} , associated with the creation of the imine group $\text{HC}=\text{N}$, appeared. Table 2 shows the FTIR analysis for compounds 2–7, and Fig. 1 shows FTIR spectra for compounds 2–7. Furthermore, Table 3 and Figs. 2 and 3 present the ^1H nuclear magnetic resonance (NMR) and ^{13}C NMR characteristic spectra, respectively, for compounds 2, 3, and 6.

Table 2. FTIR characteristic spectra for compounds 2–7

No.	Frequency numbers, cm^{-1}
2	3294 and 3189 cm^{-1} for asymmetric and symmetric $[\text{NH}_2]$, 3002 cm^{-1} for [C–H] aromatic, 2663 cm^{-1} for [S–H], 1632 cm^{-1} for [C=N], and 662 cm^{-1} for [C–S]

Table 2. Continued

No.	Frequency numbers, cm^{-1}
3	3067 cm^{-1} for [C–H] aromatic, 2932 cm^{-1} for [C–H] aliphatic, 2752 cm^{-1} for [S–H], 1657 cm^{-1} for [C=N], and 688 cm^{-1} for [C–S]
4	3040 cm^{-1} for [C–H] aromatic, 1620 cm^{-1} for [C=O] of amide, 3332 cm^{-1} for [NH], 2982 and 2930 cm^{-1} for [C–H] aliphatic, and 715 cm^{-1} for [C–Cl]
5	1691 cm^{-1} for [C=O] of amide, 3050 cm^{-1} for [C–H] aromatic, 2983 cm^{-1} [C–H] aliphatic, 1655 cm^{-1} for [C=N], and 763 cm^{-1} for [C–Cl]
6	1612 cm^{-1} for [C=N] of Schiff base, 1518 cm^{-1} for [C=N] of triazole ring, 1661 cm^{-1} for [C=O] of amide, 1149 cm^{-1} for symmetric [S=O], 1302 cm^{-1} for asymmetric [S=O], 3058 cm^{-1} for [C–H] aromatic, 2965 and 2931 cm^{-1} [C–H] aliphatic
7	1613 cm^{-1} for [C=N] of Schiff base, 1502 cm^{-1} for [C=N] of triazole ring, 1663 cm^{-1} for [C=O] of amide, 3051 cm^{-1} for [C–H] aromatic, 2991 and 2931 cm^{-1} [C–H] aliphatic

Table 3. ^1H NMR and ^{13}C NMR characteristic spectra for compounds [2, 3, and 6]

No.	Structure	Chemical shift, ppm
2		^1H NMR shows: δ = (7.5 ppm, 8.05 ppm, m) for protons at the aromatic ring, (5.9 ppm, s) for NH_2 , and (10 ppm, s) for SH ^{13}C NMR shows: δ = (166.8 ppm) for carbon at f, (149.4 ppm) at e, and (128, 128.4, 128.9, and 130.4 ppm) for carbons at a, b, c, and d
3		^1H NMR shows: δ = (8.02 ppm, s) for protons at aromatic ring that bonded to C=N, (8.3 ppm, s) for HC=N, (14.4 ppm, s) for S–H, and (7.65, 7.66, and 8.06 ppm, m) for protons at aromatic ring bonded to 1,2,4-triazole ^{13}C NMR shows: δ = (162 ppm) for carbon at c, (165 ppm) for carbon at d, (148.7 ppm) for carbon at e, and (129.3, 135.5, 130.7, 128.4, and 129.2 ppm) for carbons at aromatic rings (a, b, f, g, h)
6		^1H NMR shows: δ = (8.01 ppm, s) for protons at aromatic ring bonded to C=N, (8.3 ppm, s) for HC=N, (4.04 ppm, s) for CH_2 , (2.3 ppm, s) for CH_3 , and (7.5–8.1 ppm, m) for protons at aromatic rings

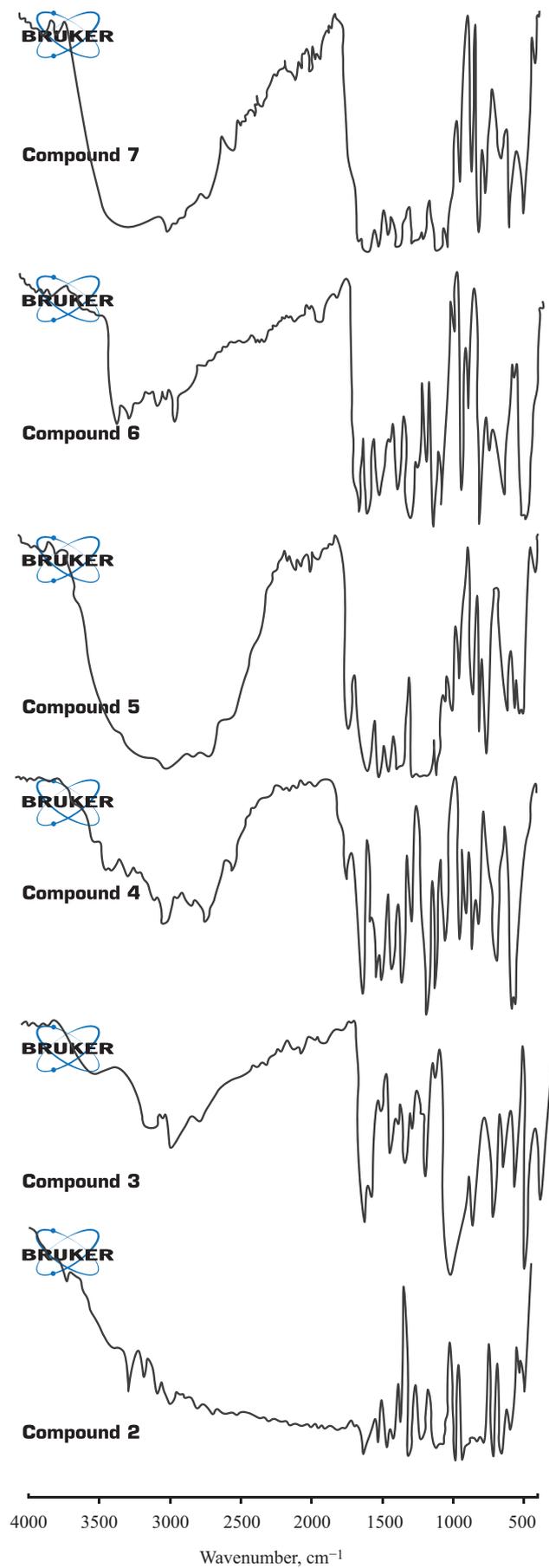


Fig. 1. FTIR for compounds 2–7

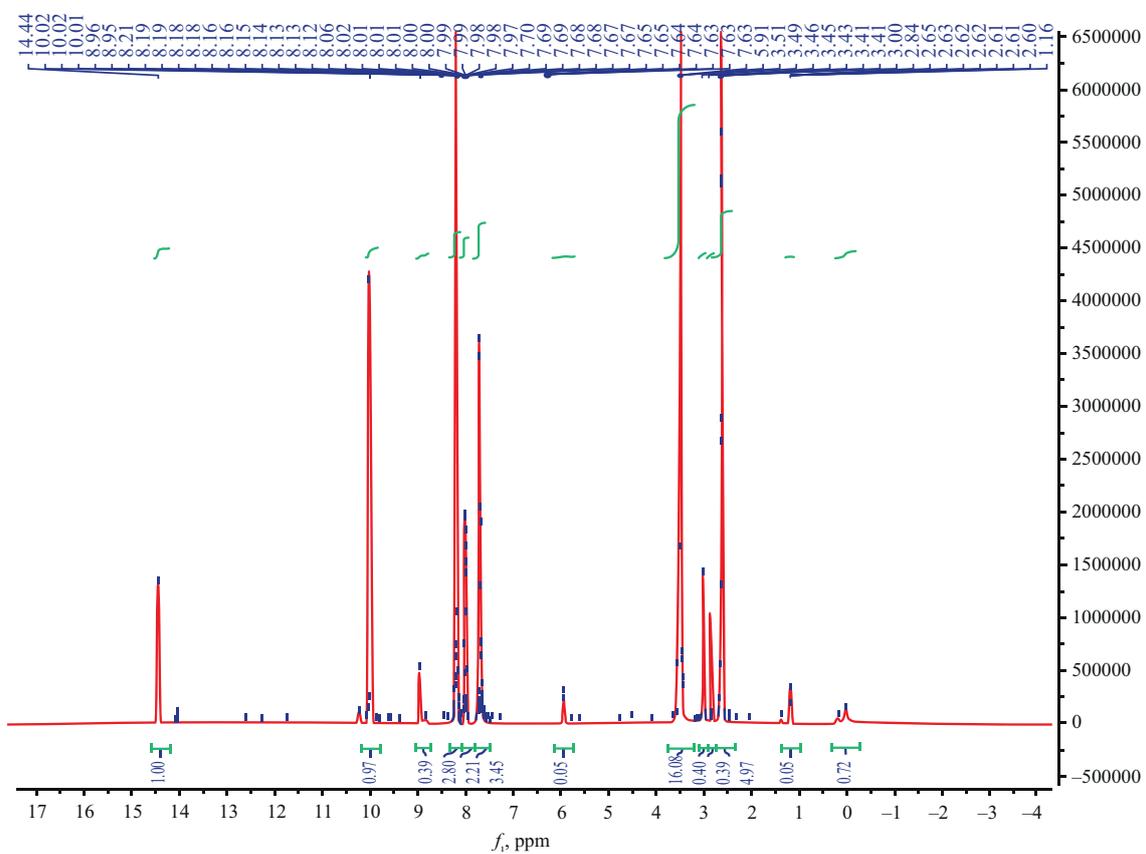
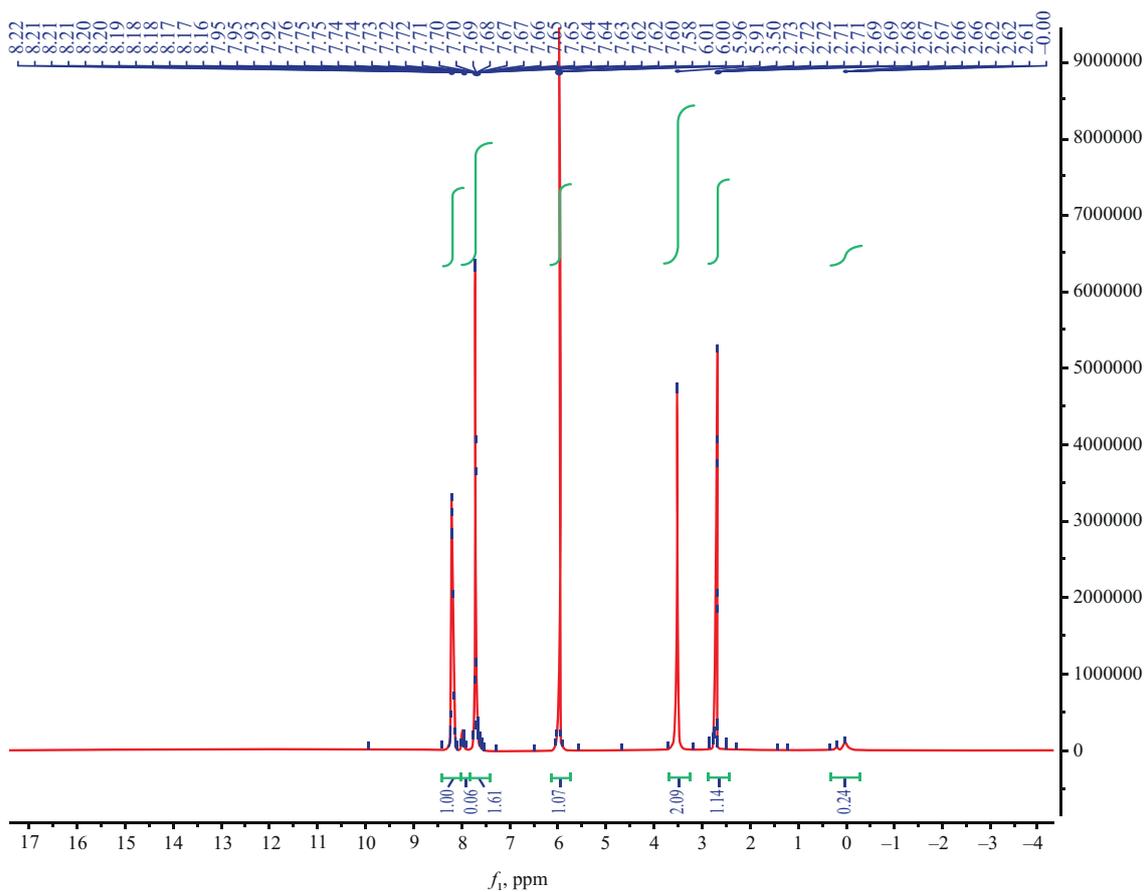
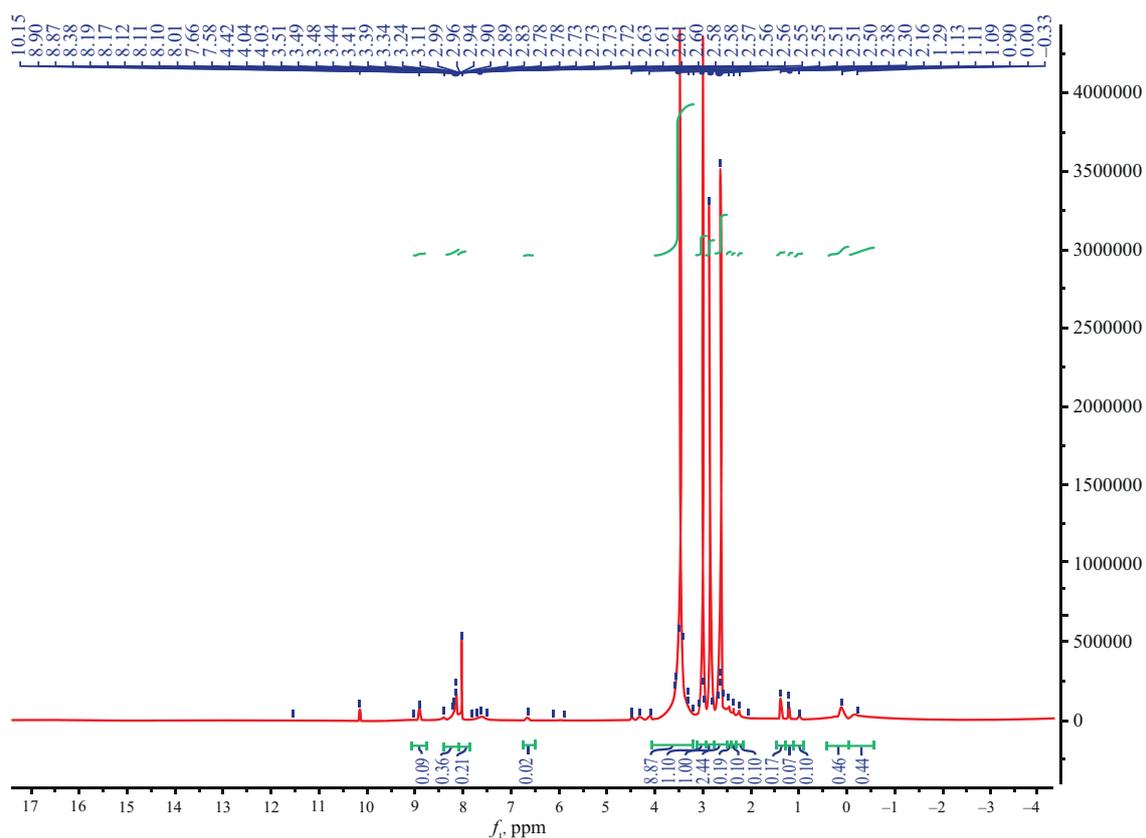
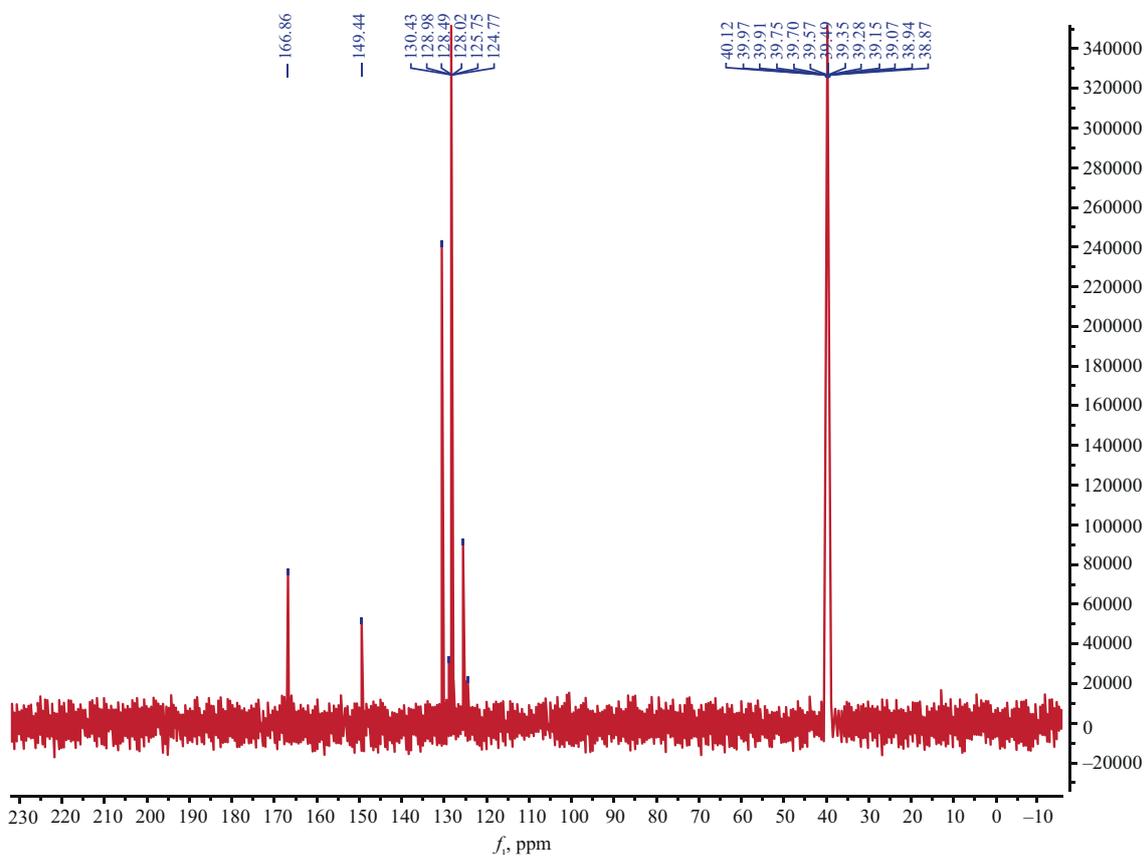


Fig. 2. ¹H NMR for (a) compound 2 and (b) compound 3



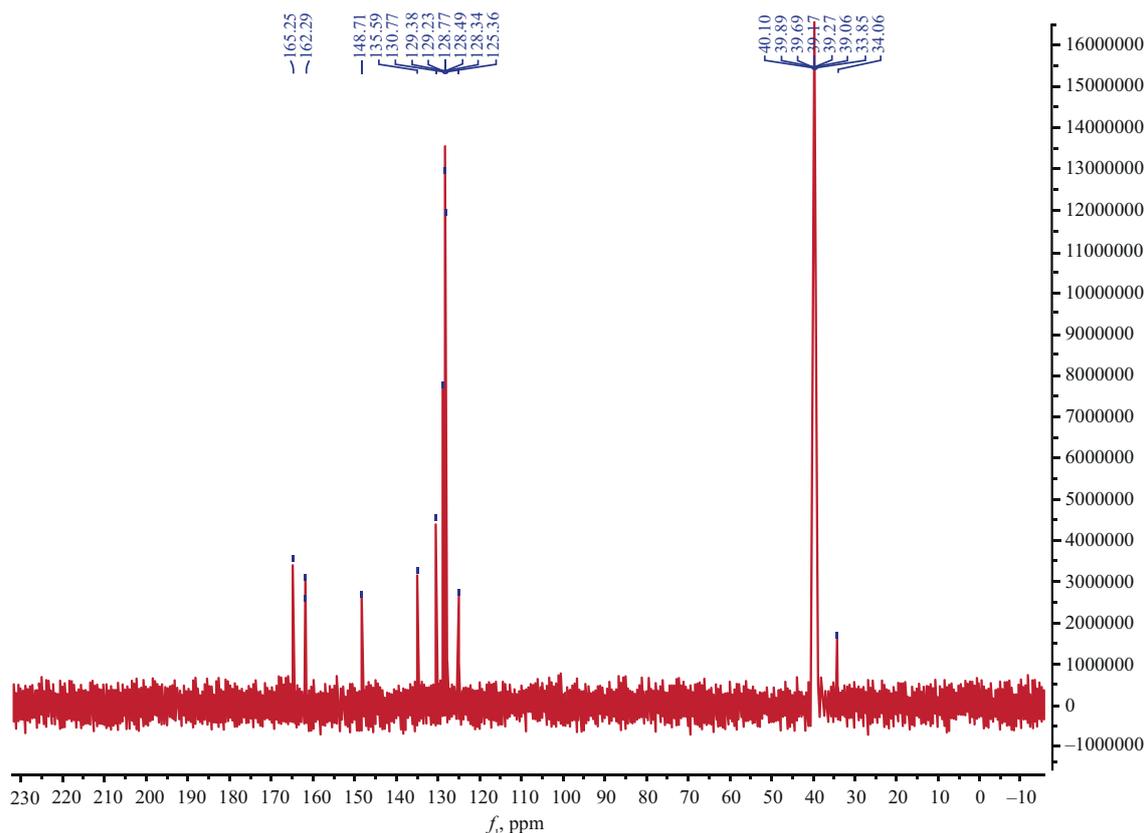
(c)

Fig. 2. Continued. ¹H NMR for (c) compound 6



(a)

Fig. 3. ¹³C NMR for (a) compound 2



(b)

Fig. 3. Continued. ^{13}C NMR for (b) compound 3

3.1. Chemical structure changes

The aging of polymer materials entails irreversible alterations in their characteristics due to exposure to light, heat, ambient air, oxygen, and sun rays. A heightened overall impact of weathering occurs due to the combination of multiple agents in aging processes. Photodegradation of polymers involves both crosslinking and chain scission reactions to significantly alter their physical properties. FTIR spectroscopy has been successfully employed to analyze the chemical changes occurring during the UV irradiation period as a means of understanding photooxidation processes [20]. The carbonyl group index ($I_{\text{C=O}}$) was determined using Eq. (1). The intensity of the signal corresponding to the absorption of the C=O group at 1720 cm^{-1} was significantly higher following irradiation as compared to before. Figure 4 illustrates the variations observed in $I_{\text{C=O}}$ as the irradiation time ranged from 0 to 300 h. In contrast with the blank PS film, films containing compounds 6 and 7 (0.5 wt %) exhibited reduced carbonyl group indices after irradiation. The results demonstrated the successful utilization of these compounds, particularly compound 6, to enhance the photostability of the PS films.

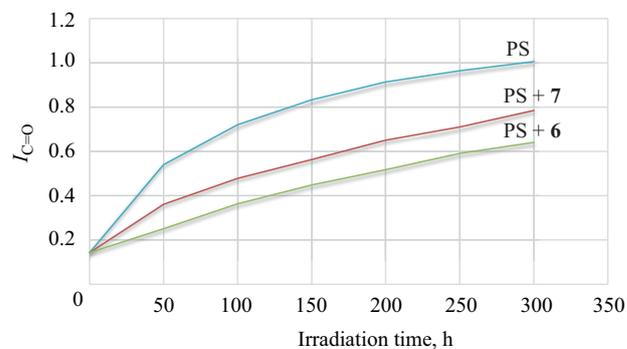


Fig. 4. Carbonyl index during UV exposure

3.2. Weight loss of PS films

When subjected to high temperatures and prolonged UV exposure, polystyrene undergoes a rapid color change from colorless to yellow and gradually becomes more brittle. This results in the formation of tiny fragments and a reduction in overall polymer weight [21]. The weight loss of PS films exposed to UV irradiation for a maximum of 300 h was determined using Eq. (2). Figure 5 illustrates the changes in the weight of the PS material after exposure to radiation for 300 h. The polymer experienced significantly greater weight loss in

the blank PS film compared to the PS films containing compounds **6** and **7**. Compound **6** exhibited the lowest weight loss.

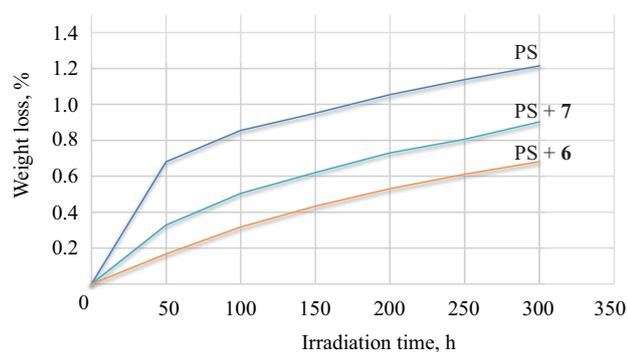


Fig. 5. Weight loss percent during UV exposure

3.3. Morphology analysis

An SEM study was conducted on the surface of PS films to identify any alterations caused by photooxidation in the various samples. The surface of the films was initially smooth and devoid of wrinkles. However, significant morphological changes were observed following irradiation as the surface of the films became more uneven [22]. Intentional perforations and imperfections were additionally incorporated into the surfaces under investigation to reveal the degradation of the polymer matrices. Typically, the evaluated specimens grew more fragile after being exposed to 300 h of irradiation (Fig. 6).

AFM is a commonly used method for studying the surface structure of polymeric materials [23, 24]. Figure 7 shows the AFM images of the PS film

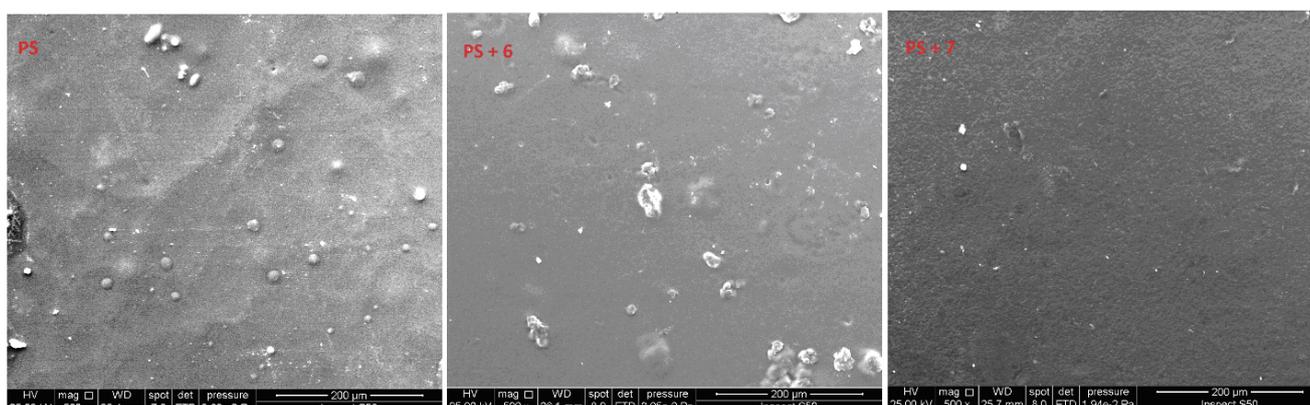


Fig. 6. SEM micrographs of PS films after 300 h of UV exposure

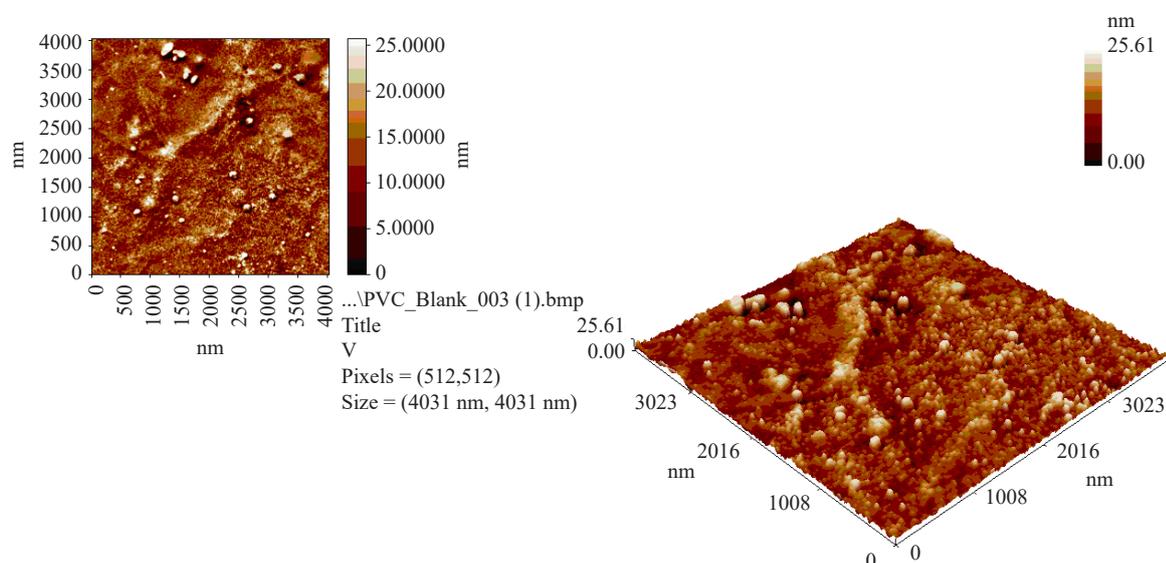


Fig. 7. AFM images for PS blank film after 300 h of UV exposure

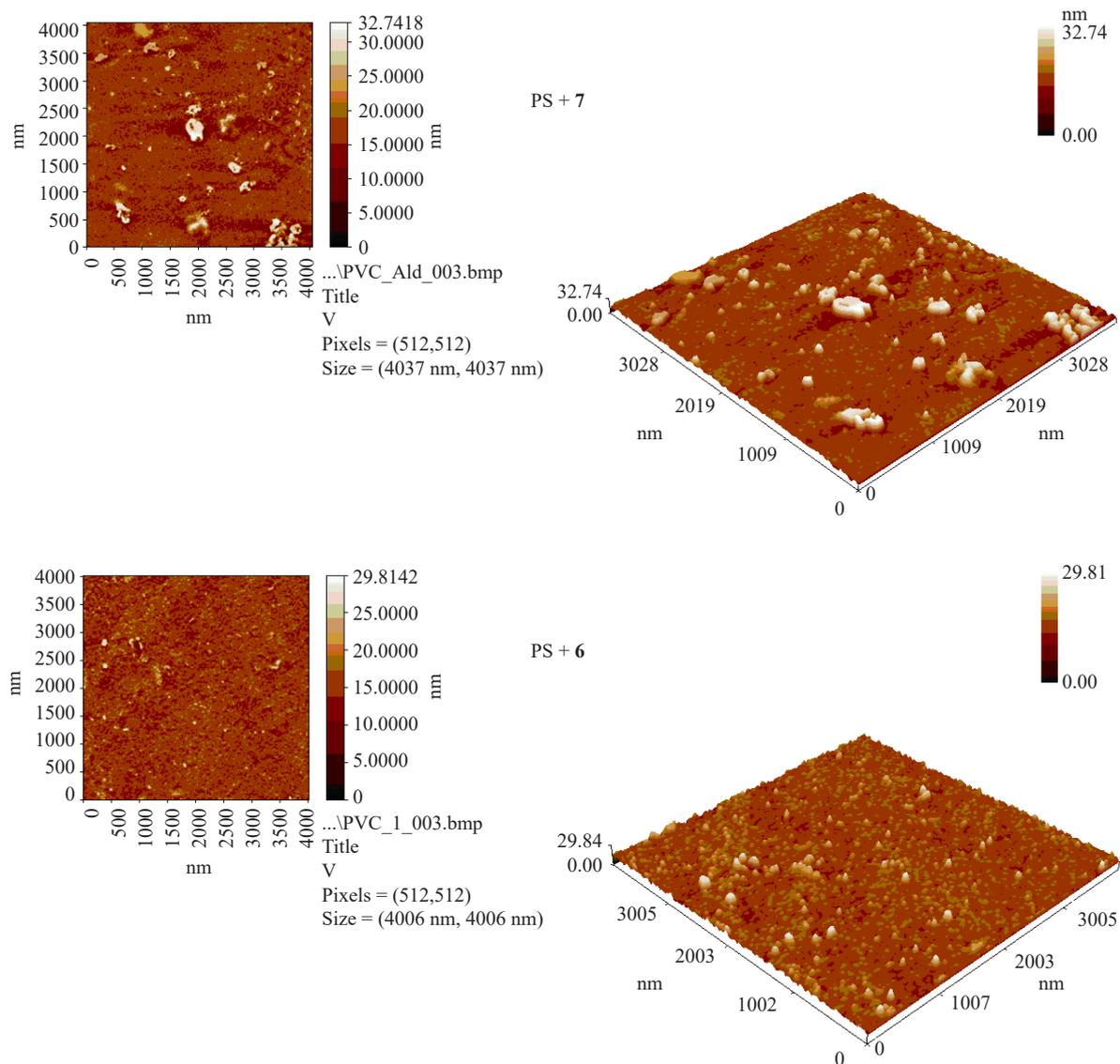


Fig. 8. AFM images for PS films after 300 h of UV exposure

without any compounds, while the PS film with compounds **6** and **7** after exposure to radiation for 300 h are depicted in Fig. 8. The presence of black specks can be attributed to residue originating from the PS matrix. The surface of the PS film containing compound **6** after irradiation exhibited a smooth texture.

4. CONCLUSIONS

This study investigated the effects of aging on PS thin films containing highly aromatic Schiff bases under UV irradiation. The analysis of the performance using FTIR spectroscopy, weight loss measurements, and morphology testing revealed several key findings. Photostabilization by the synthesized aromatic compounds, especially components **6** and **7**, reduced PS film photodegradation after 300 h of UV exposure. FTIR spectroscopy revealed a decrease in carbonyl

group indices in films containing these compounds, which indicates a reduction in photo-oxidative degradation compared to the blank PS film. Moreover, weight loss measurements corroborated these findings by showing significantly lower weight loss in films with compounds **6** and **7**. In addition to the photostabilization effects, morphological analyses via SEM and AFM showed that films containing the aromatic compounds had smoother surfaces and fewer cracks. These results highlight the potential of highly aromatic Schiff bases for use as photostabilizers to reduce PS film photodegradation and increase UV film durability and longevity.

Acknowledgments

The authors thank the Department of Chemistry at Al-Nahrain University for partially supporting this work.

Authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Maul J., Frushour B.G., Kontoff J.R., Eichenauer H., Ott K.-H., Schade C. Polystyrene and Styrene Copolymers. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 2007. V. 29. P. 475–522. https://doi.org/10.1002/14356007.a21_615.pub2
2. Gary J.E. *Polystyrene: Properties, Performance and Applications*. New York, USA: Nova Science Publishers Inc.; 2011. 188 p.
3. Lynwood C. *Polystyrene: Synthesis, Characteristics and Applications*. New York, USA: Nova Science Publishers Inc.; 2014. 318 p.
4. Wunsch J.R. *Polystyrene: Synthesis, Production and Applications*. Shropshire, UK: Rapra Technology Ltd.; 2000. 176 p.
5. De Rosa C., Auriemma F. Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer. *Prog. Polym. Sci.* 2006;31(2):145–237. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.11.002>
6. Hussein I.A. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 2007;92(11):2026–2032. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.07.021>
7. Zhao H., Li R.K.Y. A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites. *Polymer.* 2006;47(9):3207–3217. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.089>
8. Andrady A.L. The plastic in microplastics: A review. *Mar. Pollut. Bull.* 2017;119(1):12–22. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>
9. Burrows S.D., Frustaci S., Thomas K.V., Galloway T. Expanding exploration of dynamic microplastic surface characteristics and interactions. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2020;130:115993. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115993>
10. Xu S., Ma J., Ji R., Pan K., Miao A.J. Microplastics in aquatic environments: Occurrence, accumulation, and biological effects. *Sci. Total Environ.* 2020;703:134699. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134699>
11. Kedzierski M., D'Almeida M., Magueresse A., Le Grand A., Duval H., César G., Sire O., Bruzaud S., Le Tilly V. Threat of plastic ageing in marine environment. Adsorption/desorption of micropollutants. *Mar. Pollut. Bull.* 2018;127:684–694. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.059>
12. Alsayed R., Ahmed D.S., Husain A., Al-Baidhani M., Al-Mashhadani M., Rashad A.A., Bufaroosha M., Yousif E. Silicon-carbide (SiC) nanocrystal as technology and characterization and its applications in photo-stabilizers of Teflon. *Mater. Sci. Energy Technol.* 2023;6:166–177. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.12.001>
13. Ahmed D.S., El-Hiti G.A., Yousif E., Hameed A.S. Polyphosphates as inhibitors for poly(vinyl chloride) photodegradation. *Molecules.* 2017;22(11):1849. <https://doi.org/10.3390/molecules22111849>
14. Ahmed D.S., El-Hiti G.A., Yousif E., Hameed A.S., Abdalla M. New eco-friendly phosphorus organic polymers as gas storage media. *Polymers.* 2017;9(8):336. <https://doi.org/10.3390/polym9080336>
15. Jubie S., Sikdar P., Antony S., Kalirajan R., Gowramma B., Gomathy S., Elango K. Synthesis and biological evaluation of some Schiff bases of [4-(amino)-5-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol]. *Pak. J. Pharm. Sci.* 2011;24(2):109–112.
16. Çimen Z., Akko, S., Kökbudak Z. Reactions of aminopyrimidine derivatives with chloroacetyl and isophthaloyl chlorides. *Heteroatom Chem.* 2018;29(4):e21458. <https://doi.org/10.1002/hc.21458>
17. Liang Y., Peng B. Revisiting Aromatic Claisen Rearrangement Using Unstable Aryl Sulfonium/Iodonium Species: The Strategy of Breaking Up the Whole into Parts. *Acc. Chem. Res.* 2022;55(15):2103–2122.
18. Ghani H., Kadhom M., Husain A.A., Jawad A., Yousif E. Study of Photodecomposition Rate Constant and Surface Morphology of PVC Films Embedded with Tin(IV) Complexes. *Prog. Color Colorants Coat.* 2022;15(4): 319–326. <https://doi.org/10.30509/PCCC.2022.166929.1144>
19. Yousif E., Ahmed D.S., El-Hiti G.A., Alotaibi M.H., Hashim H., Hameed A.S., Ahmed A. Fabrication of novel ball-like polystyrene films containing Schiff base microspheres as photostabilizers. *Polymers.* 2018;10(11):1185. <https://doi.org/10.3390/polym10111185>
20. Ainali N.M., Bikiaris D.N., Lambropoulou D.A. Aging effects on low-and high-density polyethylene, polypropylene and polystyrene under UV irradiation: An insight into decomposition mechanism by Py-GC/MS for microplastic analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2021;158:105207. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105207>
21. Chai R.D., Zhang J. Synergistic effect of hindered amine light stabilizers/ultraviolet absorbers on the polyvinyl chloride/powder nitrile rubber blends during photodegradation. *Polym. Eng. Sci.* 2013;53(8):1760–1769. <https://doi.org/10.1002/pen.23432>
22. Omer R.M., Al-Tikrity E.T., El-Hiti G.A., Alotibi M.F., Ahmed D.S., Yousif E. Porous aromatic melamine Schiff bases as highly efficient media for carbon dioxide storage. *Processes.* 2019;8(1):17. <https://doi.org/10.3390/pr8010017>
23. Ye X., Pi H., Guo S. A novel route for preparation of PVC sheets with high UV irradiation resistance. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010;117(5):2899–2906. <https://doi.org/10.1002/app.32214>
24. Yaseen A.A., Yousif E., Al-Tikrity E.T., El-Hiti G.A., Kariuki B.M., Ahmed D.S., Bufaroosha M. FTIR, weight, and surface morphology of poly (vinyl chloride) doped with tin complexes containing aromatic and heterocyclic moieties. *Polymers.* 2021;13(19):3264. <https://doi.org/10.3390/polym13193264>
25. Yousif E., Ahmed D.S., El-Hiti G.A., Alotaibi M.H., Hashim H., Hameed A.S., Ahmed A. Fabrication of novel ball-like polystyrene films containing Schiff base microspheres as photostabilizers. *Polymers.* 2018;10(11):1185. <https://doi.org/10.3390/polym10111185>

About the Authors

Shahad M. Hussain, Instructor, Department of Chemistry, College of Science, Al-Nahrain University, Baghdad, Iraq. E-mail: shahad.muhammed@nahrainuniv.edu.iq. Scopus Author ID 57834372700, <https://orcid.org/0009-0006-9029-535X>

Ahmed Ahmed, Dr. Sci., Professor, Department of Chemistry, College of Science, Al-Nahrain University, Baghdad, Iraq. E-mail: ahmed.ahmed@nahrainuniv.edu.iq. Scopus Author ID 57199491761, <https://orcid.org/0000-0003-2526-1015>

Mohammed Kadhom, Assistant Professor, Department of Environment, College of Energy and Environmental Science, Al-Karkh University of Science, Baghdad, Iraq. E-mail: kadhom@kus.edu.iq. Scopus Author ID 57192541622, <https://orcid.org/0000-0001-9222-7955>

Dina S. Ahmed, PhD Lecturer, Department of Chemical Industries, Institute of Technology-Baghdad, Middle Technical University, Baghdad, Iraq. E-mail: dina_saadi@mtu.edu.iq. Scopus Author ID 57195275055, <https://orcid.org/0000-0003-2205-4061>

Shams S. Hameed, Instructor, General Directorate of Education Baghdad, Karkh 1, Ministry of Education, Baghdad, Iraq. E-mail: shamshameed94@gmail.com. Scopus Author ID 59541622400, <https://orcid.org/0009-0001-2380-3151>

Omar G. Mousa, Instructor, General Directorate of Education Baghdad, Resafa 1, Ministry of Education, Baghdad, Iraq. E-mail: omarchemistry1987@gmail.com. Scopus Author ID 57221945577, <https://orcid.org/0000-0002-3596-6249>

Ahmed A. Ahmed, Dr. Sci., Professor, Polymer Research Unit, College of Science, Mustansiriyah University, Baghdad, Iraq. E-mail: dr_ahmedabd@uomustansiriyah.edu.iq. Scopus Author ID 57446216800, <https://orcid.org/0000-0001-7114-2418>

Muna Bufaroosha, PhD, Associate Professor, Department of Chemistry, College of Science, United Arab Emirates University, Al-Ain, United Arab Emirates. E-mail: muna.bufaroosha@uaeu.ac.ae. Scopus Author ID 57216961114, <https://orcid.org/0000-0003-4799-3356>

Rahimi Yusop, Dr. Sci., Professor, School of Chemical Sciences and Food Technology, Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia, Bangi, Selangor, Malaysia. E-mail: rahimi@ukm.edu.my. Scopus Author ID 36994895800, <https://orcid.org/0000-0002-8843-8677>

Emad Yousif, Dr. Sci., Professor, Department of Chemistry, College of Science, Al-Nahrain University, Baghdad, Iraq. E-mail: emad.yousif@nahrainuniv.edu.iq. Scopus Author ID 26533612800, <https://orcid.org/0000-0003-1458-4724>

*The text was submitted by the authors in English
and edited for English language and spelling by Thomas A. Beavitt*

УДК 546.62+535.376

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-324-343>

EDN KEDCJH



ОБЗОР

Оксинитриды алюминия, легированные ионами редкоземельных и переходных металлов

Н.С. Ахмадуллина¹, А.В. Ищенко²

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Российская академия наук, Москва, 119991 Россия

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620062 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: nakhmadullina@mail.ru

Аннотация

Цели. Обобщить результаты исследований и сформулировать основные закономерности влияния ионов редкоземельных (РЗМ) и переходных металлов (ПМ) на формирование, фазовый состав и оптические свойства оксинитрида алюминия (алона).

Результаты. Проведен анализ литературных данных, включая результаты собственных исследований авторов, касающихся алонов, легированных ионами РЗМ и ПМ. Рассмотрено влияние добавок РЗМ и ПМ на формирование алона и его фазовый состав и оптические свойства.

Выводы. Установлено, что введение ионов РЗМ и ПМ способствует образованию фазы алона при высокотемпературном синтезе из оксида и нитрида алюминия. Оксинитридная матрица проявляет восстановительные свойства как в отношении РЗМ, так и ПМ. Легирование ионами РЗМ приводит к получению материалов, обладающих люминесцентными свойствами в видимом диапазоне. Легирование ионами ПМ влияет на ширину запрещенной зоны алона как полупроводника. Пределы растворимости всех металлов в матрице алона не превышают 1–2 ат. % относительно алюминия. Концентрационное тушение люминесценции наблюдается при содержании РЗМ от 0.1 до 0.5 ат. %.

Ключевые слова

оксинитрид алюминия, редкоземельные металлы, переходные металлы, фазовый состав, растворимость, люминесценция

Поступила: 02.10.2024

Доработана: 27.01.2025

Принята в печать: 15.06.2025

Для цитирования

Ахмадуллина Н.С., Ищенко А.В. Оксинитриды алюминия, легированные ионами редкоземельных и переходных металлов. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(4):324–343. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-324-343>

REVIEW ARTICLE

Aluminum oxynitrides doped with rare-earth and transition metal ions

Nailya S. Akhmadullina^{1,✉}, Aleksey V. Ishchenko²

¹ A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

² Ural Federal University, Yekaterinburg, 620062 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: nakhmadullina@mail.ru

Abstract

Objectives. The work set out to summarize the results of the studies of aluminum oxynitrides (AIONs) doped with rare earth (REM) and transition metals (TM) and to highlight the main effects of REM and TM dopants on the formation, phase composition, and optical properties of the AION.

Results. The presented analysis of the literature data includes the results of our own studies of the AION doped with REM and TM ions. The influence of REM and TM additives on the formation of AION and its phase composition, as well as optical properties, was considered.

Conclusions. It is clearly shown that the doping with REM and TM ions enhances the formation of pure AION phase via high-temperature synthesis from oxide and nitride. The oxynitride matrix exhibits reducing properties with respect to both REM and TM. Doping with the REM ions leads to the emergence of luminescent properties in the visible range, while doping with TM ions affects the band gap in AION as a semiconductor. The solubility limits of all metals in the AION matrix do not exceed 1–2 at. % vs Al. Concentration quenching of luminescence is observed at REM contents from 0.1 to 0.5 at. %.

Keywords

aluminum oxynitride, rare earth metals, transition metals, phase composition, solubility, luminescence

Submitted: 02.10.2024

Revised: 27.01.2025

Accepted: 15.06.2025

For citation

Akhmadullina N.S., Ishchenko A.V. Aluminum oxynitrides doped with rare-earth and transition metal ions. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(4):324–343. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-324-343>

ВВЕДЕНИЕ

Оксид алюминия в его тригональной модификации α - Al_2O_3 , известный также как корунд, нашел широкое применение благодаря своей термической и химической стойкости, а также высоким физико-механическим характеристикам — твердости и прочности [1]. Материалом следующего поколения по отношению к оксиду алюминия является оксинитрид алюминия, по-другому называемый алоном (AION). Алон известен примерно с 1960–1970 гг., когда была полностью описана фазовая диаграмма псевдобинарной системы $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [2–5]. Классическая фазовая диаграмма этой системы, построенная в предположении, что атмосферой является ток азота, была впервые представлена в [6]. Согласно этим данным, алон представляет собой твердый раствор в системе $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с достаточно широкой областью гомогенности. Фаза γ -AION имеет кристаллическую структуру шпинельного типа (пр. гр. $Fd\bar{3}m$). Как фазу

переменного состава $\text{Al}_{64+x/3}\text{O}_{32-x}\text{N}_x$ ($0 < x < 8$) ее, как правило, рассматривают в модели постоянных анионов, как было предложено Макколи [3]. Ее стехиометрический состав в этом случае (при $x = 5$) определяется формулой $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ ($5\text{AlN} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3$). В этой модели принимается, что в кристаллической решетке шпинельной фазы анионные позиции полностью заняты кислородом и азотом, в то время как катионные позиции заняты алюминием и содержат вакансии. Сравнительно недавно проведенное квантово-химическое моделирование подтвердило предположение о структуре такого типа как наиболее вероятной [7]. Указанный состав соответствует содержанию AlN 35.7 мол. % и Al_2O_3 64.3 мол. %. Другой часто приписываемый состав описывается формулой $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ ($\text{AlN} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) и соответствует содержанию AlN 33.3 мол. % и Al_2O_3 66.7 мол. %. Точный состав зависит от исходных компонентов и метода синтеза. Помимо γ -AION в системе существует еще ряд смешанных оксидно-нитридных фаз, в которых

преобладает нитрид алюминия и которые, таким образом, рассматриваются в качестве политипов AlN : $27\text{R}(7\text{AlN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$, $21\text{R}(5\text{AlN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$, $12\text{H}(4\text{AlN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$ и другие (символы R и H обозначают ромбоэдрические и гексагональные фазы соответственно). С другой стороны, существуют оксонитридные фазы состава $\text{Al}_{11}\text{O}_{15}\text{N}$ (ϕ' -AlON, $\text{AlN}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) и $\text{Al}_{27}\text{O}_{39}\text{N}$ (ϕ -AlON, $\text{AlN}\cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3$).

Среди всех перечисленных фаз именно γ -AlON наследует высокую термическую и химическую стабильность и прочность корунда, добавляя к ним устойчивость к высокоскоростному нагружению, благодаря чему и привлекает внимание исследователей на протяжении вот уже 50 лет [8, 9]. Среди множества применений алона можно выделить получение прозрачной керамики [5] и использование в качестве матрицы люминофоров для изготовления светодиодов, в том числе светодиодов белого света (white light-emitting diodes, WLED) [10], которые на сегодняшний день показывают более длительные сроки службы, высокую светоотдачу и низкое энергопотребление по сравнению с прочими источниками света, а кроме того, более экологичны [11–13]. В настоящее время коммерчески доступные WLED могут быть изготовлены путем комбинации чипа InGaN с эмиссией в синем диапазоне спектра и желтого люминофора $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG:Ce) [14]. Однако этот тип WLED имеет низкий индекс цветопередачи и высокую коррелированную цветовую температуру (КЦТ) из-за отсутствия достаточного излучения в красной области [15, 16]. Для решения этой проблемы были созданы WLED на основе трехцветных люминофоров и светодиодов, излучающих в ближней ультрафиолетовой (УФ) области. Этот подход считается наиболее перспективным, поскольку такие WLED демонстрируют отличную цветопередачу и низкую КЦТ при высокой эффективности [17, 18]. Актуальным является поиск новых люминесцентных материалов, обеспечивающих свечение в красной, синей и зеленой области спектра.

Алон в форме порошка, как правило, получают посредством реакции между порошками AlN и Al_2O_3 с некоторыми добавками. Такая реакция может быть осуществлена посредством плазменно-дугового синтеза, карботермического восстановления или самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [5, 19–21]. Для изготовления изделий полученный порошок алона формуется и спекается при температурах $>1850^\circ\text{C}$ в течение длительного времени в атмосфере азота (путем спекания без давления), а также с помощью горячего прессования, горячего изостатического прессования или реакционного спекания [22]. Также было исследовано использование переходного жидкофазного спекания, при котором

материал перемещается из области жидкого/твердого состояния в область твердого раствора, поскольку жидкость реагирует с фазой AlON и включается в нее по мере уплотнения [5, 23].

Оксинитриды алюминия, легированные ионами РЗМ

Оксинитрид алюминия может быть легирован ионами различных металлов для придания определенных свойств. Легирование ионами РЗМ используется как для улучшения физико-механических характеристик, так и для придания алону люминесцентных свойств. В частности, введение в состав алона ионов Y^{3+} и La^{3+} способствует уплотнению материала на стадии спекания [24–30]. Мартин и др. использовали 0.5 мас. % Y_2O_3 в качестве спекающей добавки для уплотнения и повышения однородности на уровне микроструктуры алона методом горячего прессования [24]. Аналогичным образом, Ванг и др. приготовили прозрачную керамику AlON (толщиной 2 мм) с использованием 0.12 мас. % Y_2O_3 и 0.09 мас. % La_2O_3 в качестве спекающих добавок, достигнув пропускания $\sim 84\%$ при 1100 нм для образца толщиной 4.2 мм после горячего изостатического прессования в течение 2 ч при температуре 1900°C [26]. Тем не менее, эта керамика характеризуется крупными зёрнами, поскольку при данной температуре рост зёрен происходит не только за счет уплотнения, но и стимулируется добавками [27]. В дальнейшем разработанный метод был усовершенствован [29], и прозрачная керамика AlON с аналогичными характеристиками была получена при более низком содержании спекающих добавок — 0.08 мас. % Y_2O_3 и 0.02 мас. % La_2O_3 . Добавление дополнительно 0.2 мас. % MgO позволило получить из порошка алона компактный материал обжигом без давления при 1900°C в течение 24 ч, при этом относительная плотность полученного образца составила 99.9% [30]. Джин и др. также спекали алон без давления, используя 0.08 мас. % Y_2O_3 , 0.025 мас. % La_2O_3 и 0.1 мас. % MgO в качестве добавок. Полученный образец толщиной 1 мм имел пропускание $\sim 81\%$ при длине волны 1100 нм [25].

Введение в состав алона других РЗМ, а также некоторых ПМ, в первую очередь Mn^{2+} , используется для придания образцу люминесцентных свойств [31, 32]. Легирование ионами Eu^{2+} позволяет получать люминофоры сине-зеленого света. Киккава с соавт. [33] сообщили о синтезе люминофоров $\text{AlON}:\text{Eu}^{2+}$ посредством азотирования аммиаком оксида алюминия, приготовленного из нитрата алюминия золь-гель методом с добавлением нитрата европия. Синтез включал стадии азотирования, которое

проводилось при 1200–1500°C, и пост-обжига в токе азота при 1700°C. Порошки с содержанием Eu^{2+} 1 и 3 мол. % показали два максимума в спектре флуоресценции (ФЛ) при 475 и 520 нм, источником которых, предположительно, являлась фаза EuAl_2O_4 . В дальнейшем со-легированные люминофоры состава $\text{AlON}:3\% \text{Eu}^{2+}/10\% \text{Mg}^{2+}$ были получены методом твердофазного синтеза непосредственно из коммерческих порошков Al_2O_3 и AlN посредством обжига в токе азота при 1800°C [34]. Полученные люминофоры в спектрах ФЛ демонстрировали широкую полосу испускания в интервале 430–620 нм с максимумом около 490 нм при длине волны возбуждающего излучения 310 нм. При этом было уточнено, что основной европийсодержащей фазой в образцах алонов, легированных ионами Eu^{2+} , является фаза алюмината европия состава $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$. Образцы со сходным составом и свойствами с содержанием Eu^{2+} в 0.6% и 0.8% были приготовлены посредством карботермического восстановительного азотирования оксида алюминия [35]. Полученные образцы эффективно возбуждались УФ-светом с длиной волны 350–410 нм и имели полосу испускания в спектре ФЛ с максимумом около 495 нм. Авторами были также определены динамические характеристики люминесценции и изучена зависимость интенсивности люминесценции в диапазоне температур от 80 до 500 К. Эффект температурного тушения люминесценции наблюдался в интервале 200–500 К. В [36] были получены аналогичные результаты. Люминофоры $\text{AlON}:x\%\text{Eu}$ ($x = 0.25\text{--}1.00$) показали две основных полосы испускания в спектре ФЛ с максимумами при 410 и 475 нм. Интенсивность полосы 475 нм достигала плато при $x = 0.25\%$ и выше, вероятно, вследствие достижения предела растворимости иона Eu^{2+} в матрице AlON . Интенсивность полосы 410 нм линейно росла с увеличением содержания Eu^{2+} , что, в основном, было обусловлено вкладом фазы $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Нами были проведены детальные исследования импульсной катодолуминесценции (ИКЛ), а также ФЛ для широкого ряда люминофоров на основе алонов, легированных ионами РЗМ. Был разработан метод синтеза, основанный на взаимодействии аморфного высокодисперсного Al_2O_3 с AlN в токе азота без давления при температуре 1600–1750°C. Аморфный высокодисперсный Al_2O_3 получали контролируемым гидролизом изопророксида алюминия $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ в смеси изопропанол–вода в присутствии лимонной кислоты с добавкой ацетата магния (содержание Mg^{2+} составляет менее 1 ат. % относительно алюминия) с последующей сушкой и обжигом на воздухе. Использование полученного таким образом Al_2O_3 позволяет избежать необходимости повышенного давления азота (достаточно небольшого

тока N_2 под давлением в 1 атм), добиться снижения температуры синтеза на величину от 100 до 350°C, а также сократить время высокотемпературной обработки до 1–2 ч. Кроме того, легирующий ион (или ионы) могут быть введены в форме водо- или органорастворимых соединений на стадии синтеза изопророксида алюминия, позволяя в некоторых случаях решить проблему плохой гомогенизации смеси при малых содержаниях легирующих ионов. При помощи разработанного метода были синтезированы алоны, легированные ионами Eu^{2+} , Ce^{3+} [37] и Tb^{3+} [38], а также легированные парами ионов $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ и $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [39].

Легированные ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} алоны получали двумя способами — с использованием в качестве источника ионов РЗМ соответствующих оксидов, добавляемых к смеси аморфного высокодисперсного Al_2O_3 и AlN , и ацетилацетонатов РЗМ, которые использовались для легирования Al_2O_3 , который далее подвергался высокотемпературному обжигу в токе азота в смеси с AlN [37]. Содержание Eu^{2+} варьировалось в интервале 0.025–1.0 ат. %, а Ce^{3+} — 0.025–0.2 ат. %. Обжиг проводили при температуре 1600°C в течение 2 ч. Все полученные образцы $\text{AlON}:\text{РЗМ}$ представляют собой смеси оксинитрида алюминия $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и примесей AlN и алюминатов РЗМ. Содержание этих фаз зависит от концентрации и природы легирующих ионов и процедуры синтеза. При получении $\text{AlON}:\text{РЗМ}$ напрямую из Al_2O_3 , AlN и Eu_2O_3 или CeO_2 при всех концентрациях ионов РЗМ содержание примесных фаз не превышает 5–7 об. %. Напротив, в случае предварительного легирования Al_2O_3 ацетилацетонатами РЗМ при малых концентрациях Eu^{2+} и Ce^{3+} фазы Al_2O_3 и AlN хотя и являются минорными, однако их нельзя рассматривать в качестве примесных, поскольку их содержание достигает десятков об. %. При увеличении концентраций Eu^{2+} и Ce^{3+} до определенного уровня (0.2 и 0.1 ат. % соответственно) содержание минорных фаз резко снижается. Для серий, полученных с использованием Eu_2O_3 и CeO_2 , наименьшее содержание примесей наблюдается при близких содержаниях Eu^{2+} и Ce^{3+} соответственно, а содержание примесей заметно ниже по сравнению с сериями, полученными с использованием $\text{Eu}(\text{acac})_3$ и $\text{Ce}(\text{acac})_3$. При дальнейшем увеличении концентраций Eu^{2+} и Ce^{3+} наблюдается образование алюминатов РЗМ $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$. Образование $(\text{РЗМ})\text{Al}_x\text{O}_y$ обычно сопровождается увеличением содержания AlN . Можно предположить, что фигуративная точка смещается в область тройных систем $\text{AlON} + \text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{AlN}$ в результате расходования Al_2O_3 на образование $(\text{РЗМ})\text{Al}_x\text{O}_y$.

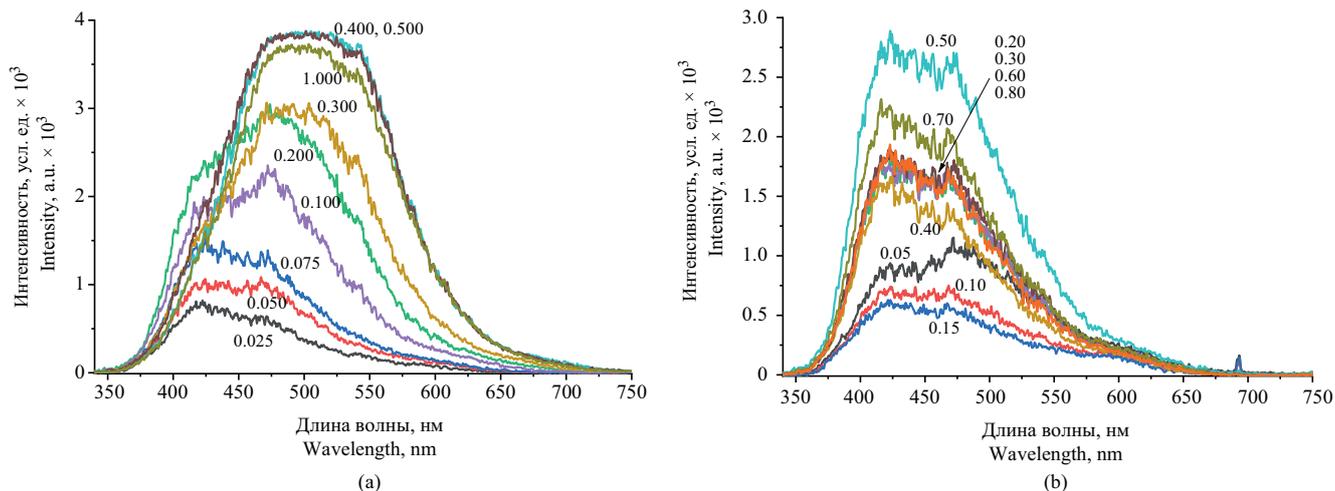


Рис. 1. Спектры ИКЛ алонов, легированных Eu^{2+} с использованием Eu_2O_3 (а) и $\text{Eu}(\text{acac})_3$ (б) (воспроизведено из [37]). Концентрация европия в образцах указана на графиках в ат. %

Fig. 1. Pulsed cathodoluminescence (PCL) spectra of Eu^{2+} -doped AlON prepared with Eu_2O_3 (a) and $\text{Eu}(\text{acac})_3$ (b). The concentration in at. % of Eu ions is shown near the curves (reprinted from [37])

Спектры ИКЛ образцов серий, полученных с использованием Eu_2O_3 и $\text{Eu}(\text{acac})_3$, представлены на рис. 1. Для обеих серий наблюдаются широкие полосы сложной формы с максимумом в диапазоне 422–505 нм в зависимости от концентрации Eu^{2+} и типа прекурсора. Наибольшую интенсивность в обеих сериях демонстрируют образцы с содержанием Eu^{2+} 0.5 ат. %. Спектры ИКЛ образцов с концентрацией Eu^{2+} 0.4, 0.5 и 1.0 ат. % имеют плоскую вершину вследствие насыщения фотоприемника при измерении (рис. 1а).

В спектрах ИКЛ образцов серии, приготовленной с использованием Eu_2O_3 наблюдаются ярко выраженные полосы $d \rightarrow f$ -люминесценции Eu^{2+} с максимумом в области 495–510 нм при концентрациях Eu^{2+} от 0.4 до 1.0 ат. % (рис. 1а). При увеличении концентрации Eu^{2+} с 0.025 до 1.0 ат. % максимум полосы люминесценции претерпевает батохромный сдвиг за счет увеличения интенсивности свечения Eu^{2+} на фоне полос собственной широкополосной люминесценции AlON и примесей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [40] и AlN [41], максимумы которых лежат в диапазоне 400–420 нм. Спектры ИКЛ серии образцов, полученных с использованием $\text{Eu}(\text{acac})_3$, отличаются от рассмотренных выше (рис. 1б). Интенсивность эмиссии образцов, полученных с использованием $\text{Eu}(\text{acac})_3$, ниже чем для образцов, синтезированных с использованием Eu_2O_3 . При увеличении концентрации Eu^{2+} наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается при содержании ионов Eu^{2+} в 0.5 ат. %, как

и для образцов, приготовленных с использованием Eu_2O_3 , однако полосы $d \rightarrow f$ -люминесценции Eu^{2+} проявляются в виде широкого плеча полосы с максимумом около 450 нм. Последняя может быть обусловлена дефектами кристаллической структуры $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, представляющими собой вакансии в анионной подрешетке и центры O_N - и $(\text{V}_\text{Al}-\text{O}_\text{N})$ -типов [42]. Вклад в нее также дает собственная эмиссия примесей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [40] и AlN [41].

Спектры ИКЛ серии образцов, полученных с использованием Eu_2O_3 , при содержании Eu^{2+} менее 0.1 ат. % и спектры всех образцов, полученных с использованием $\text{Eu}(\text{acac})_3$ можно описать как сумму полос испускания AlN (400, 475 и 600 нм [41]) и F-центров в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (410–420 нм) [40]. Можно предположить, что подобные дефекты существуют и в $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$.

Сравнительно недавно было выполнено теоретическое исследование геометрической и электронной структуры и ее связи с оптическими свойствами $\gamma\text{-AlON}$, легированного ионами Eu^{2+} [43]. Расчеты были выполнены при помощи программного пакета CASTEP¹. Для структуры алона использовалась модель постоянных анионов [3]. Анионы Eu^{2+} могут занимать одно из 4 возможных положений: тетраэдрические позиции $\text{V}_\text{Al}\text{O}_4$ и $\text{V}_\text{Al}\text{O}_3\text{N}$ и октаэдрические $\text{V}_\text{Al}\text{O}_6$ и $\text{V}_\text{Al}\text{O}_5\text{N}$. Расчеты показали, что для ионов Eu^{2+} предпочтительными являются октаэдрические позиции $\text{V}_\text{Al}\text{O}_5\text{N}$. Параметры решетки и объем примитивной ячейки $\text{Eu}_x\text{Al}_{23-x}\text{O}_{27}\text{N}_5$ увеличиваются

¹ <https://www.castep.org/>. Дата обращения 11.06.2025 г. / Accessed June 11, 2025.

с ростом содержания Eu^{2+} . В расчетном спектре поглощения ФЛ $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$, легированного Eu^{2+} , наблюдалась интенсивная полоса в диапазоне 275–425 нм с максимумом при 335 нм, которая была отнесена к электронным переходам $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ в ионе Eu^{2+} , и положение которой достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. При этом, однако, необходимо учитывать, что расчеты в рамках теории функционала плотности приводят к систематическому занижению ширины оптической щели. В данном случае расчеты дали величину 4.03 эВ для нелегированного алона, в то время как экспериментально определенное значение составляет 6.2–6.5 эВ [44, 45].

Спектры ИКЛ серий образцов, полученных с использованием CeO_2 и $\text{Ce}(\text{acac})_3$ [37], представлены на рис. 2а и 2б. Для обеих серий наблюдается широкая полоса сложной формы с максимумом около 450 нм. Наибольшая интенсивность люминесценции достигается для образцов с содержанием Ce^{3+} 0.1–0.15 ат. % в серии образцов, полученных с использованием CeO_2 , и для образца с содержанием Ce^{3+} 0.125 ат. % в серии образцов, полученных с использованием $\text{Ce}(\text{acac})_3$ (рис. 2с и 2д). В спектрах образцов, полученных с использованием CeO_2 , при содержании Ce^{3+} 0.1–0.2 ат. % наблюдается выраженная полоса $d \rightarrow f$ -люминесценции Ce^{3+} с максимумом около 450 нм. В то же время для образцов, полученных с использованием CeO_2 , при содержании Ce^{3+} менее 0.1 ат. % спектры ИКЛ аналогичны спектрам образцов серий, полученных с использованием Eu_2O_3 и $\text{Eu}(\text{acac})_3$, при содержании Eu^{2+} менее 0.1 ат. %. Это означает, что центры люминесценции во всех этих образцах имеют одинаковую природу.

В целом, наибольшая интенсивность ИКЛ наблюдается для образцов, легированных Eu^{2+} , в частности, при содержании Eu^{2+} 0.5 ат. %. Интенсивность ИКЛ образцов, легированных Ce^{3+} , существенно ниже (до порядка). Использование оксидов в качестве источника ионов РЗМ дает лучшие результаты по сравнению с использованием соответствующих ацетилацетонатных комплексов.

Следует отметить, что Ce^{3+} редко используется в качестве самостоятельного активатора люминесценции в оксинитридных матрицах и гораздо чаще — как сенсibilизатор, прежде всего, для ионов Eu^{2+} и Tb^{3+} (см. далее). Фотолюминесцентные и радиолюминесцентные свойства алона, легированного ионами Ce^{3+} , описаны в работе [46]. Алон, состав которого описан авторами как $\text{AlO}_{0.86}\text{N}_{0.43}:\text{Ce}_x$, где $x = 0.005, 0.01$, был получен обжигом смесей Al_2O_3 и AlN с добавлением Y_2O_3 в качестве спекающей добавки и CeO_2 в токе азота при 1780°C в течение 2 ч. Прозрачные образцы были образованы холодным изостатическим прессованием полученного порошка с последующим обжигом при 1900°C. В спектрах возбуждения образцов наблюдается полоса поглощения ФЛ с максимумом около 325 нм, а в спектрах испускания — полоса с максимумом около 405 нм. Ионизационная сцинтилляция в полученных образцах подтверждена с использованием источника излучения ^{137}Cs (661 кэВ), однако большая ширина запрещенной зоны и недостаточная, по мнению авторов, концентрация Ce^{3+} приводят к низкому световому выходу. В целом, данные результаты подтверждают невысокую эффективность ионов Ce^{3+} как активаторов люминесценции в алоне. Из работы неясен

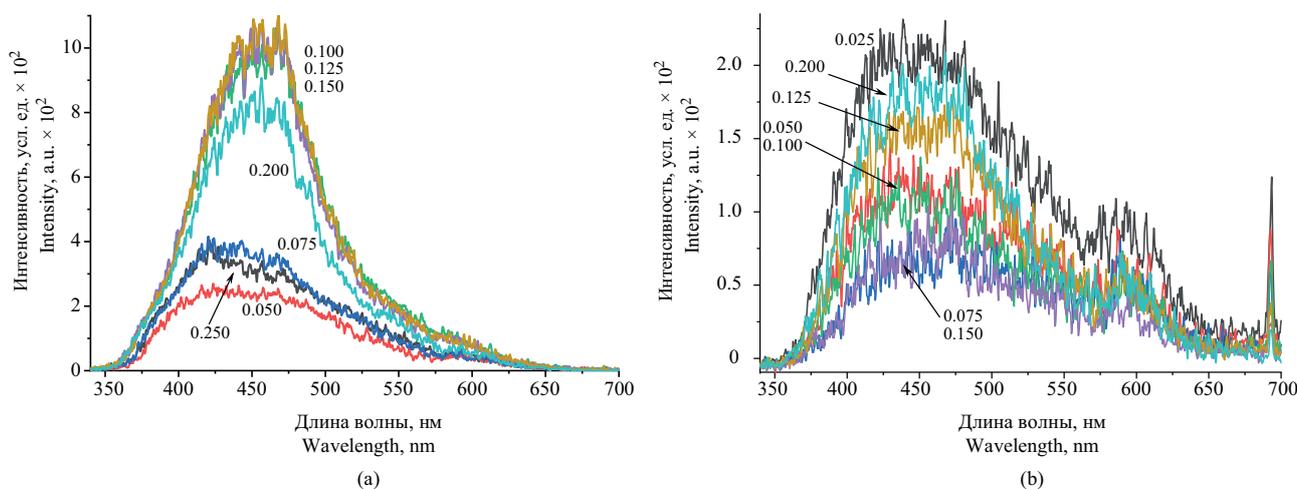


Рис. 2. Спектры ИКЛ алон, легированных Ce^{3+} с использованием CeO_2 (а) и $\text{Ce}(\text{acac})_3$ (б). Концентрация церия в образцах указана на графиках в ат. % (воспроизведено из [37])

Fig. 2. PCL spectra of Ce^{3+} -doped AlONs prepared with CeO_2 (a) and $\text{Ce}(\text{acac})_3$ (b). The concentration in at. % of Ce ions is shown near the curves (reprinted from [37])

актуальный состав оксинитрида алюминия, т.к. состав $\text{AlO}_{0.86}\text{N}_{0.43}$ не соответствует ни $\gamma\text{-AlON}$, ни одной из прочих фаз, описанных в псевдобинарной системе $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$. Более того, заявленный состав не соответствует и приведенным нагрузкам исходных компонентов.

В последнее десятилетие активно изучаются люминесцентные свойства алонов, легированных ионами Tb^{3+} , которые позволяют получать люминофоры со свечением в зеленой области спектра. Будучи эффективным активатором люминесценции, Tb^{3+} , тем не менее, чаще всего используется в паре с каким-либо сенсibilизатором — как правило, Ce^{3+} . Причиной является высокая стоимость тербия, которая, во многих случаях, делает его самостоятельное использование экономически необоснованным. Так, в работе [47] были изучены свойства алонов, легированных Tb^{3+} (а также солегированных Tb^{3+} и Ce^{3+}), приготовленных восстановительным азотированием смесей оксидов Al_2O_3 , CeO_2 и Tb_4O_7 и нитрида алюминия AlN . Авторы установили, что в образцах $\text{AlON}:\text{Ce}^{3+}$ концентрационное тушение фотолюминесценции начинается при концентрации Ce^{3+} свыше 1 ат. %, в то время как для Tb^{3+} критическая концентрация составляет 0.5 ат. %. В спектрах поглощения $\text{AlON}:\text{Tb}^{3+}$ наблюдаются две основные полосы при 270 и 300 нм, отвечающие спин-разрешенному переходу $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ в ионе Tb^{3+} . В спектре излучения имеются 4 узкие интенсивные полосы, соответствующие переходам с $^5\text{D}_4$ уровня на уровни $^7\text{F}_6$ (485 нм), $^7\text{F}_5$ (543 нм), $^7\text{F}_4$ (580 нм) и $^7\text{F}_3$ (619 нм) в ионе Tb^{3+} .

Нами также были синтезированы алоны, легированные ионами Tb^{3+} [38]. Образцы с содержанием Tb^{3+} от 0.025 до 0.5 ат. % относительно алюминия были получены двухчасовым обжигом в токе азота смесей аморфного высокодисперсного Al_2O_3 , AlN и Tb_2O_3 . Исследование фазового состава этих образцов показало, что AlON является основной фазой во всех случаях. В образцах с содержанием Tb^{3+} в 0.025, 0.1 и 0.5 ат. % идентифицируется (в незначительных количествах) фаза алона, обогащенного азотом, состава $\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$. При содержании Tb^{3+} 0.1 ат. % и более отмечается образование примесных количеств фаз соответствующих алюминатов — перовскита TbAlO_3 и граната $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Спектры ИКЛ и ФЛ полученных образцов алонов, легированных ионами Tb^{3+} , с содержанием тербия от 0.025 до 0.5 ат. % представлены на рис. 3. При содержании Tb^{3+} 0.025 ат. % в спектрах ИКЛ наблюдаются две широкие полосы с максимумами около 400 и 595 нм, которые можно отнести к люминесценции дефектов в примесной фазе AlN [41]. В остальных образцах содержание AlN оказывается ниже (или

он вообще не идентифицируется), и в спектрах ИКЛ описанные полосы не обнаруживаются.

В спектрах ИКЛ всех остальных образцов $\text{AlON}:\text{Tb}^{3+}$ наблюдается серия полос, отвечающая внутрицентровым электронным $f \rightarrow f$ переходам в ионах Tb^{3+} , с максимумами около 380, 415, 438, 457, 488, 541, 586 и 621 нм. В частности, полосы с максимумами около 488, 541, 586 и 621 нм соответствуют переходам $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 6, 5, 4$ и 3 соответственно, а полосы с максимумами около 380, 415, 438 и 457 нм — переходам $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 6, 5, 4$ и 3 [48, 49]. Наибольшую интенсивность в спектрах ИКЛ имеет полоса с максимумом около 541 нм, отвечающая переходу $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, в то время как полоса с максимумом около 457 нм, отвечающая переходу $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$, выражена крайне слабо. Максимальная интегральная интенсивность люминесценции образцов $\text{AlON}:\text{Tb}^{3+}$ достигается при концентрации ионов Tb^{3+} в 0.2–0.4 ат. %.

В спектрах испускания ФЛ образцов $\text{AlON}:\text{Tb}^{3+}$ наблюдаются все полосы, зарегистрированные в спектрах ИКЛ (рис. 3б и 3с), а также дополнительная неразрешенная в ИКЛ полоса с максимумом около 470 нм, относящаяся к переходу $^4\text{D}_5 \rightarrow ^7\text{F}_5$. В спектрах возбуждения ФЛ (ВФЛ) обнаруживается ряд полос с максимумами около 220, 230, 260 и 285 нм, которые можно отнести к $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ переходам в ионах Tb^{3+} .

В спектрах испускания ФЛ в зависимости от длины волны возбуждения вероятности электронных переходов $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ и $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ отличаются (рис. 3б, кривые 1 и 2). Аналогичным образом ведут себя и спектры ВФЛ. При регистрации спектров ВФЛ для полос 543 и 415 нм профиль спектров изменяется. Доминирующей в спектрах ВФЛ для переходов $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ становится полоса с максимумом около 220 нм, а для переходов $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ полоса с максимумом около 230 нм (рис. 3б, кривые 3 и 4).

Спектры ФЛ и ВФЛ образцов с высоким содержанием Tb^{3+} имеют некоторые отличия. Так, спектр ВФЛ образца $\text{AlON}:0.4 \text{ ат. \% Tb}$ (рис. 3с, кривая 7) также обусловлен $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ переходом (спин-разрешенный переход $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{D}_J$) в ионах Tb^{3+} , но отличается наличием интенсивной полосы возбуждения с максимумом около 270 нм, относящейся к спин-запрещенному переходу $^7\text{F}_6 \rightarrow ^9\text{D}_J$, и широкой бесструктурной областью в диапазоне 300–400 нм. Узкие полосы в спектрах ФЛ $\text{AlON}:0.4 \text{ ат. \% Tb}$ также обусловлены переходами $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ и $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ в ионах Tb^{3+} . Широкая полоса с максимумом в районе 400 нм может принадлежать собственной люминесценции AlON или люминесценции примеси AlN [50], которые начинают эффективно возбуждаться ниже 250 нм. Указанные выше различия в спектрах

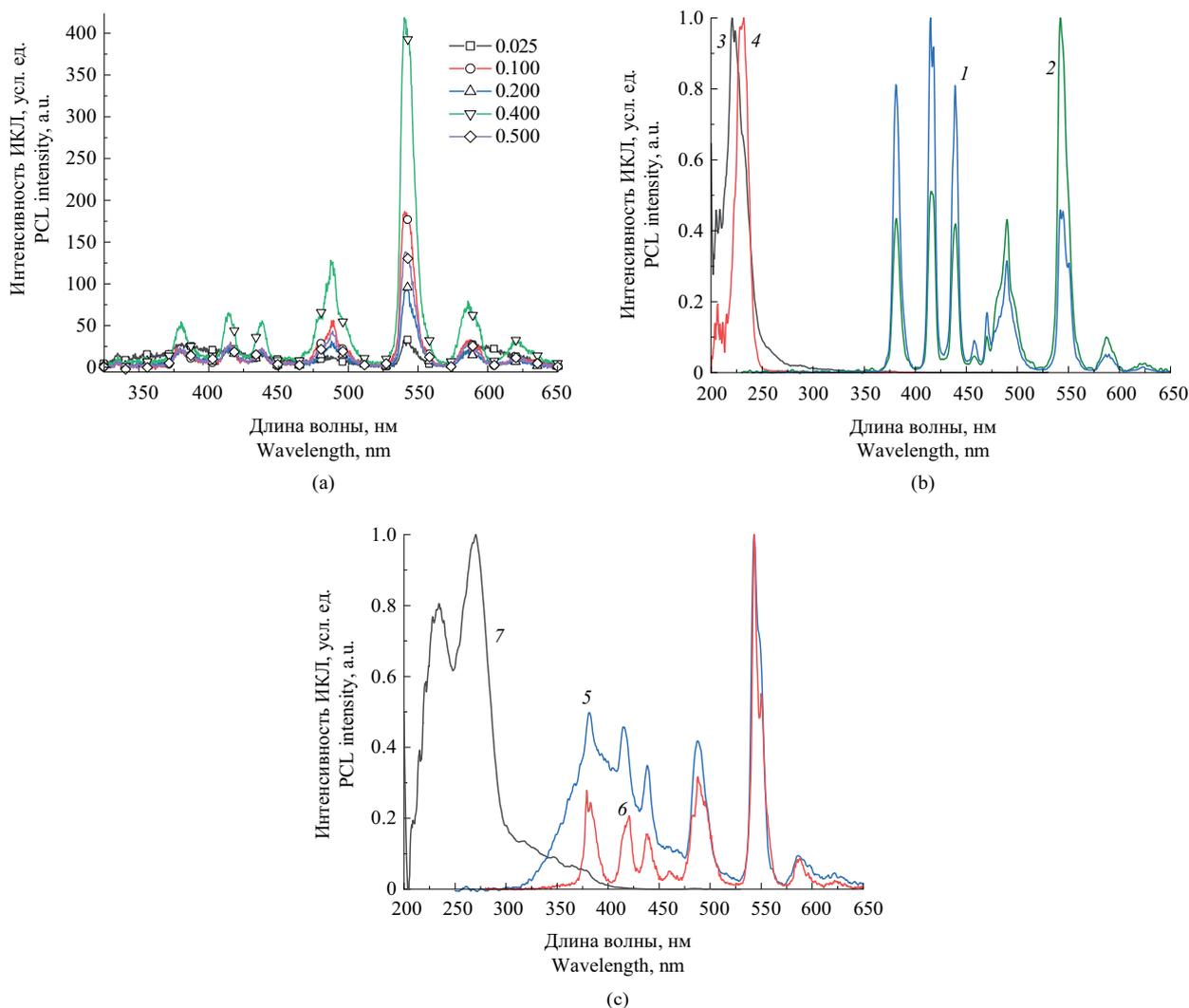


Рис. 3. (а) Спектры испускания ИКЛ образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ с содержанием Tb^{3+} от 0.025 ат. % до 0.5 ат. %; (б) спектры ФЛ и возбуждения ФЛ (ВФЛ) образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ с содержанием Tb^{3+} 0.1 ат. % (1, 2 — спектры ФЛ при возбуждении в полосах 231 и 220 нм; 3, 4 — спектры ВФЛ для полос люминесценции в 543 и 415 нм); (с) спектры ФЛ и ВФЛ образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ с содержанием Tb^{3+} 0.4 ат. % (5, 6 — спектры ФЛ при возбуждении в полосах 233 и 270 нм; 7 — спектр ВФЛ для полосы люминесценции 543 нм) (воспроизведено из [38])

Fig. 3. (a) PCL emission spectra of $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ samples with a Tb^{3+} content ranging from 0.025 at. % to 0.5 at. %; (b) photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) spectra of an $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ sample with a Tb^{3+} content of 0.1 at. % (1 and 2 are the PL spectra upon excitation at 231 and 220 nm; 3 and 4 are the PLE spectra for luminescence bands at 543 and 415 nm); (c) PL and PLE spectra of an $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}$ sample with a Tb^{3+} content of 0.4 at. % (5 and 6 are the PL spectra upon excitation at 233 and 270 nm; 7 is the PLE spectrum for the luminescence band at 543 nm) (reprinted from [38])

ФЛ и ВФЛ образцов $\text{AlON}:\text{Tb}^{3+}$ с низким и высоким содержанием ионов Tb^{3+} могут быть связаны с эффектом кросс-релаксации электронных возбуждений ($^5\text{D}_3, ^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4, ^7\text{F}_0$) [48, 50] между близлежащими ионами Tb^{3+} в матрице AlON .

Ионы других редкоземельных металлов до недавнего времени практически не использовались в качестве легирующих для оксинитридов алюминия. В 2009–2012 гг. коллектив авторов из Шанхайского института керамики описали ап-конверсию инфракрасного (ИК) излучения с длиной волны 980 нм в алонах, легированных ионами Er^{3+} с добавлением

Mg^{2+} [51, 52]. Были изучены алоны с содержанием Er^{3+} до 3.0 мол. %. Полученные образцы показали интенсивное зеленое и красное свечение с максимумами в спектрах ФЛ около 548 и 666 нм, которые являются результатом переходов $^4\text{S}_{3/2}/^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ соответственно. Изменяя концентрацию легирования ионов Er^{3+} , можно настроить преобладающий цвет люминофоров благодаря перекрестной релаксации типа $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ и $^4\text{F}_{9/2} \leftarrow ^4\text{I}_{11/2}$. При совместном легировании Er^{3+} , Mg^{2+} наблюдалось уширение полос в спектрах ФЛ [51]. По данным рентгенофазового анализа (РФА) растворимость

ионов Er^{3+} в матрице AlON увеличивалась при добавлении Mg^{2+} , а в спектрах ФЛ наблюдалось уширение полос. Интенсивность полосы красного излучения возрастала при увеличении содержания Mg^{2+} до 0.6 мол. %, а при дальнейшем добавлении Mg^{2+} убывала. Авторы предположили, что введение Mg^{2+} до определенного предела облегчает внедрение Er^{3+} в решетку AlON и понижает ее симметрию за счет формирования кислородных вакансий, что и приводит к усилению красного излучения за счет переноса энергии. По достижении критической концентрации Mg^{2+} начинает превалировать эффект тушения люминесценции на образующихся дефектах.

Алоны, легированные только ионами Er^{3+} , были получены в работе [53]. Авторы отметили двойную роль эрбия как спекающей добавки (в форме Er_2O_3) и активатора флуоресценции. При возбуждении излучением с длиной волны 980 нм в спектрах ФЛ наблюдались ранее описанные зеленая и красная полосы, а также полоса с максимумом около 845 нм, отвечающая переходу ${}^4\text{S}_{3/2}/{}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$. В ИК-спектрах испускания AlON: Er^{3+} наблюдалась интенсивная полоса с максимумом при 1534 нм, соответствующая переходу ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ вследствие безызлучательного перехода ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ и ап-конверсионного излучения при 845 нм.

Исследование алонов, легированных ионами широкого ряда РЗМ, включая Sc, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, и Yb, было выполнено несколько лет назад в университете Ёнганм (Yeungnam University, Республика Корея). Все перечисленные элементы использовались в форме соответствующих нитратов, а также оксидов в качестве спекающих добавок для получения прозрачных алонов [54]. Авторы использовали соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{AlN} = 9:2.503$ вместо 9:5 для повышения спекаемости за счет создания дополнительных катионных вакансий, металлы вводились в количестве 0.2 мас. %. Двухстадийное спекание под давлением азота до 2 атм. при температурах 1610–1650°C и 1940°C позволило получить однофазные образцы γ -AlON. Наибольшую эффективность продемонстрировал Pr в форме нитрата. К сожалению, авторами не было произведено никаких измерений оптических свойств, однако сравнительно недавно тем же коллективом изучены фотолюминесцентные свойства образцов алонов, легированных ионами Sm и Yb, хотя и в очень ограниченном объеме [55]. В спектрах возбуждения ФЛ AlON: Sm^{3+} наблюдалась основная полоса с максимумом около 340 нм, которая обусловлена переходом $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$, а в спектрах испускания — узкие полосы с максимумами около 690 (основная полоса), 700 и 730 нм, отвечающие переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, где $J = 0.1$ и 2 соответственно. В спектрах возбуждения ФЛ AlON: Yb^{3+} имеется одна полоса

с максимумом около 333 нм, обусловленная переходом ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{7/2} \text{T}_{2g}$, которой соответствует полоса в спектре испускания с максимумом около 435 нм, возникающая вследствие обратного перехода. Таким образом, люминофоры AlON: Sm^{3+} относятся к люминофорам красного света, а AlON: Yb^{3+} — синего.

Легирование оксинитридных материалов ионами двух РЗМ одновременно в последнее время вызывает все больший интерес. Если материал легирован двумя разными ионами РЗЭ, то один из них играет роль активатора, обеспечивающего излучение света, а другой — сенсibilизатора, способствующего поглощению возбуждающего света. Эффективный перенос энергии между двумя типами ионов металлов также важен для сенсibilизирующего эффекта. Обычно перенос энергии происходит посредством диполь-дипольных или диполь-квадрольных взаимодействий. Пара $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ часто используется для совместного легирования нитридных материалов, поскольку полоса излучения Ce^{3+} в достаточной мере перекрывается с полосой возбуждения Eu^{2+} . Например, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$, легированный ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} ($\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:x\text{Eu}^{2+},y\text{Ce}^{3+}$; $x = 0-0.04$, $y = 0-0.04$), демонстрирует зелено-желтое свечение в спектрах ФЛ с максимумом около 540 нм [56, 57].

Нами были получены образцы алонов, легированных ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} , состава AlON: $x\text{Eu}^{2+},y\text{Ce}^{3+}$; $x = 0.25$; $y = 0.01, 0.025, 0.04$ и 0.08 ; $y = 0.025$; $x = 0.1, 0.25, 0.4$ и 0.8 [39]. Образцы являются практически однофазными, основная фаза может быть описана как $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, присутствуют следовые количества α - Al_2O_3 и AlN. В спектрах ИКЛ наблюдается широкая неэлементарная полоса (рис. 4а и 4б). Максимум полосы расположен при ~405 нм с плечом в диапазоне 450–550 нм. Полоса аппроксимируется двумя полосами — более узкой с максимумом около 401 нм, которая соответствует переходам $5d \rightarrow 4f$ в ионах Ce^{3+} , и более широкой с максимумом около 447 нм, которая соответствует переходам $5d \rightarrow 4f$ в ионах Eu^{2+} .

Положение максимума полосы в спектрах ИКЛ слабо зависит от содержания ионов Eu^{2+} , а интегральная интенсивность люминесценции изменяется при изменении содержания Eu^{2+} и Ce^{3+} . При содержании Eu^{2+} 0.25 ат. % наибольшая интенсивность наблюдается при содержании Ce^{3+} 0.04 ат. %. С другой стороны, при фиксированном содержании Ce^{3+} 0.025 ат. % наибольшая интенсивность наблюдается при содержании Eu^{2+} 0.1 ат. %. Увеличение содержания Eu^{2+} приводит к уменьшению интенсивности полос как Eu^{2+} , так и Ce^{3+} . Напротив, рост содержания Ce^{3+} уменьшает интенсивность полосы Eu^{2+} и увеличивает интенсивность полосы Ce^{3+} , поэтому общая интенсивность люминесценции также увеличивается.

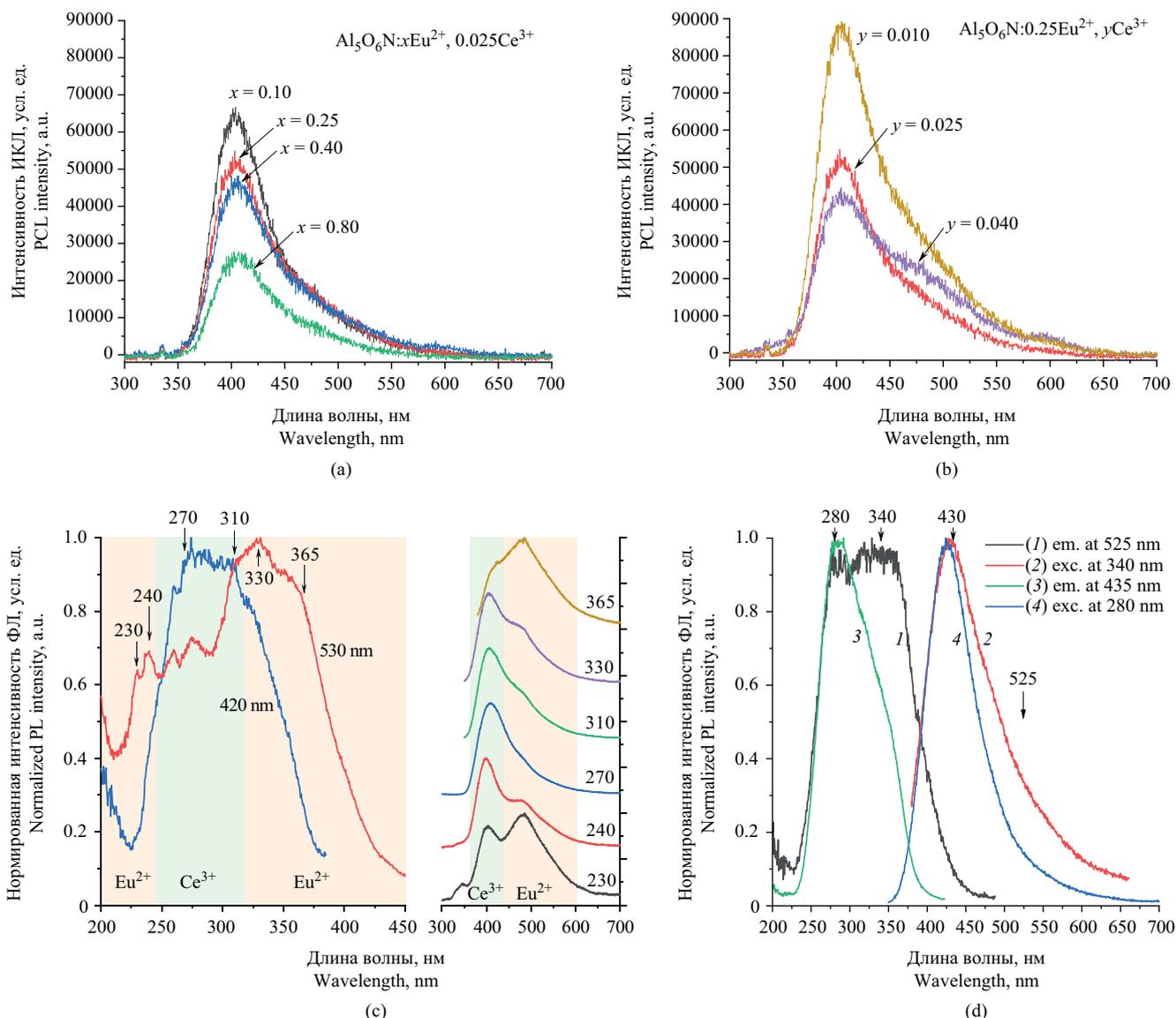


Рис. 4. (а) Спектры ИКЛ образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:x\text{Eu}^{2+},y\text{Ce}^{3+}$: $x = 0.1, 0.25, 0.4, 0.8$; $y = 0.025$; (б) спектры ИКЛ образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:x\text{Eu}^{2+},y\text{Ce}^{3+}$: $x = 0.25$; $y = 0.01, 0.025, 0.04$; (с) Спектры ВФЛ и ФЛ образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.25\text{Eu}^{2+},0.01\text{Ce}^{3+}$; (д) спектры ВФЛ и ФЛ образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.25\text{Eu}^{2+},0.04\text{Ce}^{3+}$ (воспроизведено из [39])

Fig. 4. (a) PCL spectra of samples $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:x\text{Eu}^{2+},y\text{Ce}^{3+}$: $x = 0.1, 0.25, 0.4, 0.8$; $y = 0.025$; (b) PCL spectra of samples $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:x\text{Eu}^{2+},y\text{Ce}^{3+}$: $x = 0.25$; $y = 0.01, 0.025, 0.04$; (c) PLE and PL spectra of $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.25\text{Eu}^{2+},0.01\text{Ce}^{3+}$ sample; (d) PL and PLE spectra of $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.25\text{Eu}^{2+},0.04\text{Ce}^{3+}$ sample (reprinted from [39])

В спектрах ВФЛ (рис. 4с) можно выделить три диапазона, соответствующие возбуждению разных полос спектров ФЛ (рис. 4д). Полоса ФЛ ~ 405 нм эффективно возбуждается в диапазоне 245–320 нм. Широкая полоса с максимумом 455 нм эффективнее возбуждается ниже 245 нм и в диапазоне 320–450 нм. Форма спектров ВФЛ образца с содержанием Ce^{3+} 0.04 ат. % отличается от образцов с содержанием Ce^{3+} 0.01 ат. %. Относительные интенсивности полосы возбуждения 280 нм и полосы ФЛ 405 нм максимальны для $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.25\text{Eu}^{2+},0.04\text{Ce}^{3+}$. Анализ спектров ФЛ и ВФЛ позволяет заключить, что наблюдаемые

полосы относятся к переходам $5d \rightarrow 4f$ в ионах Eu^{2+} и Ce^{3+} . Это подтверждается и ранее полученными результатами для алонов, легированных ионами РЗМ одного вида [35, 37, 58–60]. Однако максимум полосы возбуждения Ce^{3+} в полученных нами образцах сдвинут по сравнению с таковым для полосы в спектре Ce^{3+} , представленным в работе [60], из-за возможного переноса энергии $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Таким образом, в данном случае наблюдается сенсibilизирующий эффект Ce^{3+} в отношении Eu^{2+} . Предположительно, основным путем переноса энергии является безызлучательное диполь-дипольное взаимодействие,

возможно, с некоторым вкладом диполь-квадрупольных взаимодействий.

Совсем недавно похожим способом был получен ряд люминофоров синего света $\gamma\text{-AlON:}y\text{Ce}^{3+},x\text{Eu}^{2+}$ ($y = 0\text{--}0.025$, $x = 0\text{--}0.01$) и изучена их фотолюминесценция [61]. Для них также был продемонстрирован эффект сенсбилизации ионов Eu^{2+} ионами Ce^{3+} ; передача энергии от Ce^{3+} к Eu^{2+} подтверждается значительным перекрытием между спектром излучения $\gamma\text{-AlON:}0.025\text{Ce}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 285$ нм) и спектром возбуждения $\gamma\text{-AlON:}0.004\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 400$ нм). Как и описано выше, перенос энергии, в основном, осуществляется за счет безызлучательных диполь-дипольных взаимодействий. Критическое расстояние переноса энергии было определено как 25.45 Å по данным концентрационного тушения люминесценции. Представленные результаты показали, что люминофоры $\gamma\text{-AlON:Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ могут рассматриваться в качестве перспективных кандидатов на роль синей компоненты в теплых белых светодиодах полного спектра.

Ce^{3+} также довольно часто применяется в качестве сенсбилизатора для Tb^{3+} . В работе [59] люминофор $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:}0.5\%\text{Ce}^{3+},0.67\%\text{Tb}^{3+}$ был получен азотированием золя, приготовленного из нитратов соответствующих металлов. В его спектре испускания ФЛ, полученном при возбуждении светом с длиной волны 275 нм, наблюдались 4 основных полосы с максимумами около 485, 540, 580 и 625 нм, которые соответствуют переходам $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ в ионах Tb^{3+} , где $J = 6, 5, 4$ и 3 соответственно. Интенсивность полосы с максимумом около 540 нм для образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:}0.5\%\text{Ce}^{3+},0.67\%\text{Tb}^{3+}$ оказалась в 10 раз выше, чем для образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:}0.67\%\text{Tb}^{3+}$. Увеличение содержания Tb^{3+} до 1 мол. % не привело к увеличению интенсивности полос в спектре испускания, а при содержании Tb^{3+} 3 мол. % она снизилась в 5 раз. Таким образом, было доказано, что Ce^{3+} является эффективным сенсбилизатором для Tb^{3+} . Основным механизмом переноса энергии являются, по всей видимости, диполь-дипольные взаимодействия.

Аналогичные результаты были получены в работе [47]. Дополнительно было показано, что эффективность переноса энергии превышает 98% при содержании Tb^{3+} 3 мол. %, хотя концентрационное тушение приводит к снижению эмиссии в целом.

Tb^{3+} также может быть сенсбилизирован Eu^{2+} , например, в $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:}0,2\text{Eu}^{2+},x\text{Tb}^{3+}$ ($x = 0\text{--}0.5$) [62]. Хотя эффективность переноса энергии не превышала 25%, причиной, скорее всего, было низкое общее содержание легирующих ионов. Основным механизмом переноса энергии — безызлучательные диполь-дипольные взаимодействия, критическое расстояние переноса — 6.49 Å. Материалы представляют собой

люминофоры зеленого света, их спектр испускания ФЛ, полученный при возбуждении светом с длиной волны 330 нм, представляет собой сумму спектров, обусловленных ионами Eu^{2+} и Tb^{3+} .

Нами также были изучены спектры ФЛ и ИКЛ образцов $\text{AlON:}x\text{Tb}^{3+},y\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.4\%$, $y = 0.01\text{--}0.08\%$), которые были приготовлены аналогичным образом $\text{AlON:}x\text{Eu}^{2+},y\text{Ce}^{3+}$ способом [39]. По данным РФА, все образцы содержат $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ в качестве основной фазы, а второстепенные фазы, присутствующие в примесных количествах, представлены некоторыми другими полиморфами алонов ($\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$, $\text{Al}_{11}\text{O}_{15}\text{N}$ и др.). Алуминаты тербия и церия обнаружены не были.

Спектры ИКЛ и спектры ВФЛ/ФЛ образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:}x\text{Tb}^{3+},y\text{Ce}^{3+}$ представлены на рис. 5. В спектрах испускания наблюдаются узкие полосы с максимумами около 380, 415, 439, 460, 472, 485, 540, 582 и 620 нм, которые соответствуют внутрицентровым $f \rightarrow f$ переходам в ионах Tb^{3+} . Как и в случае алонов, легированных только ионами Tb^{3+} [38], полосы с максимумами около 485, 540, 582 и 620 нм соответствуют переходам $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 6, 5, 4$ и 3 , а 380, 415, 439, 460 и 472 нм — переходам $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 6, 5, 4, 3$ и 2 [48, 49]. Полоса высокой интенсивности переходов $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ наблюдается в спектрах ФЛ только при селективном возбуждении, как это было показано ранее для люминофоров $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:Tb}^{3+}$ [38]. Наибольшую интенсивность в спектрах ИКЛ имеет полоса перехода $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ при 542 нм. Широкие полосы $d \rightarrow f$ -переходов в ионах Ce^{3+} не наблюдались. Увеличение содержания Ce^{3+} приводит к увеличению интегральной интенсивности полос, относящихся к Tb^{3+} . Совокупность этих фактов ясно указывает на эффективный безызлучательный перенос энергии от Ce^{3+} к Tb^{3+} .

Также были получены образцы $\text{AlON:}x\text{Tb}^{3+},y\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0.4\%$, $y = 0.1\text{--}0.8\%$). Как и во всех остальных случаях, восстановления Tb^{3+} не наблюдалось, а восстановление Eu^{3+} в Eu^{2+} было полным. Все образцы $\text{AlON:}x\text{Tb}^{3+},y\text{Eu}^{2+}$ содержат $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ в качестве основной фазы и корунд в качестве примеси. Кроме того, в образцах $\text{AlON:}x\text{Tb}^{3+},y\text{Eu}^{2+}$ присутствует некоторое количество фазы $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$, что указывает на неполное растворение Eu^{2+} в матрице AlON .

Спектры ИКЛ $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N:}x\text{Tb}^{3+},y\text{Eu}^{2+}$ представлены на рис. 6. Наблюдаемые узкие полосы имеют максимумы около 415, 437, 485, 540, 582 и 620 нм и связаны с внутрицентровыми $f \rightarrow f$ -переходами в ионах Tb^{3+} , как описано выше. Полоса с максимумом около 380 нм, наблюдаемая для образцов $\text{AlON:Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$, здесь не представлена из-за перекрытия широкой асимметричной полосой с максимумом

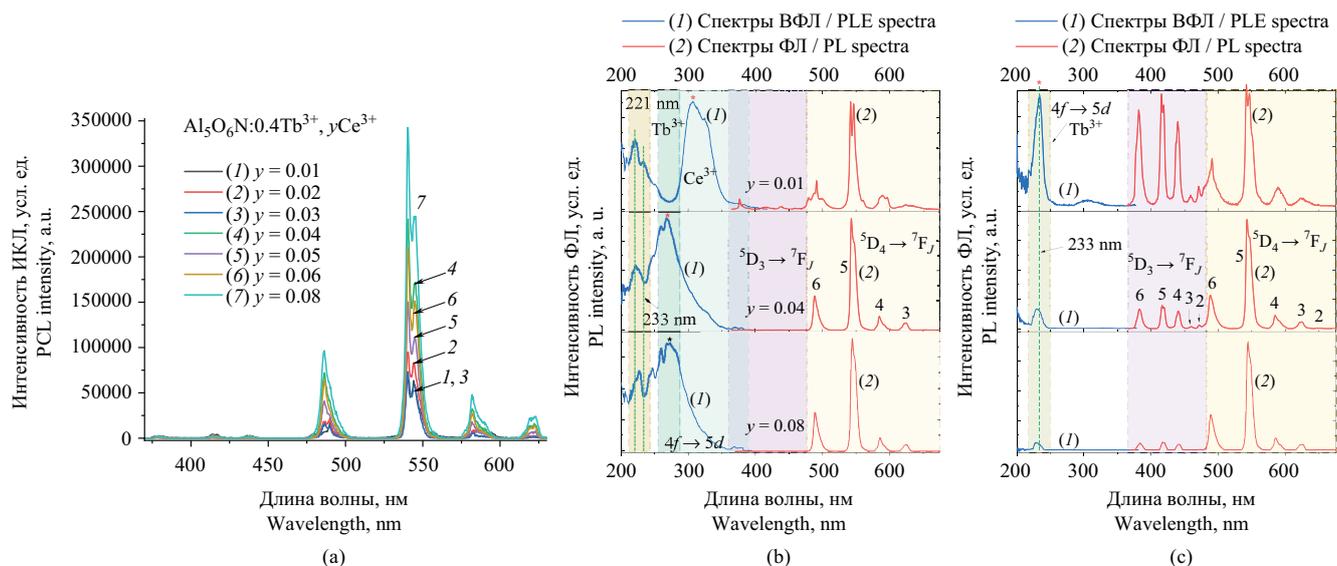


Рис. 5. (а) ИКЛ спектры образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:x\text{Tb}^{3+}, y\text{Ce}^{3+}$; спектры ВФЛ (b) и ФЛ (c) образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:x\text{Tb}^{3+}, y\text{Ce}^{3+}$ (воспроизведено из [39])

Fig. 5. (a) PCL spectra of $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:x\text{Tb}^{3+}, y\text{Ce}^{3+}$ samples; PLE (b) and PL (c) spectra of $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:x\text{Tb}^{3+}, y\text{Ce}^{3+}$ samples (reprinted from [39])

около 410 нм и полушириной 66 нм, которая связана с $d \rightarrow f$ -переходами в Eu^{2+} . Интегральная интенсивность люминесценции, обусловленной ионами Tb^{3+} , очень слабо зависит от концентрации Eu^{2+} . В то же время наблюдается концентрационное тушение люминесценции Eu^{2+} , максимальная интенсивность достигается при содержании Eu^{2+} 0.3 ат. %.

Спектры ФЛ и ВФЛ, записанные в режиме флуоресценции, в основном состоят из широких полос, которые относятся к $4f \rightarrow 5d$ -переходам в Eu^{2+} (рис. 6b). Полоса в спектрах ВФЛ представляет собой сумму двух полос с максимумами около 260 и 300 нм. В спектрах ФЛ наблюдаются две широкие

полосы с максимумами около 395 и 455 нм. Спектры ФЛ, записанные в режиме фосфоресценции (рис. 6с), состоят из узких полос, связанных с $f \rightarrow f$ -переходами в Tb^{3+} , как описано выше. При этом широкие полосы, приписываемые Eu^{2+} , не наблюдаются. В спектрах фосфоресценции ВФЛ обнаруживается широкая полоса в диапазоне 250–400 нм, приписываемая переходам $4f \rightarrow 5d$ в Eu^{2+} , что ясно указывает на перенос энергии $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, однако эффективность такого переноса снижена. Вероятная причина заключается в том, что суммарная концентрация ионов Tb^{3+} и Eu^{2+} превышает концентрационный предел тушения в отличие от образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$.

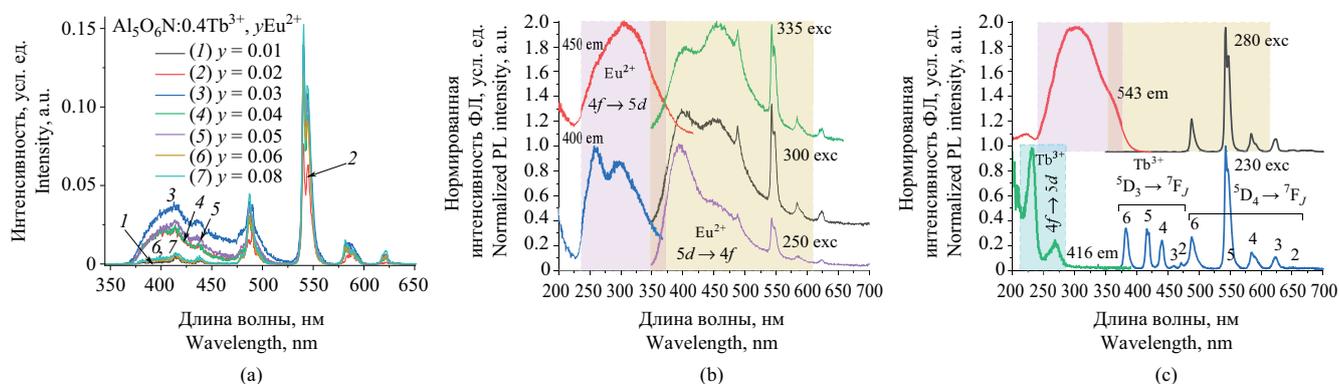


Рис. 6. (а) Спектры ИКЛ образцов $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.4\text{Tb}^{3+}, y\text{Eu}^{2+}$; спектры ФЛ и ВФЛ образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.4\text{Tb}^{3+}/0.3\text{Eu}^{2+}$, записанные в режимах флуоресценции (b) и фосфоресценции (c) (воспроизведено из [39])

Fig. 6. (a) PCL spectra of samples $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.4\text{Tb}^{3+}, y\text{Eu}^{2+}$; PL and PLE spectra for $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.4\text{Tb}^{3+}/0.3\text{Eu}^{2+}$ sample recorded in fluorescence (b) and phosphorescence (c) modes (reprinted from [39])

Завершая данный раздел необходимо отметить, что разработанный метод позволяет легко и воспроизводимо получать алонь, легированные как одним, так и двумя разными типами ионов РЗМ, которые могут использоваться в качестве люминофоров. Полученные материалы демонстрируют интенсивную катодо- и фотолюминесценцию в широком диапазоне длин волн, которая может быть настроена путем варьирования легирующего или легирующих ионов, а также их содержания в матрице алона. Для полученных образцов наблюдаются эффекты сенсibilизации и концентрационного тушения, которые должны быть учтены при выборе оптимального состава для тех или иных задач.

Оксинитриды алюминия, легированные ионами ПМ

До недавнего времени данные о системах на основе оксинитрида алюминия, содержащих ионы ПМ, были весьма ограничены. Исключение составляли алонь, легированные ионами марганца [31, 63–66], которые представляют собой люминофоры зеленого света с узкой полосой испускания. Характерный вид спектров ВФЛ и ФЛ образцов $\gamma\text{-AlON}:\text{xMn}^{2+}$ ($x = 0.03\text{--}0.15$), полученных обжигом смесей Al_2O_3 , AlN и MnCO_3 с добавлением оксидов или карбонатов щелочноземельных и щелочных металлов для компенсации заряда представлен в работе [31]. Спектральные характеристики всех образцов весьма сходны, за исключением интенсивности флуоресценции. Спектр ФВЛ ($\lambda_{\text{em}} = 510$ нм) состоит из нескольких полос с максимумами при 340, 360, 380, 424 и 445 нм [31], которые соответствуют переходам с основного уровня ${}^6\text{A}_1$ на уровни ${}^4\text{T}_2({}^4\text{P})$, ${}^4\text{E}({}^4\text{G})$, ${}^4\text{T}_2[{}^4\text{E}({}^4\text{G})$, ${}^4\text{A}({}^4\text{G})]$ и ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ соответственно. Все эти переходы запрещены по спину и четности, поэтому интенсивности соответствующих полос в спектрах ВФЛ и ФЛ также снижены. Спектр ФЛ показывает узкую полосу с максимумом при 510 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 445$). Узкая полоса в зеленой области спектра является характерной для иона Mn^{2+} вследствие перехода ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$. Кроме того, интенсивности полос в спектре ФЛ монотонно увеличиваются с ростом содержания Mn^{2+} и достигают максимума при $x = 0.07$, после чего наблюдается концентрационное тушение люминесценции. В целом, с увеличением x расстояние между ионами Mn^{2+} сокращается, что приводит к снижению скорости излучательного перехода и увеличению скорости безызлучательных переходов за счет кросс-релаксации. Вычисленное критическое расстояние между ионами марганца составило 8.3 Å, что существенно больше расстояния, допускающего обменные взаимодействия (5 Å).

Анализ зависимости $\lg I/x$ от $\lg x$ (где I — интенсивность люминесценции, x — содержание активатора) показал, что наиболее вероятным механизмом переноса энергии являются диполь-дипольные взаимодействия.

Первое сообщение об алонь, легированных Cr^{3+} появилось в 2020 г. в работе [67]. Порошки $\gamma\text{-AlON}:\text{Cr}^{3+}$ с содержанием Cr^{3+} от 0.25 мол. % до 1.25 мол. % были получены высокотемпературным обжигом соответствующих оксидов и AlN в атмосфере азота. Порошки полученных материалов состоят из однородных частиц гексагональной формы размером от 50 до 100 нм. По данным РФА они представляют собой $\gamma\text{-Al}_5\text{O}_6\text{N}$, примесных фаз не наблюдается. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) хром присутствует в форме ионов Cr^{3+} в октаэдрическом окружении атомов кислорода, т.е. либо замещает алюминий в соответствующих позициях, либо занимает вакансии $\text{V}_{\text{Al}}\text{O}_6$. В спектрах ВФЛ наблюдаются две широкие интенсивные полосы с максимумами около 430 и 588 нм, которые могут быть отнесены к $d \rightarrow d$ -переходам ${}^4\text{A}_2({}^2\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ и ${}^4\text{A}_2({}^2\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ соответственно.

Узкая интенсивная полоса в спектре испускания ФЛ ($\lambda_{\text{ex}} = 588$ нм) с максимумом при 693 нм относится к переходу ${}^2\text{E}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$, а широкая полоса с максимумом при 720 нм, предположительно, обусловлена дефектами матрицы алона.

Совсем недавно нами были проведены исследования алонь, легированных ионами титана [68], кобальта [69] и железа [70]. Как и образцы алонь, легированных ионами РЗМ, их получали высокотемпературным обжигом смесей аморфного высокодисперсного оксида алюминия Al_2O_3 и AlN в токе азота под давлением в 1 атм. в течение 2 ч при температуре 1750°C. В случае кобальта осуществлялось предварительное легирование оксида алюминия с использованием $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [33]. В случае титана и железа соответствующие оксиды добавлялись непосредственно к смеси Al_2O_3 и AlN . Содержание ПМ составляло от 0.01 ат. % до 5.0 ат. % относительно алюминия.

Согласно данным РФА, все образцы алона, легированного титаном, представляют собой практически чистые $\gamma\text{-Al}_5\text{O}_6\text{N}$ [68]. Образцы с 0.05–0.2 ат. % титана содержат в качестве примеси AlN (менее 2 об. %). Образцы с содержанием титана 0.5 ат. % и более содержат в качестве примеси TiN , причем его содержание растет с ростом общего содержания титана. Интересно, что даже образец с 0.05 ат. % титана не содержит в качестве примесной фазы корунда. Обычно для подавления образования корунда при синтезе $\gamma\text{-AlON}$ вводят ионы Mg^{2+} в количестве от 0.5 до 10 ат. %. Из этого можно заключить, что

титан эффективно способствует образованию фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{N}$, при этом предел его растворимости в матрице алона лежит в диапазоне от 0.2 до 0.5 ат. %. По данным РФЭС, ионы титана занимают октаэдрические позиции в структуре AlON , образуя звенья $[\text{TiN}_6]$, $[\text{TiO}_x\text{N}_{6-x}]$ и $[\text{TiO}_6]$, которые количественно соотносятся как 39:38:23. Нитрид титана TiN , по данным спектроскопии комбинационного рассеяния, вероятно, образует тонкую пленку на поверхности частиц алона.

В спектрах поглощения в УФ- и видимом диапазонах образцов $\text{AlON}:\text{Ti}^{3+}$, полученных расчетным методом с использованием выражения Кубелки–Мунка [71] из спектров диффузного отражения, наблюдается полоса поглощения с максимумом около 255 нм, которая является типичной для AlON и связана с электронными переходами в дефектах типа V_{Al} [72]. Наличие в спектрах поглощения ярко выраженного края фундаментального поглощения позволило оценить оптическую ширину запрещенной зоны E_g методом Тауца [73] с последующей коррекцией спектров поглощения. Было обнаружено, что E_g меняется в пределах от 5.68 до 5.72 эВ при изменении содержания титана.

Спектры ИКЛ всех образцов могут быть представлены суммой четырех полос свечения с максимумами при 393, 483, 602 и 765 нм (рис. 7). Полосы с максимумами около 393 и 483 нм, вероятно, относятся к собственным дефектам типа электронейтральных комплексов $[V_{\text{Al}}^{III}-3O_{\text{N}}^{\bullet}]$. Последние разрушаются при рентгеновском облучении

и образуют заряженные дефектные состояния $V_{\text{Al}}^{III}3O_{\text{N}}^{\bullet}$, $[V_{\text{Al}}^{III}-O_{\text{N}}^{\bullet}]^{2-}$ и $[V_{\text{Al}}^{III}-2O_{\text{N}}^{\bullet}]^{-}$ [72]. Электронные переходы, возникающие из этих дефектов, проявляются несколькими полосами излучения в спектрах нестехиометрических соединений AlON . Однако природа собственной люминесценции в AlON все еще остается дискуссионной. Интересно при этом отметить, что с увеличением содержания титана интенсивность этих полос снижается. По всей видимости, это связано, по крайней мере отчасти, с уменьшением числа собственных дефектов.

Полосы с максимумами при 602 и 765 нм более узкие и могут быть отнесены к дефектам, обусловленным наличием примесей. Соединения, содержащие ионы Mn^{2+} , часто встречаются как неконтролируемая примесь в AlN , что обуславливает появление красной полосы свечения с максимумом около 600 нм [74], а небольшое количество AlN определяется методом РФА в изученных образцах. Что касается полосы с максимумом около 765 нм — она может быть отнесена либо к ионам Ti^{3+} в матрице Al_2O_3 [75], фаза которого также определяется как примесная, либо к ионам Fe^{2+} , которые также могут быть активны в этой части спектра [76, 77].

Увеличение содержания титана приводит к выраженной тенденции снижения интенсивности люминесценции AlON в целом, а также каждой из полос в отдельности, вероятно, за счет образования все большего количества TiN , имеющего высокое поглощение в УФ- и видимой частях спектра [78], на поверхности частиц AlON .

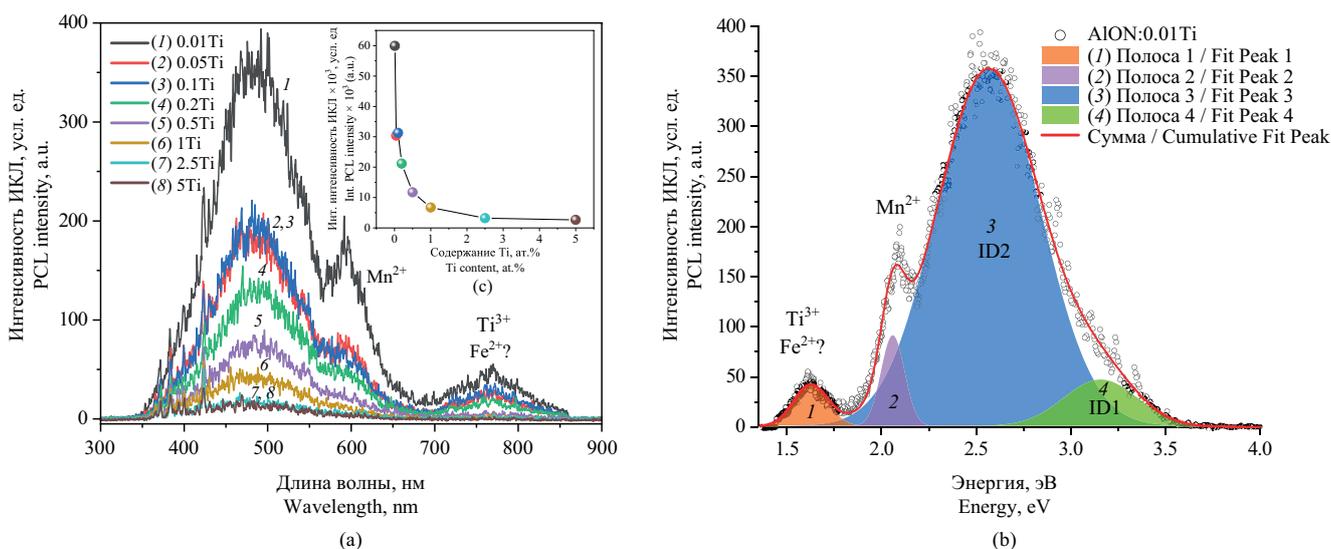


Рис. 7. (а) Спектры ИКЛ образцов $\text{AlON}:\text{Ti}$; (б) разложение спектра ИКЛ образца $\text{AlON}:\text{Ti}$ на 4 гауссовы полосы; (с) зависимость интегральной интенсивности ИКЛ от общего содержания титана (воспроизведено из [68])

Fig. 7. (a) PCL spectra of the $\text{AlON}:\text{Ti}$ samples; (b) decomposition of PCL spectrum of $\text{AlON}:\text{Ti}$ by 4 Gaussian bands; (c) dependence of integral PCL intensity on the total titanium content (reprinted from [68])

Образцы AlON:Co были получены высокотемпературным обжигом смесей аморфного высокодисперсного оксида алюминия Al_2O_3 , предварительно легированного ионами Co. В качестве исходного вещества использовался $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ и AlN в токе азота под давлением в 1 атм. при $1750^\circ C$ в течение 2 ч [69]. Содержание кобальта составляло от 0.01 до 5.0 ат. % относительно алюминия.

Во всех образцах AlON:Co фаза Al_5O_6N является основной по данным РФА. В образцах с содержанием кобальта от 0.01 до 0.5 ат. % содержится небольшая примесь AlN. В образцах с содержанием кобальта 1.0 и 2.5 ат. % обнаруживается новая примесная фаза, которая становится единственной примесью в образце AlON:5.0%Co. Идентифицировать эту фазу не удалось. Корунд в качестве примесной фазы не обнаружен даже при минимальном содержании кобальта (0.01 ат. %), как и в случае с легированием ионами титана.

Исследование образцов AlON:Co методом РФЭС показало, что спектры Al 2p и O 1s полностью совпадают с таковыми для образцов AlON:Ti. Спектры основного уровня N 1s демонстрируют несколько пиков. Основной пик (396.5 эВ), по-видимому, соответствует связи Al–N [79], хотя и сдвинут в сторону меньших энергий связи. Подобный низкоэнергетический сдвиг наблюдался ранее для многочисленных систем, содержащих связи типа Me–N–O, например Ti–N–O [80]. Второй пик может быть обусловлен образованием связей Co–N.

Оптическая ширина запрещенной зоны в образцах AlON:Co, как и в случае AlON:Ti, была оценена методом Тауца с последующей коррекцией спектров поглощения. Величина E_g варьировалась в пределах от 5.72 до 5.84 эВ при изменении содержания кобальта.

Спектры ИКЛ приготовленных образцов AlON:Co представлены на рис. 8. Для всех образцов наблюдаются три широкие полосы свечения с максимумами около 476, 595–600 и 750–760 нм. Образец AlON:0.05%Co демонстрирует наиболее яркое свечение. С увеличением концентрации кобальта интенсивность всех полос уменьшается. Полоса с максимумом около 480–500 нм может быть приписана дефектам структуры типа $[V_{Al}^{III}-3O_N^\bullet]$, а полосы с максимумами около 600 и 765 нм — примесным эмиссионным центрам Mn^{2+} и Ti^{3+} или Fe^{2+} соответственно, как и в случае образцов, легированных титаном [68, 72].

Образцы AlON:Fe³⁺ были получены высокотемпературным обжигом смесей аморфного высокодисперсного оксида алюминия Al_2O_3 , AlN и Fe_2O_3 в токе азота под давлением в 1 атм. в течение 2 ч при температуре $1750^\circ C$ [70]. Содержание Fe^{3+} составляло от 0.01 до 5.0 ат. % относительно алюминия.

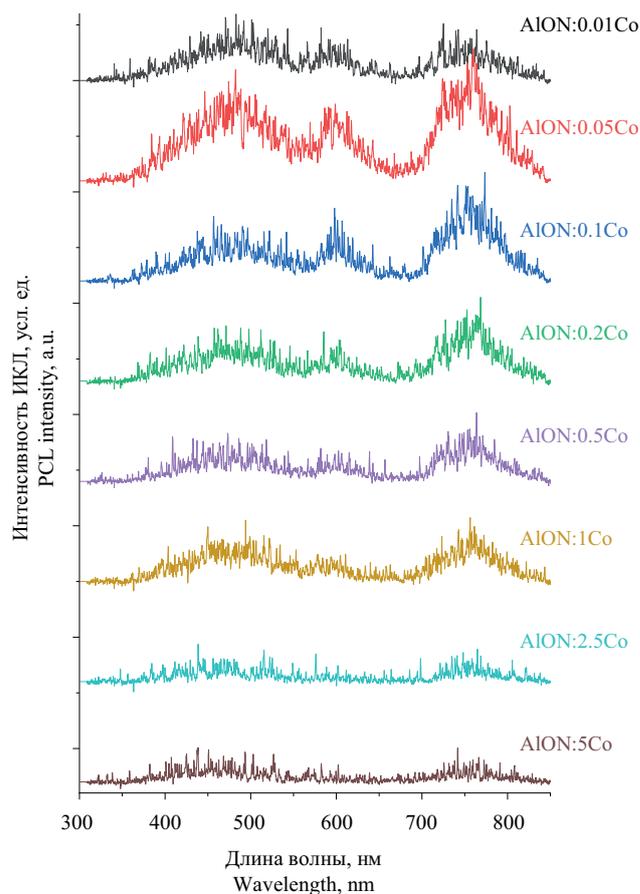


Рис. 8. ИКЛ спектры образцов AlON:x%Co, $x = 0.01\text{--}5.00$ (воспроизведено из [69])

Fig. 8. PCL spectra of AlON:x%Co, $x = 0.01\text{--}5.00$ (reprinted from [69])

Индицирование дифрактограмм полученных образцов показывает, что основные рефлексы соответствуют фазе Al_5O_6N с небольшой примесью AlN. Кроме AlN во всех образцах присутствовала дополнительная фаза, идентифицировать которую не удалось. Общее содержание AlN и неидентифицированной фазы не превышало 5 об. %. Как и в случае легирования ионами Ti и Co, минимальное содержание железа (0.01 ат. %) уже позволяет подавить формирование фазы $\alpha\text{-}Al_2O_3$.

Оптическая ширина запрещенной зоны в образцах AlON:Fe, оцененная методом Тауца с коррекцией спектров поглощения, показала значения в интервале 5.76–5.88 эВ. Спектры ИКЛ образцов AlON:Fe³⁺ (рис. 9) содержат широкие полосы люминесценции с максимумами около 495, 595 и 760 нм. Самой интенсивной эмиссией обладает образец с минимальным содержанием железа — AlON:0.01%Fe. Спектры ИКЛ могут быть аппроксимированы четырьмя полосами с максимумами около 398, 492, 602 и 738 нм. Полоса

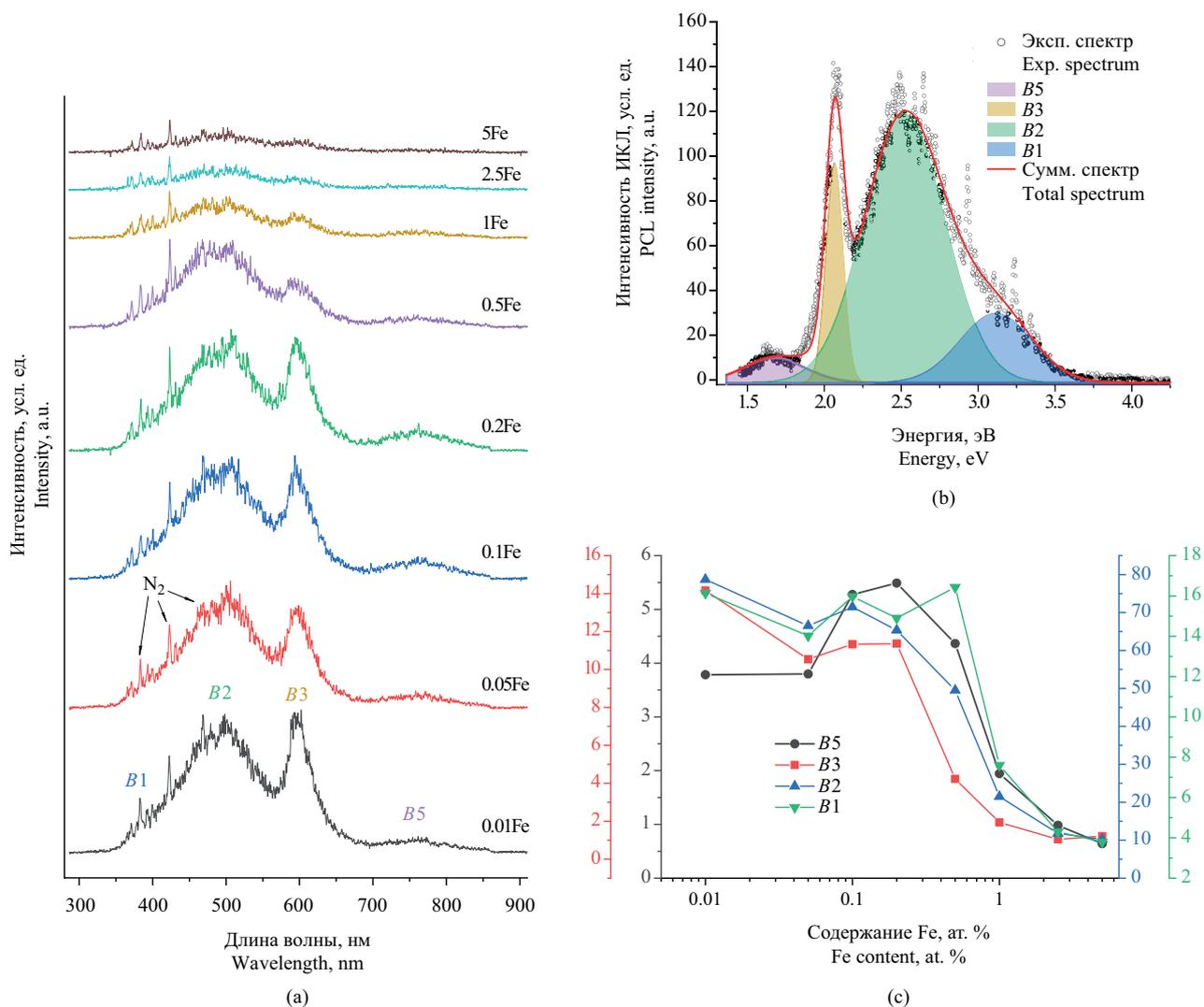


Рис. 9. (а) Спектры ИКЛ образцов AlON:Fe; (б) разложение спектра ИКЛ образца AlON:0.01Fe на 4 гауссовы полосы; (с) зависимость интенсивности полос B1, B2, B3 и B5 от общего содержания железа (воспроизведено из [70])

Fig. 9. (a) PCL spectra of AlON:Fe samples; (b) decomposition of PCL spectrum of AlON:0.01Fe by 4 Gaussian bands; (c) dependence of the intensity of B1, B2, B3, and B5 bands on the total iron content (reprinted from [70])

с максимумом около 398 нм относится к излучательным переходам в AlN [72]. Полоса с максимумом около 492 нм является следствием излучения дефектов типа $[V_{Al}^{III}-3O_N^{\bullet}]$. Полосы с максимумами около 602 и 738 нм относятся, по всей видимости, к излучению примесных ионов (возможно, Mn^{2+} и других).

Результаты проведенных исследований алонов, легированных ионами ПМ, позволили определить состояние ионов ПМ в матрицах алонов и пределы растворимости, влияние природы и концентрации ПМ на оптическую ширину запрещенной зоны и люминесцентные свойства, которые в случае AlON:Ti, AlON:Co и AlON:Fe определяются, прежде всего, дефектами собственной структуры алона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксинитриды алюминия (алоны) и прежде всего γ -AlON, состав которого, как правило, описывают формулой $Al_{23}O_{27}N_5$ или Al_5O_6N , являются перспективными материалами не только для изготовления стекла высокой прочности, но и как матрицы люминофоров. Основные методы получения оксинитридов алюминия включают прямое высокотемпературное взаимодействие оксида и нитрида алюминия, прямое азотирование и карботермическое восстановление-азотирование. Алоны легируются ионами РЗМ и ПМ как с целью улучшения спекаемости и повышения физико-механических характеристик, так и для придания определенных оптических свойств. На сегодняшний день имеются сведения об использовании

в качестве спекающих добавок оксидов и других соединений Mg, Y, La, Sc, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, и Yb. Для придания люминесцентных свойств чаще всего используются Eu^{2+} , Tb^{3+} и Mn^{2+} , а также, в некоторых случаях, Ce^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} и Cr^{3+} . Двойное легирование ионами $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ и $\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ позволяет подстраивать цвет свечения люминофора, а также позволяет, например, понизить содержание в люминофорах тербия — одного из наиболее дорогих РЗМ — благодаря эффекту сенсibilизации. Легирование ионами Ti, Co и Fe хотя и не придает люминесцентных свойств, однако облегчает синтез и процессинг алонов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00319-25-00.

Acknowledgements

The work was carried out within the framework of the State Assignment No. 075-00319-25-00.

Вклад авторов

Н.С. Ахмадуллина — обобщение данных по синтезу и фазовому составу, подготовка рукописи.

А.В. Ищенко — обобщение данных по люминесцентным свойствам.

Authors' contributions

N.S. Akhmadullina — generalization of data on synthesis and phase composition, preparation of the manuscript.

A.V. Ishchenko — summarizing data on luminescent properties.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Абызов А.М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3 . *Новые огнеупоры*. 2019;1: 16–23. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-16-23> [Abyzov A.M. Aluminum oxide and alumina ceramics (Review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and industrial production of dispersed Al_2O_3 . *Novye огнеупоры = New Refractories*. 2019;1:16–23 (in Russ.). <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-16-23>]
2. Yamaguchi G., Yanagida H. Study on the reductive spinel – a new spinel formula $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ instead of the previous one Al_3O_4 . *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1959;32(11):1264–1265. <https://doi.org/10.1246/bcsj.32.1264>
3. McCauley J.W. A simple model for aluminum oxynitride spinels. *J. Am. Ceram. Soc.* 1978;61(7–8):372–373. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09336.x>
4. McCauley J.W., Corbin N.D. Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel (ALON). *J. Am. Ceram. Soc.* 1979;62(9–10):476–479. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb19109.x>
5. McCauley J.W., Patel P., Chen M., Gilde G., Strassburger E., Paliwal B., Dandekar D.P. ALON: a brief history of its emergence and evolution. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009;29(2): 223–236. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.046>
6. McCauley J.W., Corbin N.D. High Temperature Reactions and Microstructures in the Al_2O_3 -AlN System. In: Riley F.L. (Ed.). *Progress in Nitrogen Ceramics. NATO ASI Series*. Springer; 1983. V. 65. P. 111–118. https://doi.org/10.1007/978-94-009-6851-6_8
7. Batyrev I.G., Taylor D.E., Gazonas G.A., McCauley J.W. Density functional theory and evolution algorithm calculations of elastic properties of ALON. *J. Appl. Phys.* 2014;115(2):023505. <https://doi.org/10.1063/1.4859435>
8. Swab J.J., LaSalvia J.C., Gilde G.A., Patel P.J., Motyka M.J. Transparent armor ceramics: Alon and spinel. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1999;20(4):79–84. <https://doi.org/10.1002/9780470294574.ch10>
9. Maguire E.A., Rawson J.K., Tustison R.W. Aluminum oxynitride's resistance to impact and erosion. In: *SPIE's 1994 Int. Symposium on Optics, Imaging, and Instrumentation. Proc. SPIE*. 1994;2286:26–32. <https://doi.org/10.1117/12.187372>
10. Kargin Yu.F., Akhmadullina N.S., Solntsev K.A. Ceramic Materials and Phosphors Based on Silicon Nitride and SiALON. *Inorg. Mater.* 2014;50(13):1325–1342. <https://doi.org/10.1134/S0020168514130032>
11. Shang M., Geng D., Yang D., Kang X., Zhang Y., Lin J. Luminescence and energy transfer properties of $\text{Ca}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ and $\text{Ca}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{A}$ (A = $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) under UV and low-voltage electron beam excitation. *Inorg. Chem.* 2013;52(6):3102–3112. <https://doi.org/10.1021/ic3025759>
12. Liu H., Luo Y., Mao Z., Liao L., Xia Z. A novel single-composition trichromatic white-emitting $\text{Sr}_{3.5}\text{Y}_{6.5}\text{O}_2(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{SiO}_4)_{4.5}:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ phosphor: synthesis, luminescent properties and applications for white LEDs. *J. Mater. Chem. C*. 2014;2(9):1619–1627. <https://doi.org/10.1039/C3TC32003K>
13. Lin C.C., Liu R.S. Advances in phosphors for light-emitting diodes. *J. Phys. Chem. Lett.* 2011;2(11):1268–1277. <https://doi.org/10.1021/jz2002452>
14. Yamamoto H. White LED phosphors: the next step. *Proc. SPIE*. 2010;7598:08–14. <https://doi.org/10.1117/12.843536>
15. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in YAG:Ce. *Chem. Mater.* 2009;21(10):2077–2084. <http://dx.doi.org/10.1021/cm8030768>
16. Setlur A.A. Phosphors for LED-based solid-state lighting. *Electrochem. Soc. Interface*. 2009;18(4):32–36. <http://dx.doi.org/10.1149/2.F04094IF>
17. Xia Z.G., Wang X.M., Wang Y.X., Liao L.B., Jing X.P. Synthesis, structure, and thermally stable luminescence of Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Ln}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}$ (Ln = Y, Gd and Lu) host compounds. *Inorg. Chem.* 2011;50(20):10134–10142. <https://doi.org/10.1021/ic200988w>

18. Zhu G., Wang Y., Ci Z., Liu B., Shi Y., Xin S. $\text{Ca}_5\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$: $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$: A color-tunable phosphor with efficient energy transfer for white light-emitting diodes. *J. Electrochem. Soc.* 2011;158:J236–J242. <https://doi.org/10.1149/1.3595434>
19. Fukuyama H., Nakao W., Susa M., Nagata K. New synthetic method of forming aluminum oxynitride by plasma arc melting. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999;82(6):1381–1387. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01927.x>
20. Rafaniello W., Cutler I.B. Preparation of sinterable cubic aluminum oxynitride by the carbothermal nitridation of aluminum-oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 1981;64(10):128–128. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10232.x>
21. Zientara D., Bućko M.M., Lis J. ALON-based materials prepared by SHS technique. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007;27(2–3): 775–779. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.008>
22. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W., Gua F., Tang D.Y., Dong Z.L., Kong L.B. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Prog. Sol. State Chem.* 2013;41:20–54. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>
23. Patel P.J., Gilde G., McCauley J.W. The role of gas pressure in transient liquid phase sintering of aluminum oxynitride (Alon). *Cer. Eng. Sci. Proc.* 2003;24(3):425–431. <https://doi.org/10.1002/9780470294802.ch61>
24. Martin C., Cales B. Synthesis and Hot Pressing Of Transparent Aluminum Oxynitride. In: *SPIE 1989 Technical Symposium on Aerospace Sensing. Proc. SPIE*; 1989. V. 1112. P. 20–24. <https://doi.org/10.1117/12.960759>
25. Jin X., Gao L., Sun J., Liu Y., Gui L. Highly Transparent AlON Pressurelessly Sintered from Powder Synthesized by a Novel Carbothermal Nitridation Method. *J. Am. Ceram. Soc.* 2012;95(9): 2801–2807. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05253.x>
26. Wang J., Zhang F., Chen F., Zhang J., Zhang H., Tian R., Wang Z., Liu J., Zhang Z., Chen S., Wang S. Effect of Y_2O_3 and La_2O_3 on the sinterability of γ -AlON transparent ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015;35(1):23–28. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.016>
27. Tsukuma K. Transparent MgAl_2O_4 Spinel Ceramics Produced by HIP Post-Sintering. *J. Ceram. Soc. Jap.* 2006;114(1334): 802–806. <https://doi.org/10.2109/jcersj.114.802>
28. Chen F., Zhang F., Wang J., Zhang H., Tian R., Zhang J., Zhang Z., Sun F., Wang S. Microstructure and optical properties of transparent aluminum oxynitride ceramics by hot isostatic pressing. *Scripta Mater.* 2014;81:20–23. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.02.009>
29. Chen F., Zhang F., Wang J., Zhang H., Tian R., Zhang Z., Wang S. Hot isostatic pressing of transparent AlON ceramics with $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ additives. *J. Alloys Compd.* 2015;650: 753–757. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.028>
30. Zhang J., Lei J., Shi Y., Xie J., Lei F., Zhang L. Effect of Y_2O_3 , La_2O_3 and MgO Co-Doping on Densification, Microstructure and Properties of AlON Ceramics. *J. Ceram. Sci. Tech.* 2017;8(1):177–182. <https://dx.doi.org/10.4416/JCST2016-00114>
31. Dong Q., Yang F., Cui J., Tian Y., Liu S., Du F., Peng J., Ye X. Enhanced narrow green emission and thermal stability in γ -AlON: $\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ phosphor via charge compensation. *Ceram. Int.* 2019;45(9): 11868–11875. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.069>
32. Thi M.H.N., Le P.X. Utilizing a strait-range green phosphor γ -AlON: Mn, Mg for the task of achieving a super-broad hue gamut display. *Indones. J. Electr. Eng. Comput. Sci.* 2022;27(2): 748–753. <http://doi.org/10.11591/ijeecs.v27.i2.pp748-753>
33. Kikkawa S., Hatta N., Takeda T. Preparation of Aluminum Oxynitride by Nitridation of a Precursor Derived from Aluminum–Glycine Gel and the Effects of the Presence of Europium. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008;91(3):924–928. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02213.x>
34. Yin L., Xu X., Hao L., Xie W., Wang Y., Yang L., Yang X. Synthesis and photoluminescence of $\text{Eu}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ co-doped γ -AlON phosphors. *Mater. Lett.* 2009;63(17):1511–1513. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.04.002>
35. Zhang F., Chen S., Chen J.F., Zhang H.L., Li J., Liu X.J., Wang S.W. Characterization and luminescence properties of AlON: Eu^{2+} phosphor for white-emitting-diode illumination. *J. Appl. Phys.* 2012;111(8):083532. <https://doi.org/10.1063/1.4705404>
36. Zhang L., Luo H., Zhou L., Liu Q., Li J., Zhang W. Preparation of γ -aluminum oxynitride phosphor with Eu doping by direct nitridation in ammonia and postannealing. *J. Am. Ceram. Soc.* 2018;101(8):3299–3308. <https://doi.org/10.1111/jace.15494>
37. Akhmadullina N.S., Lysenkov A.S., Ashmarin A.A., Baranchikov A.E., Ishchenko A.V., Yagodin V.V., Shul'gin B.V., Kargin Yu.F. Synthesis and luminescence properties of Eu^{2+} - and Ce^{3+} -doped AlONs. *Ceram. Int.* 2016;42(1):286–293. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.107>
38. Ахмадуллина Н.С., Ищенко А.В., Ягодин В.В., Лысенков А.С., Сиротинкин В.П., Каргин Ю.Ф., Шульгин Б.В. Синтез и люминесцентные свойства оксинитрида алюминия, активированного ионами Tb^{3+} . *Неорган. матер.* 2019;55(12):1298–1304. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19120017> [Akhmadullina N.S., Ishchenko A.V., Yagodin V.V., et al. Synthesis and Luminescence Properties of Tb^{3+} -Doped Aluminum Oxynitride. *Inorg. Mater.* 2019;55(12):1223–1229. <http://dx.doi.org/10.1134/S002016851912001X>] [Original Russian Text: Akhmadullina N.S., Ishchenko A.V., Yagodin V.V., Lysenkov A.S., Sirovinkin V.P., Kargin Yu.F., Shulgin B.V. Synthesis and Luminescence Properties of Tb^{3+} -Doped Aluminum Oxynitride. *Neorganicheskie materialy.* 2019;55(12):1298–1304 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0002337X19120017>]
39. Akhmadullina N.S., Ishchenko A.V., Lysenkov A.V., Shishilov O.N., Kargin Yu.F. Synthesis and luminescence properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ and $\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped AlONs. *J. Alloys Compd.* 2021;887:161410. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161410>
40. Zorenko Y., Zorenko T., Voznyak T., Mandowski A., Xia Q., Batentschuk M., Friedrich J. Luminescence of F^+ and F centers in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ oxide compounds. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2010;15:012060. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/15/1/012060>
41. Trinkler L., Berzina B. Localised transitions in luminescence of AlN ceramics. *Radiat. Meas.* 2014;71:232–236. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.02.016>
42. Weinstein I.A., Vokhmintsev A.S., Spiridonov D.M. Thermoluminescence kinetics of oxygen-related centers in AlN single crystals. *Diam. Relat. Mater.* 2012;25:59–62. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.02.004>
43. Zhang X., Li Z., Zeng Q. First-principles calculation on the electronic structure and optical properties of Eu^{2+} doped γ -AlON phosphor. *Ceram. Int.* 2018;44(2):1461–1466. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.044>
44. French R.H. Electronic band structure of Al_2O_3 , with comparison to AlON and AlN. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990;73(3):477–489. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06541.x>
45. Thomas M.E., Tropf W.J., Gilbert S.L. Vacuum-ultraviolet characterization of sapphire AlON, and spinel near the band gap. *Opt. Eng.* 1993;32(6):1340–1343. <https://doi.org/10.1117/12.135837>
46. Chen C.-F., Yang P., King G., Tegtmeier E.L. Processing of Transparent Polycrystalline AlON: Ce^{3+} Scintillators. *J. Am. Ceram. Soc.* 2016;99(2):424–430. <https://doi.org/10.1111/jace.13986>

47. Hu W.-W., Zhu Q.-Q., Hao L.-Y., Xu X., Agathopoulos S. Luminescence properties and energy transfer in $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors. *J. Luminesc.* 2014;149:155–158. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.01.010>
48. Cavalli E., Boutinaud P., Mahiou R., Bettinelli M., Dorenbos P. Luminescence Dynamics in Tb^{3+} -Doped CaWO_4 and CaMoO_4 Crystals. *Inorg. Chem.* 2010;49(11):4916–4921. <https://doi.org/10.1021/ic902445c>
49. Baklanova Y.V., Maksimova L.G., Denisova T.A., Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G. Synthesis and Luminescence Properties of Tb^{3+} and Dy^{3+} Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$ with Tetragonal Garnet Structure. *Opt. Mater.* 2019;87:122–126. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.041>
50. Han B., Liang H., Huang Y., Tao Y., Su Q. Vacuum Ultraviolet–Visible Spectroscopic Properties of Tb^{3+} in $\text{Li}(\text{Y,Gd})(\text{PO}_3)_4$: Tunable Emission, Quantum Cutting, and Energy Transfer. *J. Phys. Chem. C* 2010;114(14):6770–6777. <https://doi.org/10.1021/jp100755d>
51. Zhang F., Wang S.W., Liu X.J., An L.Q., Yuan X.Y. Upconversion luminescence in Er-doped γ -AlON ceramic phosphors. *J. Appl. Phys.* 2009;105(9):093542. <https://doi.org/10.1063/1.3125516>
52. Zhang F., Chen S., Zhang H.L., Li J., Yang Y., Zhou G.H., Liu X.J., Wang S.W. Upconversion Luminescence of γ -AlON:Er³⁺ Phosphors with Mg²⁺ Co-Doping. *J. Am. Ceram. Soc.* 2012;95(1):27–29. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04916.x>
53. Wang Y., Xie X., Qi J., Wang S., Wei N., Lu Z., Chen X., Lu T. Bifunctional behavior of Er³⁺ ions as the sintering additive and the fluorescent agent in Er³⁺ single doped γ -AlON transparent ceramics. *J. Luminesc.* 2016;175:203–206. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.02.039>
54. Tsabit A.M., Kim M.-D., Yoon D.-H. Effects of various rare-earth additives on the sintering and transmittance of γ -AlON. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020;40(8):3235–3243. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.027>
55. Tsabit A.M., Chung W.J., Lee H., Yoon D.-H. Fabrication and photoluminescence of γ -AlON:Sm and Yb. *J. Am. Ceram. Soc.* 2022;42(4):1348–1353. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.015>
56. Liu R.S., Liu Y.H., Bagkar N.C., Hu S.F., Enhanced luminescence of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphors by codoping with Ce^{3+} , Mn^{2+} , and Dy^{3+} ions. *Appl. Phys. Lett.* 2007;91(6):061119. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2768916>
57. Song X., Fu R., Agathopoulos S., He H., Zhao X., Li R., Luminescence and energy transfer mechanism in $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ phosphors for white LEDs. *J. Electrochem. Soc.* 2010;157(2):J34–J38. <https://doi.org/10.1149/1.3270491>
58. Jian X., Wang H., Lee M.-H., Tian W., Chen G.-Z., Chen W.-Q., Ji W.-W., Xu X., Yin L.-J. Insight the Luminescence Properties of AlON: Eu, Mg Phosphor under VUV Excitation. *Mater.* 2017;10(7):723. <https://doi.org/10.3390/ma10070723>
59. Deng L., Lei J., Shi Y., Lin T., Ren Y., Xie J., Photoluminescence of $\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ co-doped aluminum oxynitride powders. *Mater. Lett.* 2011;65(4):769–771. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.027>
60. Wu Q., Li Y., Wang X., Zhao Z., Wang C., Li H., Mao A., Wang Y. Novel optical characteristics of Eu^{2+} doped and $\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ co-doped LiSi_2N_3 phosphors by gas-pressed sintering. *RSC Adv.* 2014;4(73):39030–39036. <https://doi.org/10.1039/C4RA05502K>
61. Chen L., Du F., Liang Y., Zhu Y., Xiao Y., Peng J. A study on photoluminescence and energy transfer of γ -AlON: $\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ phosphors for application in full-visible-spectrum LED lighting. *Displays.* 2022;71:102147. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2021.102147>
62. Zhang J., Ma C., Wen Z., Du M., Long J., Ma R., Yuan X., Li J., Cao Y. Photoluminescence and energy transfer properties of Eu^{2+} and Tb^{3+} co-doped gamma aluminum oxynitride powders. *Opt. Mater.* 2016;58:290–295. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.048>
63. Xie R.-J., Hirotsaki N., Liu X.-J., Takeda T., Li H.-L. Crystal Structure and Photoluminescence of $\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ Codoped Gamma Aluminum Oxynitride (γ -AlON): A Promising Green Phosphor for White Light-Emitting Diode. *Appl. Phys. Lett.* 2008;92(20):201905. <https://doi.org/10.1063/1.2920190>
64. Kitaura M., Harima A., Xie R.-J., Takeda T., Hirotsaki N., Ohnishi A., Sasaki M. Electron Spin Resonance Study on Local Structure of Manganese Ions Doped in Gamma-Aluminum Oxynitride Phosphors. *J. Light & Vis. Env.* 2012;36(1):6–9. <https://doi.org/10.2150/jlve.36.6>
65. Hao L., Miao X., Li K., Zhong J., Tu B., Yang Z., Wang H. Structural and Luminescent Properties of $\text{Mg}_{0.25-x}\text{Al}_{2.57}\text{O}_{3.79}\text{N}_{0.21}:x\text{Mn}^{2+}$ Green-Emitting Transparent Ceramic Phosphor. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* 2024;39(3):533–540. <https://doi.org/10.1007/s11595-024-2909-3>
66. Zhou X., Chen S., Zhang C., Huang X., Lu K., Qi L., Lu T. $\text{Mn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ co-doped AlON ceramic with ultra-narrowband green emission combining high transparency toward a wide gamut backlight application. *Opt. Lett.* 2024;49(9):2245–2248. <https://doi.org/10.1364/OL.520495>
67. Liu L., Zhang J., Wang X., Hou W., Liu X., Xu M., Yang J., Liang B. Preparation and fluorescence properties of a $\text{Cr}^{3+}:\gamma$ -AlON powder by high temperature solid state reaction. *Mater. Lett.* 2020;258:126811. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126811>
68. Ishchenko A.V., Akhmadullina N.S., Leonidov I.I., Sirotinkin V.P., Skvortsova L.G., Shishilov O.N., Zhidkov I.S., Kukharensko A.I., Kargin Yu.F. Synthesis and spectroscopic properties of aluminum oxynitride doped with 3d-metal ions: The case of γ -AlON:Ti. *J. Alloys Compd.* 2023;934:167792. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167792>
69. Ishchenko A.V., Akhmadullina N.S., Leonidov I.I., Sirotinkin V.P., Skvortsova L.G., Mandrygina D.A., Shishilov O.N., Zhidkov I.S., Kukharensko A.I., Weinstein I.A., Kargin Yu.F. Synthesis, phase composition, electronic and spectroscopic properties of cobalt-doped aluminum oxynitride. *Physica B: Condens. Matter.* 2024;695:416593. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416593>
70. Ищенко А.В., Ахмадуллина Н.С., Пастухов Д.А., Леонидов И.И., Сиротинкин В.П., Лысенков А.С., Шишилов О.Н., Каргин Ю.Ф. Фазовый состав и оптические свойства оксинитрида алюминия, легированного железом. *Неорган. матер.* 2024;60(3):322–330. [Ishchenko A.V., Akhmadullina N.S., Pastukhov D.A., et al. Phase composition and optical properties of Fe-doped aluminum oxynitride. *Inorg. Mater.* 2024;60(3):859–866. <https://doi.org/10.1134/S002016852470119X>] [Original Russian Text: Ishchenko A.V., Akhmadullina N.S., Pastukhov D.A., Leonidov I.I., Sirotinkin V.P., Lysenkov A.S., Shishilov O.N., Kargin Yu.F. Phase composition and optical properties of Fe-doped aluminum oxynitride. *Neorganicheskie materialy.* 2024;60(3):322–330 (in Russ.).]
71. Kubelka P., Munk F. Ein Beitrag zur optik der farbanstriche. *Z. Tech. Phys.* 1931;12:593–601.
72. Du X., Yao S., Jin X., Chen H., Li W., Liang B. Radiation damage and luminescence properties of gamma aluminum oxynitride transparent ceramic. *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2015;48(34):345104. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/34/345104>
73. Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* 1968;3(1):37–46. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8)

74. Xu J., Cherepy N.J., Ueda J., Tanabe S. Red persistent luminescence in rare earth-free AlN:Mn²⁺ phosphor. *Mater. Lett.* 2017;206:175–177. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.07.015>
75. Zorenko Y., Zorenko T., Voznyak T., Nizhankovskiy S., Krivonosov E., Danko A., Puzikov V., Comparative study of the luminescence of Al₂O₃:Ti and Al₂O₃ crystals under VUV synchrotron radiation excitation. *Opt. Mater.* 2013;35(12): 2053–2055. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.10.044>
76. Gaffney E.S. Spectra of tetrahedral Fe²⁺ in MgAl₂O₄. *Phys. Rev. B.* 1973;8:3484–3486. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.3484>
77. Basyrova L., Bukina V., Balabanov S., Belyaev A., Drobotenko V., Dymshits O., Alekseeva I., Tsenter M., Zapalova S., Khubetsov A., Zhilin A., Volokitina A., Vitkin V., Mateos X., Serres J.M., Camy P., Loiko P. Synthesis, structure and spectroscopy of Fe²⁺:MgAl₂O₄ transparent ceramics and glass-ceramics. *J. Lumin.* 2021;236:118090. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118090>
78. Thi Le T.-L., Nguyen L.T., Nguyen H.-H., Van Nghia N., Vuong N.M., Hieu H.N., Van Thang N., Le V.T., Nguyen V.H., Lin P.-C., Yadav A., Madarevic I., Janssens E., Van Bui H., Ngoc L.L.T. Titanium nitride nanodonuts synthesized from natural ilmenite ore as a novel and efficient thermoplasmonic material. *Nanomaterials.* 2021;11(1):76. <https://doi.org/10.3390/nano11010076>
79. Taborda J.A.P., Landázuri H.R., Londoño L.P.V. Correlation Between Optical, Morphological, and Compositional Properties of Aluminum Nitride Thin Films by Pulsed Laser Deposition. *IEEE Sens. J.* 2016;16(2):359–364. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2015.2466467>
80. Prieto P., Kirby R.E. X-ray photoelectron spectroscopy study of the difference between reactively evaporated and direct sputter-deposited TiN films and their oxidation properties. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1995;13(6):2819–2826. <https://doi.org/10.1116/1.579711>

Об авторах

Ахмадуллина Наиля Сайфулловна, к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория физико-химического анализа керамических материалов, ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук» (119991, Россия, Москва, Ленинский пр., д. 49). E-mail: nakhmadullina@mail.ru. Scopus Author ID 26432528700, ResearcherID M-7540-2018, SPIN-код РИНЦ 4892-2471, <https://orcid.org/0000-0002-5662-1223>

Ищенко Алексей Владимирович, к.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник, кафедра экспериментальной физики, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (620062, Россия, Екатеринбург, пр. Мира, д. 19). E-mail: a-v-i@mail.ru. Scopus Author ID 57195266830, SPIN-код РИНЦ 3652-5774, <https://orcid.org/0000-0002-9883-6652>

About the Authors

Nailya S. Akhmadullina, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Laboratory of Physical and Chemical Analysis of the Ceramic Materials, A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of the Russian Academy of Sciences (49, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: nakhmadullina@mail.ru. Scopus Author ID 26432528700, ResearcherID M-7540-2018, RSCI SPIN-code 4892-2471, <https://orcid.org/0000-0002-5662-1223>

Alexey V. Ishchenko, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Senior Researcher, Department of Experimental Physics, Ural Federal University (19, Mira pr., Yekaterinburg, 620062, Russia). E-mail: a-v-i@mail.ru. Scopus Author ID 57195266830, RSCI SPIN-code 3652-5774, <https://orcid.org/0000-0002-9883-6652>

УДК 546.03, 54.057

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-344-356>

EDN PPMBCK



RESEARCH ARTICLE

Cr-substituted M-type hexaferrite solid solutions with high level of substitution

Alena R. Zykova¹, Andrey I. Kovalev¹✉, Darya P. Sherstyuk¹, Vladimir E. Zhivulin¹,
Sergey V. Taskaev², Denis A. Vinnik^{1,3,4}

¹Laboratory of Single Crystal Growth, South Ural State University National Research University, Chelyabinsk, 454080 Russia

²Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454001 Russia

³Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Dolgoprudny, 141700 Russia

⁴St. Petersburg State University, St. Petersburg, Peterhof, 198504 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: kovalev-andrey-i@mail.ru

Abstract

Objectives. This study aims to synthesize strontium hexaferrites having a high level of chromium substitution ($\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$, $x = 0-6$) and investigate their structural, morphological, and magnetic properties.

Methods. The synthesis was carried out using the solid-phase reaction method at a temperature of 1400°C. The impact of chromium substitution for iron on the phase, structure, morphology, and magnetic characteristics was studied using powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy, and vibrating-sample magnetometry.

Results. XRD analysis confirmed the development of single-phase samples having a hexagonal space group $P6_3/mmc$. An increase in Cr concentration leads to a decrease in unit cell parameters, due to the smaller ionic radius of Cr^{3+} . The surface morphology of the samples consists of bulk crystallites a few microns in length. Substitution with Cr results in decreased saturation and remanent magnetization.

Conclusions. Pure samples of Cr-substituted strontium hexaferrite were synthesized. The linear dependence of the investigated structural parameters on the Cr concentration confirms the Cr substitution into the hexaferrite solid solution by Vegard's law. In addition to structural parameters, magnetic characteristics were obtained for hexaferrite solid solutions. Saturation and remanent magnetization dependencies were shown to significantly decrease with Cr concentration, while coercive force varies in a complex dependence on Cr concentration. The sample with $x = 1$ has the highest product of coercive force and saturation magnetization, indicating its suitability for permanent magnet application.

Keywords

strontium hexaferrites, structure, XRD, SEM, DSC, vibrating-sample magnetometry

Submitted: 18.11.2024

Revised: 24.01.2025

Accepted: 23.05.2025

For citation

Zykova A.R., Kovalev A.I., Sherstyuk D.P., Zhivulin V.E., Taskaev S.V., Vinnik D.A. Cr-substituted M-type hexaferrite solid solutions with high level of substitution. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(4):344–356. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-344-356>

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Твердые растворы гексаферритов М-типа с высокой степенью замещения Cr

А.Р. Зыкова¹, А.И. Ковалев¹✉, Д.П. Шерстюк¹, В.Е. Живулин¹, С.В. Таскаев², Д.А. Винник^{1,3,4}

¹ Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, 454080 Россия

² Челябинский государственный университет, Челябинск, 454001 Россия

³ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, 141700 Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Петергоф, 198504 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: kovalev-andrey-i@mail.ru

Аннотация

Цели. Работа нацелена на синтез стронциевых гексаферритов с высокой степенью замещения железа хромом и исследование их структурных, термических, морфологических и магнитных свойств.

Методы. Синтез образцов проводился по твердофазному методу при температуре 1400°C. Влияние замещения железа хромом на фазовый состав, структуру, морфологию и магнитные характеристики синтезированных гексаферритов исследовано методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и вибрационной магнитометрии.

Результаты. Анализ методом рентгеновской дифракции показал, что полученные образцы однофазные и соответствуют гексагональной структуре с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$. С ростом концентрации хрома размеры элементарной ячейки уменьшаются, что происходит из-за меньшего ионного радиуса иона Cr^{3+} . Морфология поверхности образцов показывает присутствие крупных частиц, размером в несколько микрон. Замещение железа хромом приводит к снижению остаточной намагниченности и намагниченности насыщения.

Выводы. Однофазные образцы Cr-замещенных стронциевых гексаферритов получены твердофазным методом. Структурные параметры образцов линейно зависят от концентрации Cr, что подтверждает замещение хромом в твердых растворах гексаферритов из-за соблюдения правила Вегарда. В дополнение к структурным параметрам, изучены магнитные характеристики твердых растворов. Для остаточной намагниченности и намагниченности насыщения наблюдается значительное снижение с ростом концентрации Cr. Коэрцитивная сила носит сложный характер зависимости от концентрации Cr. Образец со степенью замещения $x = 1$ обладает наибольшим произведением намагниченности насыщения и коэрцитивной силы, что подчеркивает его применимость в качестве постоянного магнита.

Ключевые слова

гексаферриты стронция, структура, рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, вибрационная магнитометрия

Поступила: 18.11.2024

Доработана: 24.01.2025

Принята в печать: 23.05.2025

Для цитирования

Zykova A.R., Kovalev A.I., Sherstyuk D.P., Zhivulin V.E., Taskaev S.V., Vinnik D.A. Cr-substituted M-type hexaferrite solid solutions with high level of substitution. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(4):344–356. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-344-356>

INTRODUCTION

Ferrites are an important class of materials, playing a significant role in magnetic applications and high frequency electronics [1–5]. Among them, a subclass of M-type hexagonal ferrites has attracted the research attention due to their unique properties: a Curie temperature of about 450°C, a high corrosion resistance, low production costs, a magnetocrystalline anisotropy of 17.5 kOe, and low dielectric loss [6–9]. Barium

hexaferrite ($BaFe_{12}O_{19}$) was the first investigated M-type hexaferrite. This material was used in permanent magnet manufacturing along with strontium hexaferrite ($SrFe_{12}O_{19}$), which is more easily manufacturable, as well as offering higher coercivity (H_c) and remanence magnetization (M_r), which are important permanent magnet characteristics [10].

Barium and strontium hexaferrites are still used for permanent magnet manufacturing, however,

due to the interest in the M-type hexagonal ferrites structure, proposed hexaferrite applications include photocatalysis [11, 12] and electromagnetic interference shielding [13–15]. Many different hexaferrite solid solutions have been synthesized and investigated using various methods. Mono- or polysubstituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ with Sr [16], Al [17], Ca [18], Ti [19], Mn [20], Ni [21], Gd [22], Cr [23], etc. atoms have been reported, as well as high entropy solid solutions [24–26].

In the scientific literature on hexaferrite, relatively few works have focused on partially Cr^{3+} substituted barium hexaferrite [27–32]. From analyzing these sources, it can be seen that Cr^{3+} substituted barium hexaferrite was earlier synthesized by sol-gel [27–31] and solid-state [32] methods. In the works [27–29], the level of Cr^{3+} substitution (x) varies from 0.25 to 1, while the synthesis temperature lies in the range from 850 to 1000°C. However, the obtained samples were subject to impurity constraints, consisting not only in the target $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ phase, but also in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [27] and Cr_2O_3 [28, 29]. In work [28], the authors were able to obtain single-phase samples of $\text{BaCr}_x\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ with $x(\text{Cr}) = 0.1\text{--}0.8$. An increase in Cr concentration was shown to lead to lower saturation magnetization and higher coercive force values. Single-phase samples were also obtained in [31], where $x(\text{Cr}) = 0, 0.5, 1.0, 2.0$. The synthesis of pure barium hexaferrite with $x(\text{Cr}) = 2$ by the solid-state method was reported in the work [32]; the synthesis process was carried out for 3 h at a temperature of 1300°C.

Concluding the literature review, it becomes clear that the synthesis of single-phase of partially Cr-substituted barium hexaferrite remains problematic. Meanwhile, strontium hexaferrite has not been investigated in terms of Cr substitution. At the same time, an interest in Cr-substituted hexaferrites could be identified in the analyzed publications.

The present study set out to obtain single-phase samples of M-type Sr hexaferrites $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ with x from 0 to 6 and investigate their magnetic, structural, and morphological properties.

MATERIALS AND METHODS

Sample preparation

The samples were prepared using solid-state synthesis. Iron oxide (Fe_2O_3), chromium oxide (Cr_2O_3), and strontium carbonate (SrCO_3) were used as initial components for synthesis. All of the components were reagent-grade (*Reahim*, Russia). They were weighed at a given stoichiometric ratio and ground in an agate mortar (*Rushim*, Russia). Table 1 shows the chemical formula of the samples as well as the mass content of the initial components.

Table 1. Compositions of the initial mixture

No.	Chemical formula	Mass ratio of the initial components, g		
		SrCO_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3
1	$\text{SrFe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$	1.3374	8.3183	0.3442
2	$\text{SrFe}_{11}\text{Cr}_1\text{O}_{19}$	1.3398	7.9706	0.6897
3	$\text{SrFe}_{10.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_{19}$	1.3421	7.6216	1.0363
4	$\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$	1.3445	7.2714	1.3842
5	$\text{SrFe}_{9.5}\text{Cr}_{2.5}\text{O}_{19}$	1.3468	6.9199	1.7332
6	$\text{SrFe}_9\text{Cr}_3\text{O}_{19}$	1.3492	6.5673	2.0836
7	$\text{SrFe}_{8.5}\text{Cr}_{3.5}\text{O}_{19}$	1.3516	6.2133	2.4351
8	$\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$	1.3539	5.8582	2.7879
9	$\text{SrFe}_{7.5}\text{Cr}_{4.5}\text{O}_{19}$	1.3563	5.5017	3.1419
10	$\text{SrFe}_7\text{Cr}_5\text{O}_{19}$	1.3587	5.1441	3.4972
11	$\text{SrFe}_{6.5}\text{Cr}_{5.5}\text{O}_{19}$	1.3612	4.7851	3.8537
12	$\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$	1.3636	4.4249	4.2116

After grinding, the mixture was pressed into tablets with a diameter of 8 mm and a height of 5 mm using a hydraulic laboratory press FFMP-15T (*KARALTAY*, Russia) and a metal mold with a force of 5 t/cm².

The samples were placed on a platinum substrate and sintered in a self-made tube furnace with silicon carbide heaters. Solid-state synthesis lasted for 5 h at 1400°C.

Phase, structural, microstructural, and elemental analysis

The samples obtained through chemical reaction were studied via powder X-ray diffraction (XRD) analysis (Ultima IV powder diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation, *Rigaku*, Japan), scanning electron microscopy (SEM), and elemental microanalysis.

The phase content and cell parameters were studied at 25°C. The unit cell parameters were calculated by the Rietveld method using the PDXL software (*Rigaku*, Japan) application. The chemical composition and microstructure images were examined using the scanning electron microscope JEOL JSM-7001F (*JEOL*, Japan) with an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer Oxford INCA X-max 80 (United Kingdom).

Histograms of the distribution of grain sizes were created by using ImageJ (*National Institutes of Health, USA*) and Origin (*OriginLab Corporation, USA*) software.

Magnetic analysis methods

In order to determine the magnetic parameters, a Quantum Design PPMS[®] VersaLab vibrating-sample magnetometer (USA) with a magnetic field strength up to 30 kOe at temperatures from 50 to 300 K was used.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD analysis

The phase composition and unit cell parameters of the samples were determined through powder X-ray diffraction. Figure 1 shows the XRD patterns of single-phase samples. The red strips represent the data for unsubstituted strontium hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [33]. Figure 1 shows that the reflections in the XRD patterns of the samples correspond to pure $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from the ICDD[®] database¹ with the hexagonal space group $P6_3/mmc$. On the presented magnified capture of XRD patterns (Fig. 2), it can be clearly observed that the peak positions are shifting to the higher 2θ angle with the introduction of Cr into the hexaferrite.

Unit cell parameters for each obtained solid solution were obtained by indexing the XRD patterns (Table 2).

When Fe in strontium hexaferrite is substituted with Cr, the values of unit cell parameters monotonically decreasing with x (Fig. 3). Since the ionic radius

Table 2. Unit cell parameters of the obtained solid solutions

Sample composition	Cell sizes		c/a	Cell volume V , \AA^3
	a , \AA	c , \AA		
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [34]	5.8840	23.0500	3.9174	690.403
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	5.881(2)	23.049(9)	3.9192	690.43(5)
$\text{SrFe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$	5.875(3)	23.015(1)	3.9174	687.8867(1)
$\text{SrFe}_{11}\text{Cr}_1\text{O}_{19}$	5.874(3)	23.007(1)	3.9167	687.441(6)
$\text{SrFe}_{10.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_{19}$	5.870(4)	22.983(5)	3.9153	685.746(2)
$\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$	5.868(1)	22.968(1)	3.9141	684.897(2)
$\text{SrFe}_{9.5}\text{Cr}_{2.5}\text{O}_{19}$	5.864(4)	22.944(2)	3.9126	683.281(1)
$\text{SrFe}_9\text{Cr}_3\text{O}_{19}$	5.858(2)	22.930(3)	3.9143	681.519(4)
$\text{SrFe}_{8.5}\text{Cr}_{3.5}\text{O}_{19}$	5.858(8)	22.919(6)	3.9124	681.102(2)
$\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$	5.857(6)	22.875(3)	3.9055	679.748(1)
$\text{SrFe}_{7.5}\text{Cr}_{4.5}\text{O}_{19}$	5.853(1)	22.843(6)	3.9028	677.627(1)
$\text{SrFe}_7\text{Cr}_5\text{O}_{19}$	5.852(2)	22.828(3)	3.9009	677.075(1)
$\text{SrFe}_{6.5}\text{Cr}_{5.5}\text{O}_{19}$	5.847(1)	22.794(2)	3.8984	674.858(2)
$\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$	5.845(8)	22.776(3)	3.8966	673.849(7)

of Cr^{3+} (0.615 \AA , CN = 6) is smaller than that of Fe^{3+} (0.645 \AA , CN = 6)², the unit cell and its parameters decrease with x .

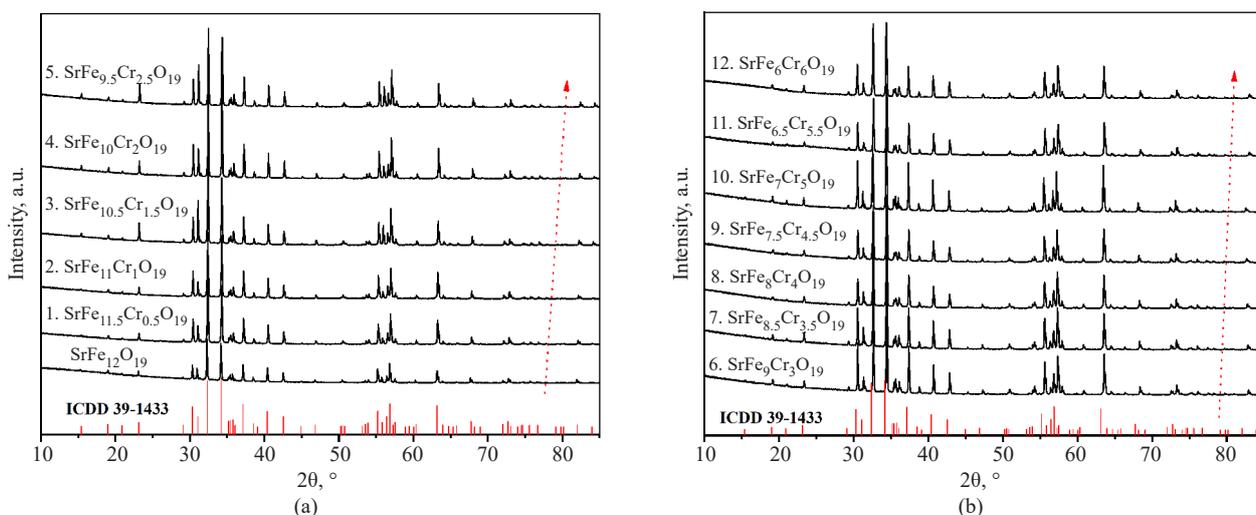


Fig. 1. XRD patterns of $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ system: (a) $x = 0-2.5$; (b) $x = 3-6$

¹ The International Centre for Diffraction Data (ICDD[®]). <https://www.icdd.com/>. Accessed July 15, 2024.

² Imperial College London, Radii for All Species. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php>. Accessed July 15, 2024.

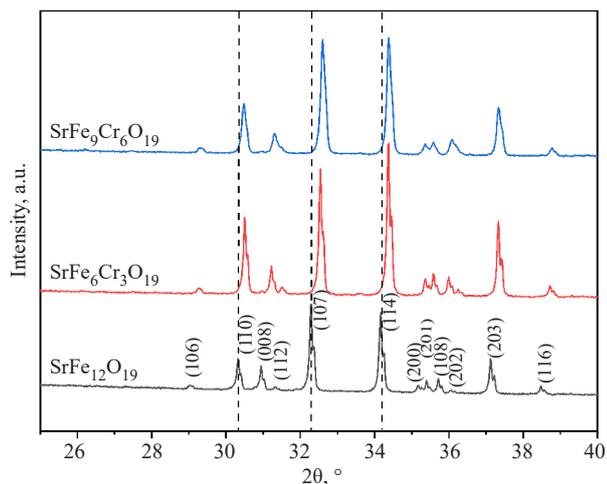


Fig. 2. XRD patterns of $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ system ($x = 0, 3, 6$) magnified image

The linear dependence indicates Vegard's law, which confirms the formation of the substitutional solid solutions.

Surface morphology and elemental composition

The surface morphology of the samples is represented by a multitude of differently oriented crystallites merged together, some of them showing hexagonal morphology. Figures 4a–4l show SEM images of each sample.

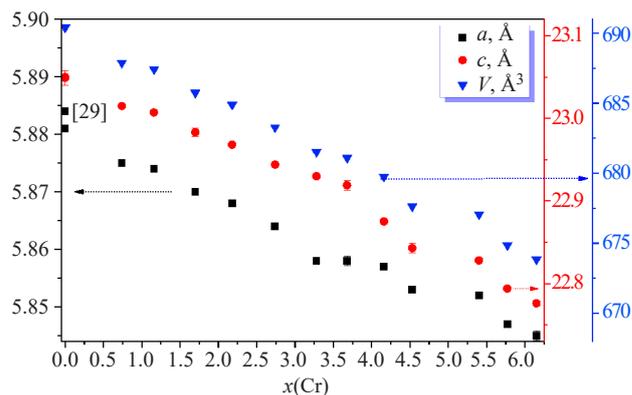


Fig. 3. Dependence of the unit cell parameters a , c , and V on x in $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$

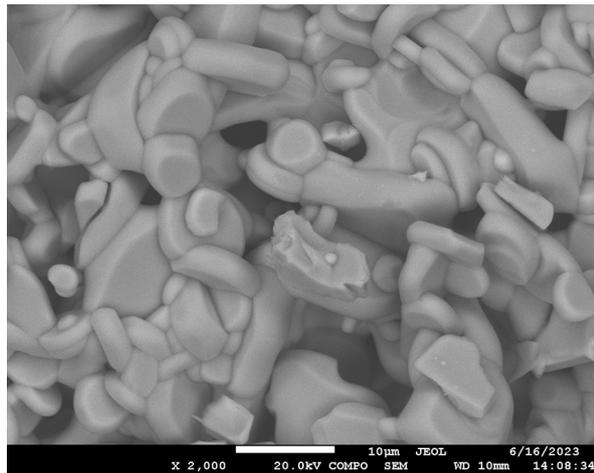
From the particle size distribution shown in the histograms, it is evident that particle size is not strongly dependent on the degree of Cr substitution. However, among all the samples, the sample with $x = 6$ stands out; at this rate of substitution, a maximum of $9.4 \mu\text{m}$ is observed. Results of elemental analysis are presented at Table 3.

Magnetic properties

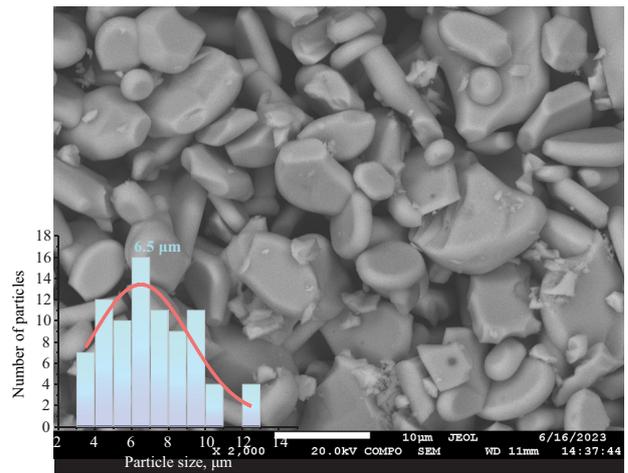
Hysteresis loops for $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-6$) solid solutions are shown in Figs. 5 and 6. By visually analyzing the hysteresis loops, we can conclude that Cr concentration (x) increases the coercive force (H_c), while residual magnetization (M_r) and saturation magnetization (M_s) both decrease.

Table 3. Elemental composition of the samples

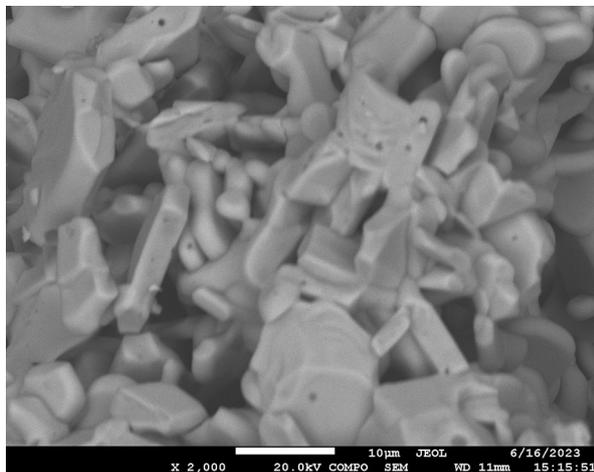
No.	Theoretical chemical formula	Elemental composition of the obtained samples, At. %			Resulting chemical formula
		Sr	Fe	Cr	
1	$\text{SrFe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$	1.00	11.26	0.74	$\text{SrFe}_{11.26}\text{Cr}_{0.74}\text{O}_{19}$
2	$\text{SrFe}_{11}\text{Cr}_1\text{O}_{19}$	1.00	10.84	1.16	$\text{SrFe}_{10.84}\text{Cr}_{1.16}\text{O}_{19}$
3	$\text{SrFe}_{10.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_{19}$	1.00	10.30	1.70	$\text{SrFe}_{10.30}\text{Cr}_{1.70}\text{O}_{19}$
4	$\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$	1.00	9.82	2.18	$\text{SrFe}_{9.82}\text{Cr}_{2.18}\text{O}_{19}$
5	$\text{SrFe}_{9.5}\text{Cr}_{2.5}\text{O}_{19}$	1.00	9.26	2.74	$\text{SrFe}_{9.26}\text{Cr}_{2.74}\text{O}_{19}$
6	$\text{SrFe}_9\text{Cr}_3\text{O}_{19}$	1.00	8.72	3.28	$\text{SrFe}_{8.72}\text{Cr}_{3.28}\text{O}_{19}$
7	$\text{SrFe}_{8.5}\text{Cr}_{3.5}\text{O}_{19}$	1.00	8.32	3.68	$\text{SrFe}_{8.32}\text{Cr}_{3.68}\text{O}_{19}$
8	$\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19}$	1.00	7.84	4.16	$\text{SrFe}_{7.84}\text{Cr}_{4.16}\text{O}_{19}$
9	$\text{SrFe}_{7.5}\text{Cr}_{4.5}\text{O}_{19}$	1.00	7.47	4.53	$\text{SrFe}_{7.47}\text{Cr}_{4.53}\text{O}_{19}$
10	$\text{SrFe}_7\text{Cr}_5\text{O}_{19}$	1.00	6.60	5.40	$\text{SrFe}_{6.60}\text{Cr}_{5.40}\text{O}_{19}$
11	$\text{SrFe}_{6.5}\text{Cr}_{5.5}\text{O}_{19}$	1.00	6.23	5.77	$\text{SrFe}_{6.23}\text{Cr}_{5.77}\text{O}_{19}$
12	$\text{SrFe}_6\text{Cr}_6\text{O}_{19}$	1.00	5.85	6.15	$\text{SrFe}_{5.85}\text{Cr}_{6.15}\text{O}_{19}$



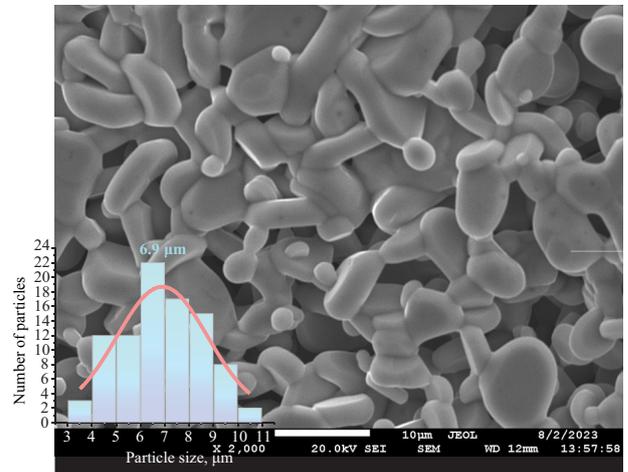
(a)



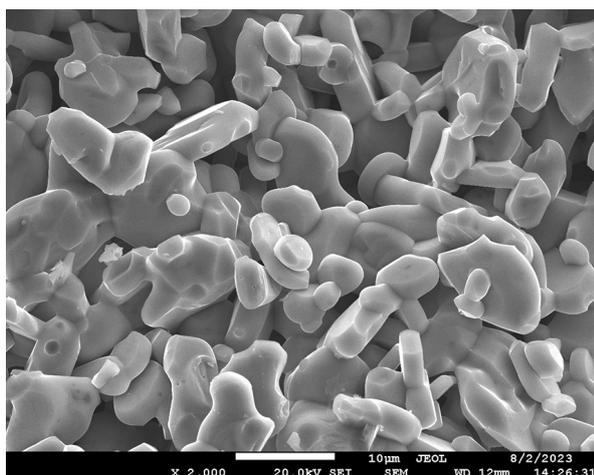
(b)



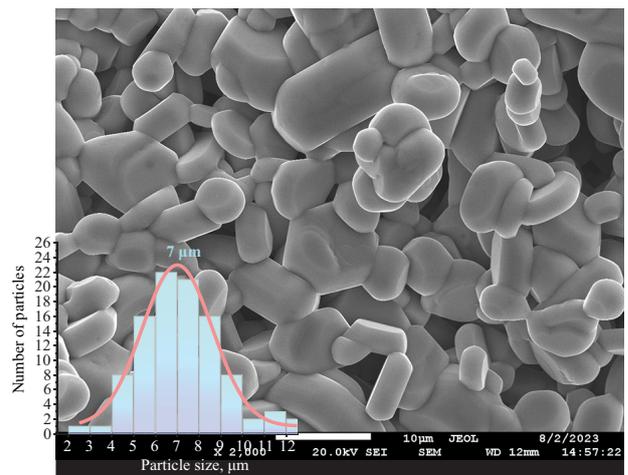
(c)



(d)

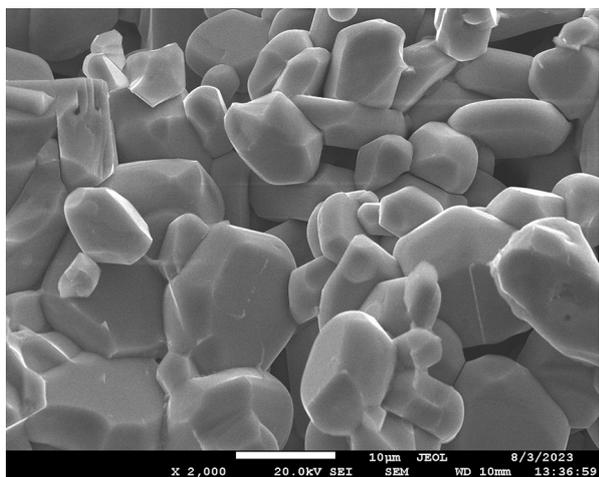


(e)

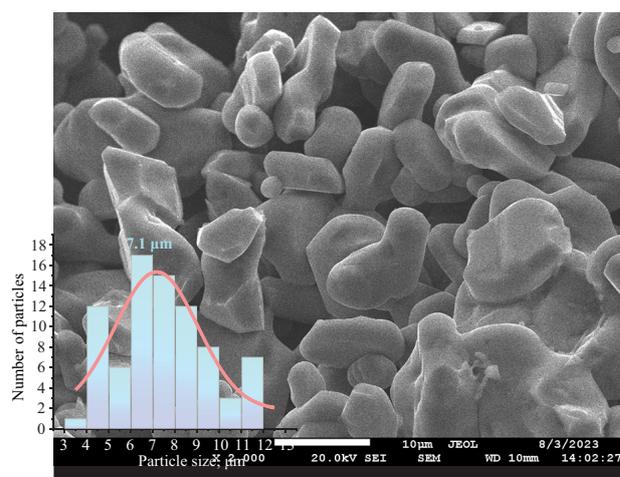


(f)

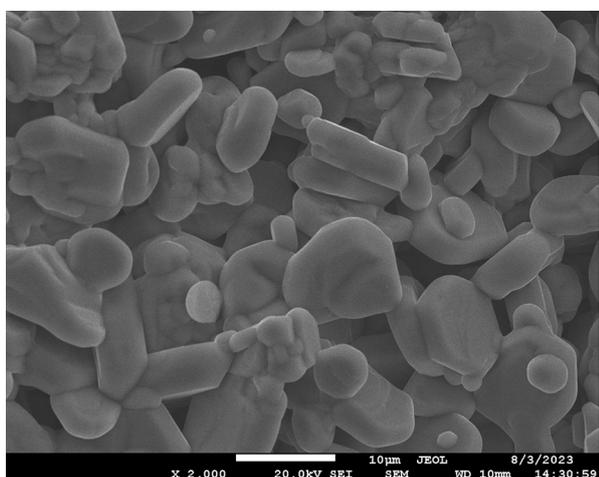
Fig. 4. SEM images of $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ ceramic samples. $x =$ (a) 0.5; (b) 1.0; (c) 1.5; (d) 2.0; (e) 2.5; (f) 3.0



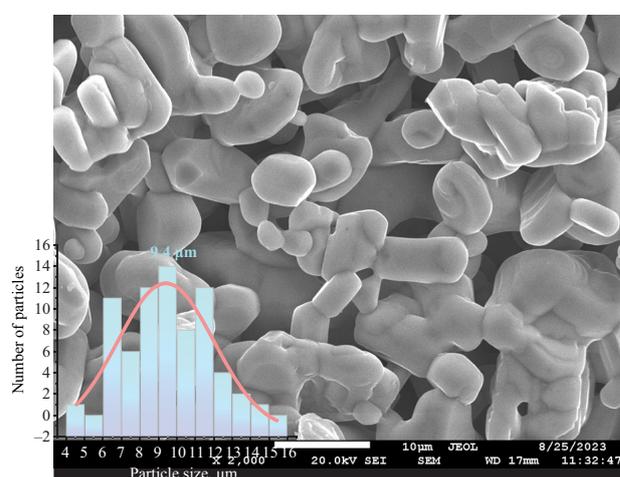
(g)



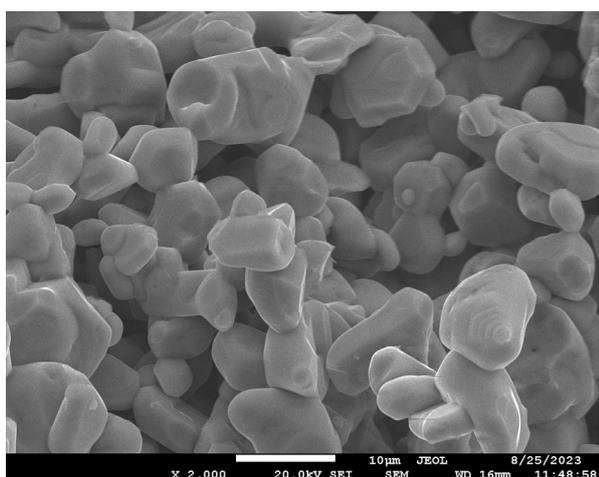
(h)



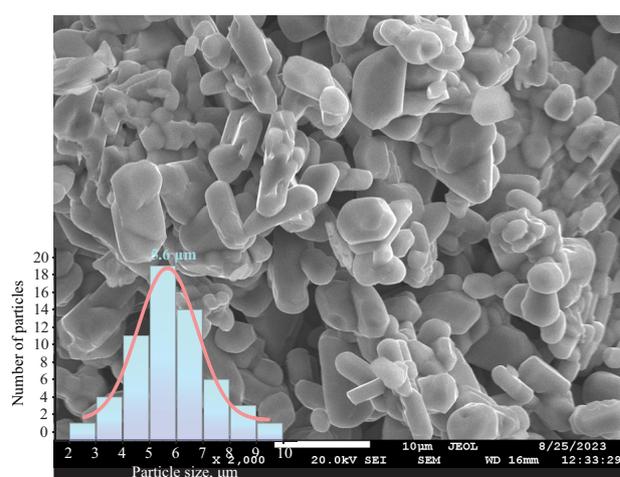
(i)



(j)



(k)



(l)

Fig. 4. SEM images of $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ ceramic samples. $x =$ (g) 3.5; (h) 4.0; (i) 4.5; (j) 5.0; (k) 5.5; (l) 6.0

While this correlates with the data given in [28], the coercive force values for $\text{BaFe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{11.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{19}$ are not similar at the same level of substitution; this dissimilarity may be attributed to the coercive force being influenced by the nature of the bivalent ion. Since applying 30 kOe to the samples did not cause saturation or the magnetization value to keep increasing, the law to approach saturation was applied. According to the Stoner–Wohlfarth model, M_s can be determined by plotting magnetization (M) against $1/H^2$ (Eq. 1) and then extrapolating the linear plot to a zero value of $1/H^2$ (Fig. 7).

The effective magnetic anisotropy constant (K_{eff}) can also be determined from this graph by calculating the slope value to determine parameter B (Eq. 2). From this parameter, the value of the magnetic anisotropy field (H_a) can be derived (Eq. 3).

$$M = M_s \cdot \left(1 - \frac{B}{H^2}\right), \quad (1)$$

$$K_{\text{eff}} = M_s \cdot \sqrt{\frac{15B}{4}}, \quad (2)$$

$$H_a = 2 \cdot \frac{K_{\text{eff}}}{M_s}. \quad (3)$$

The values of M_r and H_c are determined from hysteresis loops (Figs. 5 and 6). The values of M_s are presented in Table 4; K_{eff} and H_a values are presented in Table 5. With a temperature decrease, H_c decreases but M_s and M_r increase. M_s and M_r linearly depend on the Cr concentration (Figs. 9 and 10). H_c does not fit perfectly to the linear dependence, but demonstrates a more complicated fit. This could be caused by the complex Cr^{3+} ion substitution for Fe^{3+} ions in different Wyckoff positions.

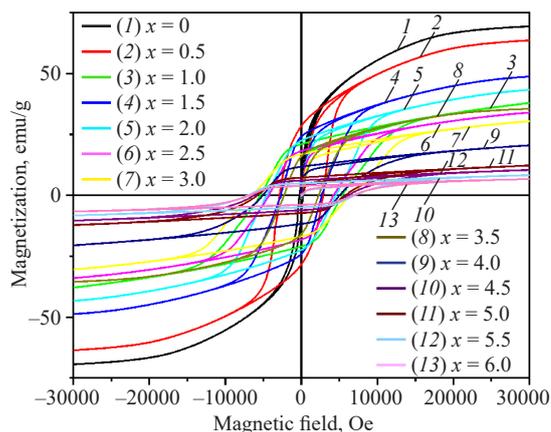


Fig. 5. Hysteresis loops of $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.5\text{--}6.0$) for solid solutions at 300 K

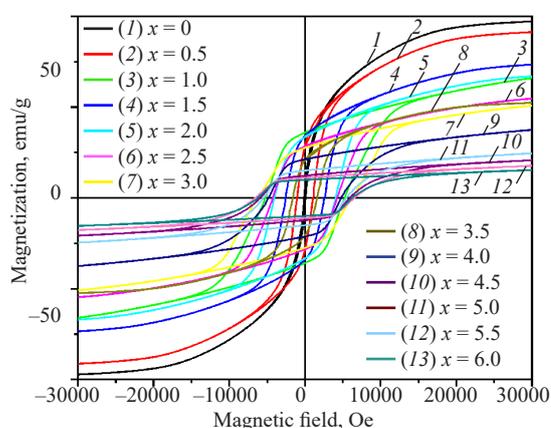


Fig. 6. Hysteresis loops of $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.5\text{--}6.0$) solid solutions at 50 K

Table 4. Magnetic parameters of $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0\text{--}6$) solid solutions

x (Cr)	300 K			50 K		
	M_s , emu/g	M_r , emu/g	H_c , Oe	M_s , emu/g	M_r , emu/g	H_c , Oe
0	67.90	21.03	610	99.76	5.95	95
0.5	66.14	28.49	2868	94.19	28.69	1105
1.0	41.04	21.02	5414	71.25	35.90	5245
1.5	51.93	24.09	2683	77.30	34.00	2553
2.0	46.48	22.44	4514	71.41	33.36	4050
2.5	36.58	18.19	4204	58.61	28.33	4247
3.0	32.79	16.85	6491	54.68	27.47	6216
3.5	37.27	15.97	2282	54.32	20.66	1596
4.0	22.18	11.74	5061	40.46	21.22	4804
4.5	11.33	6.09	6201	22.44	12.23	5935
5.0	13.34	7.26	5771	26.59	15.05	5537
5.5	9.12	4.91	7037	19.20	11.12	6575
6.0	7.37	3.89	6800	16.73	9.93	6278

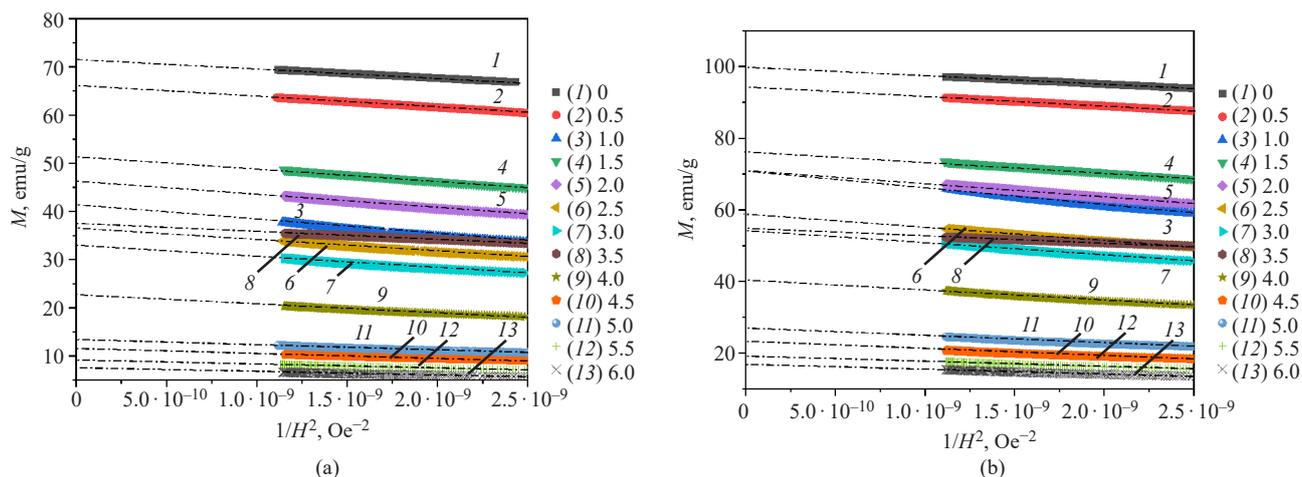


Fig. 7. Dependencies of magnetization on the magnetic field for (a) 300 K; (b) 50 K

An analysis of field cooling (FC) magnetization curves (Fig. 8) reveals a mostly linear growth of magnetization with cooling. However, the sample with $x = 0.5$ shows a nonlinear dependence with a peak. This could be related to the redistribution of the resulting magnetic moment due to complex Cr^{3+} ion substitution.

Table 5. Parameters of magnetic anisotropy $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-6$), solid solutions

x (Cr)	300 K		50 K	
	$K_{\text{eff}} \cdot 10^{-6}$ emu/g·Oe	H_a , Oe	$K_{\text{eff}} \cdot 10^{-6}$ emu/g·Oe	H_a , Oe
0	0.70	20756	0.94	18773
0.5	0.75	22742	0.96	20465
1.0	0.69	33399	1.17	32900
1.5	0.74	28618	1.00	25908
2.0	0.71	30736	1.03	28783
2.5	0.59	31991	0.90	30756
3.0	0.53	32504	0.88	32028
3.5	0.47	25024	0.60	22055
4.0	0.37	33543	0.67	33051
4.5	0.20	34696	0.38	33550
5.0	0.23	34999	0.44	33395
5.5	0.17	36561	0.33	33964
6.0	0.14	37108	0.29	34377

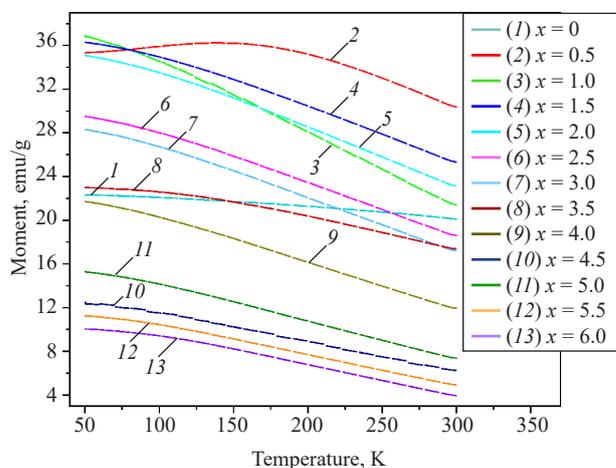


Fig. 8. Field cooling at 500 Oe magnetization curves of $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-6$), solid solutions

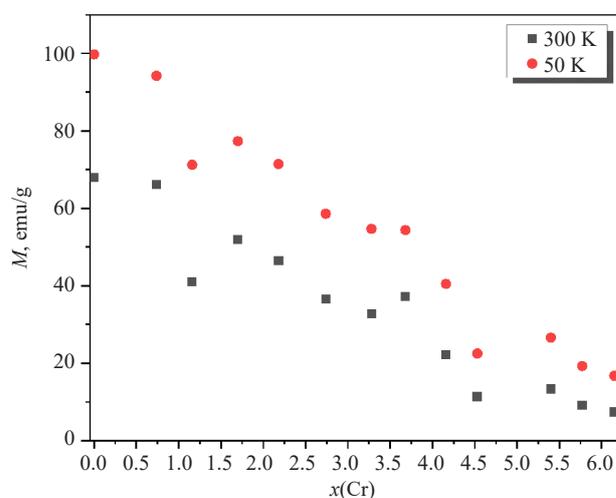


Fig. 9. Dependence of saturation magnetization (M_s) on Cr content at 50 and 300 K

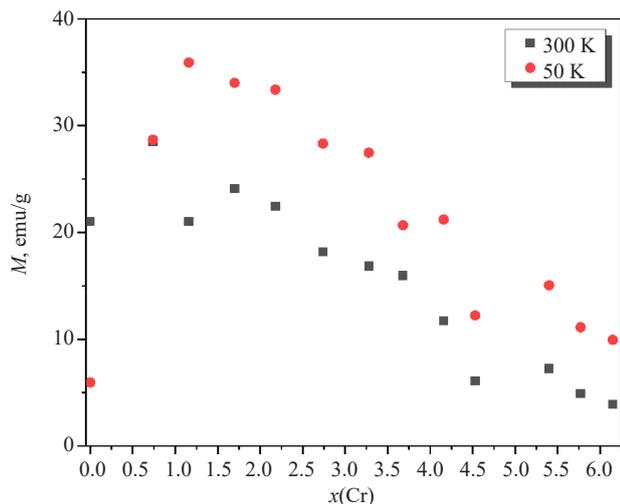


Fig. 10. Dependence of remanent magnetization (M_r) on Cr content at 50 and 300 K

The replacement of Fe by Cr in hexaferrite strontium leads to complex changes in the magnetic structure, which ultimately reduces the saturation magnetization of the material. This change can be explained in terms of the replacement of Fe^{3+} ($5 \mu\text{B}$) ions by less magnetic Cr^{3+} ($3 \mu\text{B}$) ions in octahedral and tetrahedral positions, which results in a decrease in the total magnetic moment per unit volume of material to weaken exchange interactions.

CONCLUSIONS

$\text{SrFe}_{(12-x)}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ solid solutions with x up to 6 were synthesized using the ceramic method. Average crystallite sizes varied from 5.6 to 9.4 μm . The purity of the samples was verified using XRD analysis: all obtained samples consists only of crystal

structure, which is isomorphic to magnetoplumbite. The linear dependence of the investigated structural parameters a , c , and V on the Cr concentration confirms the incorporation of Cr into the hexaferrite solid solution according to Vegard's law. In addition to structural parameters, magnetic characteristics were obtained for hexaferrite solid solutions. A trend for M_s and M_r dependencies to significantly decrease with Cr concentration is observed. Coercive force shows a complex dependence on Cr concentration. The sample with $x = 1$ has the highest product of M_s and H_c , indicating its high magnetic potential and suitability for use in the manufacture of permanent magnets. Samples with high Cr substitution ($x = 5.5, 6.0$) possess the highest H_c values, which is a favorable parameter for high-frequency applications; however, additional investigation on other parameters is needed. Cr substituted ferrites can be utilized at high-frequency electronic or sensor production.

Acknowledgments

The study was supported by the Russian Science Foundation (project No. 24-29-20187, <http://rscf.ru/project/24-29-20187>).

Authors' contributions

A.R. Zykova—conceptualization, formal analysis, funding acquisition, investigation, methodology, supervision.

A.I. Kovalev—formal analysis, investigation.

D.P. Sherstyuk—formal analysis, investigation.

V.E. Zhivulin—methodology, resources.

S.V. Taskaev—formal analysis, investigation.

D.A. Vinnik—conceptualization, methodology, project administration, resources, supervision.

The authors declare no conflict of interest.

REFERENCES

- Khudaysh L., Ahmed I.A., Ejaz S.R., Khan S.A., Haleem Y.A., Ibrahim M.M., Ali M., Farid H.M.T, El-Bahy Z.M. Analysis of cerium substitution in Co–Sr based spinel ferrites for high frequency application. *J. Rare Earths*. 2023;42(9):1755–1763. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.10.013>
- He D., Xu Z., Wang K., Wu P., Cui J., Qiao L., Wang T. The regulation of high-frequency magnetic properties of NiZnCo ferrite for miniaturized antenna application. *J. Magn. Magn. Mater.* 2023;588(15):171449. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171449>
- El Yaagoubi M., Schrödl M., Schwegler D., Münster B. Development of hard ferrite filled thermoplastic elastomers for the production of permanent magnets. *Sensors Actuators A Phys.* 2022;333(1):113224. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113224>
- Waki T., Nakai S., Tabata Y., Nakamura H. Role of oxygen potential in dopant solubility in ferrite magnets: Enhanced Zn solubility and magnetization in La–Zn co-substituted magnetoplumbite-type strontium ferrite. *Mater. Res. Bull.* 2023;168:112470. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112470>
- Icin K., Akyol S., Alptekin F., Yıldız A., Sünbül S.E., Ergin İ., Öztürk S. A comparative study of the correlation among the phase formation, crystal stability and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ ($\text{M}=\text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} and Mn^{3+} , $x = 0-0.5$) ferrite permanent magnets. *J. Solid State Chem.* 2023;324:124126. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124126>

6. Hashim M., Salih S.J., Ismail M.M., Ahmed A., Meena S.S., Gaikwad A.A., Jotania R.B., Kumar S., Ravinder D., Kumar R., Imran A., Batoo K.M., Shirsath S.E. Effect of lightly substituted samarium ions on the structural, optical, magnetic and dielectric properties of the sonochemically synthesized M-type Sr-hexaferrite nanoparticles. *Phys. B: Condens. Matter.* 2024;681:415840. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.415840>
7. Rambabu C., Aruna B., Shanmukhi P.S.V., Gnana Kiran M., Murali N., Mammo T. Wegayehu, Parajuli D., Choppara P., Himakar P., Lakshmi Narayana P.V. Effect of $\text{La}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ and $\text{La}^3/\text{Ni}^{2+}$ substitution on the synthesis, magnetic and dielectric properties of M-type $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ (M = Cu and Ni) hexaferrite. *Inorg. Chem. Commun.* 2024;159:111753.
8. Gorbachev E.A., Lebedev V.A., Kozlyakova E.S., Alyabyeva L.N., Ahmed A., Cervellino A., Trusov L.A. Tuning the microstructure, magnetostatic and magnetodynamic properties of highly Al-substituted M-type Sr/Ca hexaferrites prepared by citrate-nitrate auto-combustion method. *Ceram. Int.* 2023;49(16): 26411–26419. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.177>
9. Yao Y., Hreka I.A., Tishkevich D.I., Zubar T.I., Turchenko V.A., Lu S., Silibin M.V., Migas D.B., Sayyed M.I., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V. Correlation of the chemical composition, phase content, structural characteristics and magnetic properties of the Bi-substituted M-type hexaferrites. *Ceram. Int.* 2023;49(22): 37009–37016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.033>
10. Pullar R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Prog. Mater. Sci.* 2012;57(7):1191–1334. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>
11. Chandel M., Ghosh B.K., Moitra D., Ghosh N.N. Barium Hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) Nanoparticles as Highly Active and Magnetically Recoverable Catalyst for Selective Epoxidation of Styrene to Styrene Oxide. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018;18(5):3478–3483. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14625>
12. Khaliq N., Bibi I., Majid F., Sultan M., Amami M., Iqbal M. Zn and Mn doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Mn}_y\text{O}_{19}$ as highly photoactive under visible light with enhanced electrochemical and dielectric properties. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2022;139:106324. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106324>
13. Danish M., ul Islam M., Ahmad F., Madni M.N., Jahangeer M. Synthesis of M-type hexaferrite reinforced graphene oxide composites for electromagnetic interference shielding. *J. Phys. Chem. Solids.* 2024;185:111783. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111783>
14. Gunanto Y.E., Izaak M.P., Sitompul H., Adi W.A. Composite Paint based on Barium-Strontium-Hexaferrite as an Absorber of Microwaves at X-band Frequency. *Mater. Today Proc.* 2019;13(1):1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.177>
15. Chakradhary V.K., Akhtar M.J. Highly coercive strontium hexaferrite nanodisks for microwave absorption and other industrial applications. *Compos. Part B: Eng.* 2020;183:107667. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107667>
16. Trukhanov A.V., Turchenko V.A., Kostishin V.G., Damay F., Porcher F., Lupu N., Bozzo B., Fina I., Polosan S., Silibin M.V., Salem M.M., Tishkevich D.I., Trukhanov S.V. The origin of the dual ferroic properties in quasi-centrosymmetrical $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ hexaferrites. *J. Alloys Compd.* 2021;886:161249. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161249>
17. Wang X., Yan H., Zhao S., Liu S., Chang H. Modifiable natural ferromagnetic resonance frequency and strong microwave absorption in $\text{BaFe}_{12-y-2x}\text{Al}_y\text{Sn}_x\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ M-type hexaferrite. *J. Magn. Magn. Mater.* 2023;586:171159. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171159>
18. Yousaf M., Nazir S., Hayat Q., Akhtar M.N., Akbar M., Lu Y., Noor A., Zhang J.-M., Shah M.A.K.Y., Wang B. Magneto-optical properties and physical characteristics of M-type hexagonal ferrite ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{11.4}\text{Al}_{0.6}\text{O}_{19}$) nanoparticles (NPs). *Ceram. Int.* 2021;47(8):11668–11676. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.006>
19. Jyotsna K., Phanjoubam S. Improved magnetoelectric coupling of Co–Ti substituted barium hexaferrite at room temperature and related electrical investigations. *Mater. Chem. Phys.* 2024;317: 129186. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129186>
20. Dongquoc V., Park S.-Y., Jeong J.-R., Tu B.D., Huong Giang D.T., Dang N.T., Phan T.L. Electronic structure, and dielectric, magnetic and reflection-loss behaviors of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ ($0 < x \leq 2$) hexaferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2023;588(8):171486.
21. Cheon S.J., Choi J.R., Lee S., Lee J.I., Lee H. Frequency tunable Ni–Ti-substituted Ba–M hexaferrite for efficient electromagnetic wave absorption in 8.2–75 GHz range. *J. Alloys Compd.* 2024;976:173019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173019>
22. Hashhash A., Hassen A., Baleidy W.S., Refai H.S. Impact of rare-earth ions on the physical properties of hexaferrites $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RE}_{0.6}\text{Fe}_{11.4}\text{O}_{19}$, (RE = La, Yb, Sm, Gd, Er, Eu, and Dy). *J. Alloys Compd.* 2021;873:159812. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159812>
23. Atif M., Hanif Alvi M., Ullah S., Ur Rehman A., Nadeem M., Khalid W., Ali Z., Guo H. Impact of strontium substitution on the structural, magnetic, dielectric and ferroelectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{11}\text{Cr}_1\text{O}_{19}$ ($x = 0.0–0.8$) hexaferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2020;500:166414. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166414>
24. Zhivulin V.E., Trofimov E.A., Zaitseva O. V., Sherstyuk D.P., Cherkasova N.A., Taskaev S.V., Vinnik D.A., Alekhina Y.A., Perov N.S., Naidu K.C.B., Elsaedy H.I., Khandaker M.U., Tishkevich D.I., Zubar T.I., Trukhanov A.V., Trukhanov S.V. Preparation, phase stability, and magnetization behavior of high entropy hexaferrites. *IScience.* 2023;26(7):107077. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.107077>
25. Yao Y., Zhivulin V.E., Zykova A.R., Cherkasova N.A., Vinnik D.A., Trofimov E.A., Gudkova S.A., Zaitseva O.V., Taskaev S.V., Alyabyeva L.N., Gorshunov B.P., Gurchenko A.A., Lu S., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V. High entropy $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Ti}/\text{Mn}/\text{Ga}/\text{In})_x\text{O}_{19}$ ($x = 1–7$) oxides: Correlation of the composition, entropy state, magnetic characteristics, and terahertz properties. *Ceram. Int.* 2023;49(19):31549–31558. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.106>
26. Luo X., Huang S., Huang R., Hong J., Yuan S., Shu Z., Zhao L., Lu C., Jin H. Rare-earth high-entropy magnetoplumbite structure hexaluminates ($\text{La}_{1/5}\text{Nd}_{1/5}\text{Sm}_{1/5}\text{Eu}_{1/5}\text{Gd}_{1/5}$) $\text{MAl}_{11}\text{O}_{19}$ (M = Mg, Zn) for thermal barrier coating applications with enhanced mechanical and thermal properties. *Ceram. Int.* 2024;50(12): 21281–21288. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.237>
27. Qiu J., Wang Y., Gu M. Effect of Cr substitution on microwave absorption of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. *Mater. Lett.* 2006;60(21–22): 2728–2732. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.01.079>
28. Ounnunkad S., Winotai P. Properties of Cr-substituted M-type barium ferrites prepared by nitrate–citrate gel-autocombustion process. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006;301(2):292–300. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.07.003>
29. Dhage Vinod N., Mane M.L., Babrekar M.K., Kale C.M., Jadhav K.M. Influence of chromium substitution on structural and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder prepared by sol–gel auto combustion method. *J. Alloys Compd.* 2011;509(12):4394–4398. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.040>

30. Qiu J., Gu M., Shen H. Microwave absorption properties of Al- and Cr-substituted M-type barium hexaferrite. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005;295(3):263–268. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.01.018>
31. Kumar S., Supriya S., Kar M. Correlation between temperature dependent dielectric and DC resistivity of Cr substituted barium hexaferrite. *Mater. Res. Express.* 2017;4:126302. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9a51>
32. Bashkirov L.A., Kostyushko Yu.L. Formation of Ferrite-Cromites $\text{BaFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ in the Solid-Phase reaction of Fe_2O_3 and Cr_2O_3 with barium or strontium carbonate. *Russ. J. Appl. Chem.* 2005;78:351–355. <http://doi.org/10.1007/s11167-005-0294-z>
- [Original Russian Text: Bashkirov L.A., Kostyushko Yu.L. Formation of Ferrite-Cromites $\text{BaFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ in the Solid-Phase reaction of Fe_2O_3 and Cr_2O_3 with barium or strontium carbonate. *Zhurnal Prikladnoi Khimii.* 2005;78(3):357–361 (in Russ.).]
33. Wong-Ng W., McMurdie H.F., Paretzkin B., Kuchinski M.A., Dragoo A.L. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns of Fourteen Ceramic Phases. *Powder Diffr.* 1988;3(4):246–254. <https://doi.org/10.1017/S0885715600013579>
34. Obradors X., Solans X., Collomb A., Samaras D., Rodriguez J., Pernet M., Font-Altaba M. Crystal structure of strontium hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. *J. Solid State Chem.* 1988;72(2): 218–224. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90025-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90025-4)

About the Authors

Alena R. Zykova, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Crystal Growth Laboratory, South Ural State University (National Research University) (76, Lenina pr., Chelyabinsk, 454080, Russia). E-mail: zykovaar@susu.ru. Scopus Author ID 57203743055, RSCI SPIN-code 4777-5816, <https://orcid.org/0000-0001-6333-5551>

Andrey I. Kovalev, Postgraduate Student, Department of Materials Science, Physical and Chemical Properties of Materials, South Ural State University (National Research University) (76, Lenina pr., Chelyabinsk, 454080, Russia). E-mail: kovalev-andrey-i@mail.ru. Scopus Author ID 59364557200, RSCI SPIN-code 4221-8845, <https://orcid.org/0009-0003-4773-1687>

Darya P. Sherstyuk, Postgraduate Student, Department of Materials Science, Physical and Chemical Properties of Materials, South Ural State University (National Research University) (76, Lenina pr., Chelyabinsk, 454080, Russia). E-mail: sherstiukd@susu.ru. Scopus Author ID 57208630693, RSCI SPIN-code 1013-4917, <https://orcid.org/0000-0002-8461-9761>

Vladimir E. Zhivulin, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Crystal Growth Laboratory, South Ural State University (National Research University) (76, Lenina pr., Chelyabinsk, 454080, Russia). E-mail: zhivulinve@mail.ru. Scopus Author ID 57044766800, ResearcherID U-50003-2019, RSCI SPIN-code 6282-2773, <https://orcid.org/0000-0002-4389-8936>

Sergey V. Taskaev, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Rector, Chelyabinsk State University (129, Brat'ev Kashirinykh ul., Chelyabinsk, 454001, Russia). E-mail: tsv@csu.ru. Scopus Author ID 55886287900, ResearcherID AAU-9890-2021, RSCI SPIN-code 4131-9937, <https://orcid.org/0000-0001-6352-2816>

Denis A. Vinnik, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Materials Science, Physical and Chemical Properties of Materials, South Ural State University (National Research University) (76, Lenina pr., Chelyabinsk, 454080, Russia); Leading Researcher-Head of the Laboratory of Semiconductor Oxide Materials, Institute of Quantum Technologies, Moscow Institute of Physics and Technology (9, Institutskii per., Dolgoprudnyi, Moscow oblast, 141700, Russia); Professor, Institute of Chemistry, St. Petersburg University (7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russia). E-mail: vinnikda@susu.ru. Scopus Author ID 24451310100, ResearcherID K-1594-2013, RSCI SPIN-code 5971-1044, <https://orcid.org/0000-0002-5190-9834>

Об авторах

Зыкова Алена Романовна, к.х.н., научный сотрудник, лаборатория роста кристаллов, ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (454080, Россия, Челябинск, пр-т Ленина, д. 76). E-mail: zykovaar@susu.ru. Scopus Author ID 57203743055, SPIN-код РИНЦ 4777-5816, <https://orcid.org/0000-0001-6333-5551>

Ковалев Андрей Игоревич, аспирант, кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов», ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (454080, Россия, Челябинск, пр-т Ленина, д. 76). E-mail: kovalev-andrey-i@mail.ru. Scopus Author ID 59364557200, SPIN-код РИНЦ 4221-8845, <https://orcid.org/0009-0003-4773-1687>

Шерстюк Дарья Петровна, аспирант, кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов», ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (454080, Россия, Челябинск, пр-т Ленина, д. 76). E-mail: sherstiukd@susu.ru. Scopus Author ID 57208630693, SPIN-код РИНЦ 1013-4917, <https://orcid.org/0000-0002-8461-9761>

Живулин Владимир Евгеньевич, к.ф.-м.н., заведующий лабораторией роста кристаллов, ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (454080, Россия, Челябинск, пр-т Ленина, д. 76). E-mail: zhivulinve@mail.ru. Scopus Author ID 57044766800, ResearcherID U-50003-2019, SPIN-код РИНЦ 6282-2773, <https://orcid.org/0000-0002-4389-8936>

Таскаев Сергей Валерьевич, д.ф.-м.н., ректор, ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» (454001, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129). E-mail: tsv@csu.ru. Scopus Author ID 55886287900, ResearcherID AAU-9890-2021, SPIN-код РИНЦ 4131-9937, <https://orcid.org/0000-0001-6352-2816>

Винник Денис Александрович, д.х.н., профессор РАН, профессор кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов», ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (454080, Россия, Челябинск, пр-т Ленина, д. 76); ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией полупроводниковых оксидных материалов, Институт квантовых технологий, ФГАОУ ВО «Московский физико-технический университет (национальный исследовательский университет)» (141701, Россия, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9); профессор, Институт химии, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9). E-mail: vinnikda@susu.ru. Scopus Author ID 24451310100, ResearcherID K-1594-2013, SPIN-код РИНЦ 5971-1044, <https://orcid.org/0000-0002-5190-9834>

*The text was submitted by the authors in English and
edited for English language and spelling by Thomas A. Beavitt*

УДК 54.04, 544.032.72, 544.032.76, 544.353.21

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-357-371>

EDN QNESUI



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Взаимодействие полидиметилдиаллиламмоний хлорида с неорганическими кислотами

Я.Н. Голубева , А.В. Крылов , Т.А. Чеботарева

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119454 Россия

 Авторы для переписки, e-mail: Я.Н. Голубева, golubeva.ya.n@gmail.com; А.В. Крылов, allylnmr@yandex.ru

Аннотация

Цели. Исследовать состояние поли-*N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорида (ПДМДААХ) в водных растворах и реакции обмена анионов полиэлектролита с анионами неорганических кислот; оценить влияние кислотности, основности и природы кислот H_nX_m на состояние полимер-коллоидного комплекса в водных растворах.

Методы. Использовались методы потенциометрии, динамического светорассеяния, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Результаты. Установлены основные закономерности, влияющие на состояние полиэлектролита ПДМДААХ в водных растворах и характеристики обменных процессов с участием анионов неорганических кислот. Показано, что полимерный электролит ПДМДААХ находится в водном растворе в форме непротекаемых полимерных клубков, представляющих собой полимерные сольватно-разделенные ионные пары. Установлено наличие обмена аниона Cl^- полиэлектролита на ион OH^- воды или анионы X^{n-} неорганических кислот с образованием полимер-коллоидных комплексов (ПКК) со звеньями полимерной цепи, содержащих различные противоионы. Обмен анионов протекает преимущественно на поверхности полимерного клубка, что ограничивает степень замещения анионов и зависит от силы, природы и основности кислот H_nX_m . Установлена связь степени замещения анионов X^{n-} полимерного клубка и прочности образующегося ПКК с энтальпией сольватации неорганических кислот H_nX_m .

Выводы. Установлено, что полимерный электролит ПДМДААХ находится в водном растворе в форме непротекаемых полимерных клубков, представляющих собой полимерные сольватно-разделенные ионные пары. Результатом обмена аниона Cl^- полиэлектролита на ион OH^- воды или анионы X^{n-} неорганических кислот является образование ПКК со звеньями полимерной цепи, содержащих различные противоионы. Обмен анионов протекает на поверхности полимерного клубка и преимущественно с участием аниона OH^- полиэлектролита. Установлена связь между состоянием полимерных клубков ПДМДААХ, степенью замещения анионов с различным pK_a и степенью сольватации кислот. Степень замещения анионов кислот X^{n-} уменьшается с понижением силы кислоты H_nX_m и зарядом образующегося аниона в ряду $HClO_4 > HCl > HNO_3 > HBF_4 > HSO_4^- > H_2PO_4^-$ и характеризуется существенным изменением размеров клубка медленной моды движения полиэлектролита ПКК, для которых величина коэффициента диффузии увеличивается от $3.0 \cdot 10^{-13}$ до $1.3 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s , что соответствует уменьшению степени ассоциации звеньев полимерного клубка ПКК в том же ряду. Степень замещения анионов X^{n-} полимерного клубка и прочность образующегося ПКК симбатно уменьшается с понижением степени сольватации неорганических кислот в воде.

Ключевые слова

ПДМДААХ, потенциометрическое титрование, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, динамическое светорассеяние, обмен анионов хлора полиэлектролита, неорганические кислоты, полимер-коллоидные комплексы, диффузия полимерных клубков

Поступила: 26.10.2024

Доработана: 27.03.2025

Принята в печать: 16.06.2025

Для цитирования

Голубева Я.Н., Крылов А.В., Чеботарева Т.А. Взаимодействие полидиметилдиаллиламмоний хлорида с неорганическими кислотами. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(4):357–371. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-357-371>

RESEARCH ARTICLE

Interaction of poly(diallyldimethylammonium chloride) with inorganic acids

Yaroslava N. Golubeva✉, Alexander V. Krylov✉, Tatyana A. Chebotareva

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119454 Russia

✉ Corresponding authors, e-mail: Yaroslava N. Golubeva, golubeva.ya.n@gmail.com; Alexander V. Krylov, allylnmr@yandex.ru

Abstract

Objectives. The study set out to investigate the state of poly(*N,N*-diallyl-*N,N*-dimethylammonium chloride) (polyDADMAC) in aqueous solutions and the exchange reactions of polyelectrolyte anions with anions of inorganic acids, as well as to assess the effect of the acidity, basicity, and nature of H_nX_m acids on the state of the polymer-colloidal complex (PCC) in aqueous solutions.

Methods. Potentiometry, dynamic light scattering, infrared spectroscopy, and nuclear magnetic resonance spectroscopy methods were used.

Results. The main factors affecting the state of the polyDADMAC polyelectrolyte in aqueous solutions were determined along with the characteristics of exchange processes involving anions of inorganic acids. The polymer electrolyte polyDADMAC is shown to exist in an aqueous solution in the form of impermeable polymer coils, representing polymer solvent-separated ion pairs. The Cl^- anion of the polyelectrolyte is exchanged for the OH^- ion of water or the X^{n-} anions of inorganic acids to form PCCs with polymer chain links and various counteranions. The exchange of the anions takes place mainly on the surface of the polymer coil, which limits the degree of substitution of anions and depends on the strength, nature, and basicity of the H_nX_m acids. A relationship was found between the degree of substitution of the X^{n-} anions of the polymer coil and the strength of the resulting PCC with the enthalpy of solvation of inorganic acids H_nX_m .

Conclusions. The polymer electrolyte polyDADMAC exists in an aqueous solution in the form of impermeable polymer coils, which are represented by polymer solvent-separated ion pairs. The exchange of the Cl^- anion of the polyelectrolyte for the OH^- ion of water or the X^{n-} anions of inorganic acids results in the formation of PCCs with polymer chain links and various counteranions. The exchange of the anions, which takes place on the surface of the polymer coil, mainly involves the OH^- anion of the polyelectrolyte. A relationship was identified between the state of polymer coils of polyDADMAC, the degree of substitution of anions with different pK_a , and the degree of acid solvation. The degree of substitution of the X^{n-} anions of acids, which decreases with a decrease in the strength of the H_nX_m acid and the charge of the resulting anion in the series $HClO_4 > HCl > HNO_3 > HBF_4 > HSO_4^- > H_2PO_4^-$, is characterized by a significant change in the size of the coil of the slow mode of motion of the PCC polyelectrolyte. Here, the increased diffusion coefficient from $3.0 \cdot 10^{-13}$ to $1.3 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s corresponds to a decrease in the degree of association of the links of the polymer coil of PCC in the same series. The degree of substitution of the X^{n-} anions of the polymer coil and the strength of the forming PCC decrease symbatically with a decrease in the degree of solvation of inorganic acids in water.

Keywords

polyDADMAC, potentiometric titration, IR spectroscopy, NMR spectroscopy, dynamic light scattering, polyelectrolyte chlorine anion exchange, inorganic acids, polymer-colloidal complexes, diffusion of polymer coils

Submitted: 26.10.2024

Revised: 27.03.2025

Accepted: 16.06.2025

For citation

Golubeva Ya.N., Krylov A.V., Chebotareva T.A. Interaction of poly(diallyldimethylammonium chloride) with inorganic acids. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(4):357–371. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-357-371>

ВВЕДЕНИЕ

Полимерный электролит поли-*N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) (рис. 1) относится к ионным жидкостям и имеет широкое практическое и биологическое применение, как коагулянт/флокулянт в водоочистительных сооружениях (например, полиэлектролит ВПК-402) или в составе неорганно-полимерных гибридных материалов на его основе [1, 2].

Переход к применению гелевых или полимерных неорганических гибридных материалов (ПНГМ) [3–5] приводит к повышению молекулярной массы и размера коагулянта, что увеличивает эффективность очистки по сравнению с традиционными неорганическими коагулирующими солями [5]. Следует также отметить, что ПНГМ более устойчивы к воздействию температуры и pH в технологии очистки сточных вод [4].

Полиэлектролиты на основе полимерных четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) являются эффективными биоцидными агентами и применяются в медицине, биологии [6] и пищевой промышленности [1], а также в методе послойной сборки полимерных слоев на поверхности гидроксидов металлов [1].

В настоящее время в г. Стерлитамак в России на основе ПДМДААХ производится единственный продукт — полиэлектролит водорастворимый катионный марки ВПК-402 — для водоочистки природных и сточных вод. Это достаточно вязкое малопрозрачное вещество с относительно высокой молекулярной массой 250–350 кДа. Любое добавление кислот или солей к раствору полимера приводит к его высаливанию, что подтверждено нами экспериментально в данной работе. Продукт с молекулярной массой 20–70 кДа, используемый в настоящей работе, обладает высокой биоцидной и пенетрирующей активностью, что подтверждено официально: он рекомендован для применения в медицине, дезинфектологии (средство дезинфицирующее «VOLAVELA») и сельском хозяйстве (препарат «Матрица Роста», защищен патентом РФ [7]). Производителем препаратов является фирма АО «Пента Технологии» (Россия), разработчик и производитель биологически активных экологически безопасных высокомолекулярных соединений, совместно и по заданию которой выполнена настоящая работа.

Широкое применение ПДМДААХ находит в сельском хозяйстве как эффективный сурфактант, проявляющий структурирующий и увлажняющий эффекты для почвы, поскольку способность полиэлектролита к диссоциации повышает осмотическое давление и, следовательно, наполняемость водой

капилляров почвы. ПДМДААХ проявляет хорошие транспортные свойства для доставки питательных компонентов и солей по стеблю растений [8].

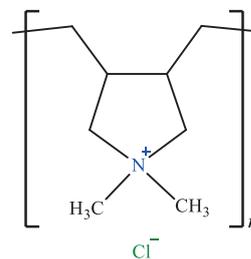


Рис. 1. Структура ПДМДААХ

Fig. 1. Structure of poly(*N,N*-diallyl-*N,N*-dimethylammonium chloride) (polyDADMAC)

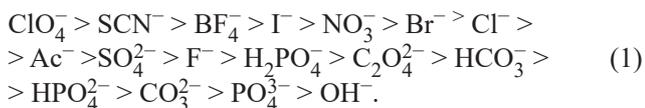
Важную роль в эффективности коагулянтов/флокулянтов играют размеры противоионов. По мнению авторов работ [9, 10], замена малых ионов Cl^- и SO_4^{2-} на объемный неорганический анион (например, силикатной группы SiO_3^{2-}) в составе ПНГМ приводит к образованию неорганического полимер-коллоидного комплекса (ПКК) с более крупной молекулярной структурой, что приводит к повышению агрегационной способности коагулянта с одновременным снижением его концентрации. Включение ПДМДААХ [8] или полиакриламида [9] в состав неорганно-органических гибридных материалов улучшает способность агрегации дисперсных частиц по мостиковому механизму.

В литературе практически отсутствуют данные по влиянию размера и природы противоионов X^{n-} на степень замещения анионов Cl^- в полимерных ЧАС, за исключением использования ионно-обменных смол полимерных стирол-дивинилбензольных анионитов АН-31, АВ-17-8чС, АВ-2-8чС с привитыми аммониевыми группами (NH_3^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) для удаления ряда неорганических анионов из водных сред [11, 12].

Заметно больше исследований посвящено обмену анионов в моноаммониевых соединениях, которые широко применяются в анионообменной экстракции цветных и редкоземельных металлов [11–13]. Эффективность экстракции во многом определяется доступностью катионного центра N^+ . Установлено [13–15], что анионообменная экстракция гидрофильных двухзарядных анионов высшими ЧАС, например, бромидом тринонилоктадециламмония (ТНОДА) протекает незначительно, что связано со стерической доступностью обменного центра.

В работах [15–17] определены величины констант обмена анионов X^{n-} на стандартный

анион Cl^- в двухфазной системе вода–толуол, что позволило расширить ряд Гофмейстера для анионов:



Полученный ряд эффективности обмена показывает, что константа обмена в ряду для многозарядного аниона уменьшается с увеличением заряда иона, что объяснено авторами работ [13, 18] сольватацией X^{n-} молекулами воды и, как следствие этого, уменьшением pK_a для одноименных по центральному атому анионов:



Изучение ионообменных равновесий анионов X^{n-} при аммониевом центре ТНОДА в реакциях экстракции из водной среды в толуол подтверждает, что положение анионов в обменном ряду определяется не только силой соответствующих кислот pK_a для H_nX_m , но и энергиями гидратации анионов кислот [13, 18]. Для сильных и средних по силе минеральных кислот разница в свободных энергиях гидратации анионов доминирует над разницей в свободных энергиях сольватации азотного центра N^+ , что подтверждается линейной корреляцией зависимости константы ионного обмена $\ln K(\text{X}^{n-}/2\text{Cl}^-)$ в двухфазной системе вода–толуол от энергии гидратации анионов X^{n-} в воде.

Заметное различие абсолютных значений констант равновесия с расчетными по теории Эйгена–Денси–Рэмси–Фуосса авторы [19] объясняют различием эффектов ионной ассоциации, то есть образованием сольватно-разделенных ионных пар (СРИП) в водной и органической фазах [14]. Увеличение прочности СРИП с уменьшением размера аниона приводит к увеличению констант ионного обмена $K(\text{An}^{2-}/2\text{Cl}^-)$.

Реакционную способность органических электролитов можно варьировать, комбинируя различные катионы или анионы. Разработаны электролиты, состоящие из крупных органических, асимметричных катионов, таких как 1,3-диалкилимидазолий, 1-алкилпиридиний, 1-алкилпирозолий, тетраалкиламмоний — катионы и анионы HF_2^- , HCOO^- , CH_3COO^- [20], BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- или $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ [21, 22], 1-этил-3-метилимидазолиновый хлоралюминат (EMImAlCl_4) [20].

В отличие от органических растворителей существенно меньше изучен обмен анионов при аммониевых центрах в водных растворах ЧАС и полимерных ЧАС, которые находят широкое практическое применение.

Высокая гидрофильность заряженных четвертичных аммониевых групп ПДМДААХ способствует высокой растворимости полимера в воде, а его растворы проявляют свойства сильных полиэлектролитов [1].

Известно, что все растворители с точки зрения взаимодействия с полимером отличаются своим термодинамическим качеством и делятся на термодинамически хорошие, идеальные и плохие, что определяется предпочтительным взаимодействием полимер–растворитель в хорошем растворителе или взаимодействием полимер–полимер в плохом растворителе. В термодинамически хорошем растворителе линейная макромолекула стремится принять конформацию так называемого набухшего полимерного клубка (рис. 2а), по мере увеличения солености среды клубок сжимается (рис. 2б).

В плохих растворителях или в присутствии неорганических солей полимерные клубки сжимаются и принимают более компактную конформацию глобулы [19, 23].

Аналогичный эффект сжатия полимерного клубка должен наблюдаться и при введении низкомолекулярных неорганических и органических солей (Me_nX_m) (рис. 2б) и будет определяться как концентрацией полиэлектролита, так и кислотностью pK_a солеобразующих кислот (H_nX_m). Не менее важную роль в конформации полимерного клубка играет величина ионной силы среды, что подтверждено в работах [20, 24–27] и показано в нашей работе.

В случае идеальных тэта-растворителей, клубок имеет конформацию, соответствующую клубку, подчиняющемуся статистике Гаусса.

По мнению авторов [26] условиям тэта-растворителя соответствует водный раствор 1 М NaCl и уравнение Марка–Куна–Хаувинка:

$$[\eta] = 1.12 \cdot 10^{-4} M_w^{0.82}, \quad (3)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимерной цепи с молекулярной массой M_w . Следует также учесть зависимость состояния полимерной молекулы от ее концентрации [24]. Величина характеристической вязкости $[\eta]$, определенная в заданном интервале концентраций, характеризует плотность заполнения раствора сегментами (петлями) макромолекул или концентрацию, при которой происходит перекрывание полимерных блоков. Значение предельных концентраций перехода из разбавленного C^* к полуразбавленному C^{**} и концентрированному C^{***} раствору зависит от молекулярной массы M_w , концентрации полиэлектролита и качества растворителя, определяющих объем полимерного клубка (рис. 3). Таким образом, структура раствора полиэлектролита меняется от содержания «полимер в воде» к «вода в полимере» при концентрировании раствора.

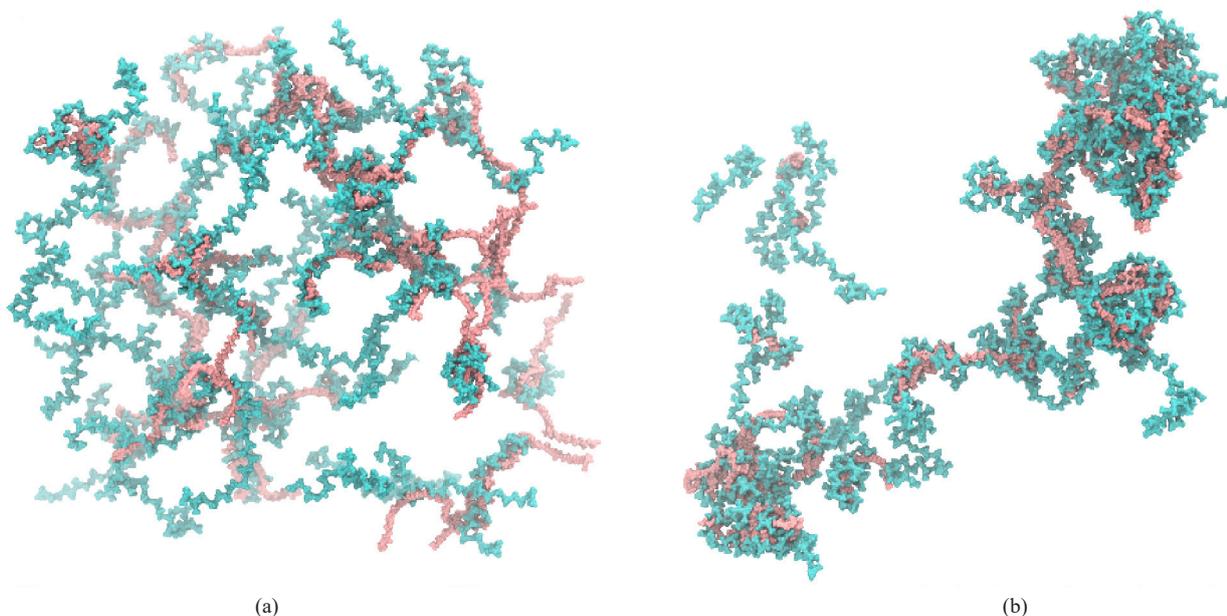


Рис. 2. Конформация клубка ПДМДААХ (0.3 М), полученная методом молекулярной динамики в силовом поле OPLS (Optimized Potential for Liquid Simulations) (молекулы воды опущены для наглядности): (а) в бессолевой системе; (б) с 2 М КВr [22]

Fig. 2. Conformation of the polyDADMAC coil (0.3 M) as determined by the molecular dynamics method in the OPLS (Optimized Potential for Liquid Simulations) force field (water molecules are omitted for clarity) (a) in a salt-free system or (b) with 2 M KBr [22]

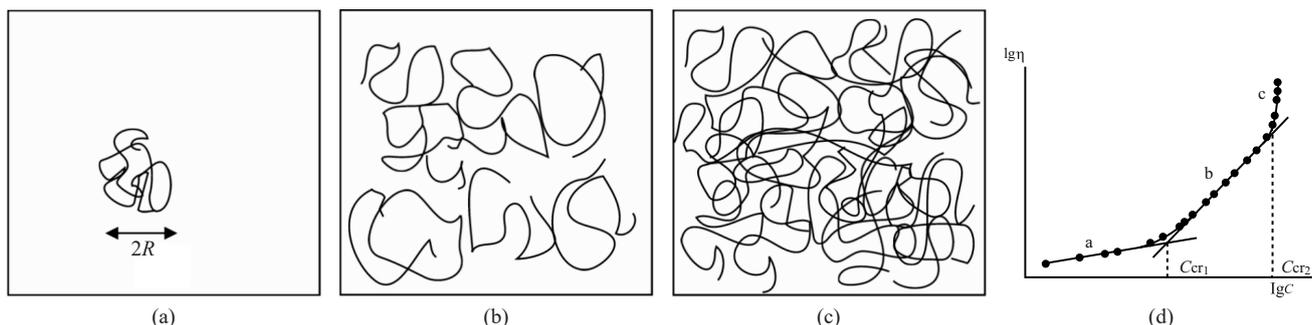


Рис. 3. Схема разбавленного (а), полуразбавленного (б) и концентрированного (с) растворов. (d) Зависимость $\lg \eta = f(\lg C)$. $2R$ — гидродинамический диаметр свернутой полимерной цепи

Fig. 3. Schemes of (a) dilute, (b) semi-dilute, and (c) concentrated solutions. (d) Dependence $\lg \eta = f(\lg C)$. $2R$ is a hydrodynamic diameter of the folded polymer chain

Концентрация полимера в случае разбавленных растворов достаточно низка, и полимерные цепи существуют отдельно друг от друга. Полимер-полимерное взаимодействие играет малую роль, и именно для таких растворов определены M_w ПДМДААХ в большинстве исследований по уравнению Марка–Куна–Хаувинка (3).

Точки кроссовера C^* , C^{**} и C^{***} (рис. 3d) достаточно хорошо фиксируются на зависимости $\lg \eta = f(\lg C)$, что было подтверждено в работах [24, 26] для данного полиэлектролита, и значения точек кроссовера сдвигаются в большую сторону с увеличением концентрации соли. Эту же тенденцию проявляет и размер полимерного клубка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и методики приготовления образцов

Исходные вещества. Исходный водный раствор ПДМДААХ с массовой долей полимера $\omega = 52\%$ и вязкостью 25000 мПа·с получен гомоаллильной конденсацией *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорида в присутствии персульфата аммония ч.д.а. (Scharlab, Испания) в лаборатории кафедры физической химии РТУ МИРЭА по методике [7]. Оценка M_w образца полиэлектролита проведена по уравнению (3) с учетом содержания неорганических солей; M_w составляет приблизительно ~20–25 кДа. Оцененное значение M_w

можно считать приближенным, т.к. по мере добавления в водный раствор кислот или солей неорганических кислот, как будет показано далее, происходит изменение состояния полимера в растворе. Растворы ПДМДААХ приготавливались с использованием дистиллированной воды H_2O 1-й категории с удельной электропроводностью 4–5 мкСм/см в соответствии с ГОСТ Р 58144-2018¹.

Для исследования были выбраны растворы ПДМДААХ с концентрациями в диапазоне 0.06–0.3 М (0.67–3.35 мас. %), что соответствует режиму полуразбавленного раствора, в котором можно ожидать как небольшие полимерные клубки без зацепления, так и клубки большого размера с зацеплением [22, 23].

Учитывая высокую рН-чувствительность полиэлектролита, исходный раствор полиэлектролита предварительно стандартизовали обработкой твердым анионитом АВ-17-8чС (*Смолы*, Россия) в ОН-форме до рН 12. Щелочную форму для краткости обозначим как ПДМДАА-ОН. Для получения ПДМДАА-ОН первоначально твердый анионит АВ-17-8чС обрабатывался 3 М раствором NaOH в стеклянном стакане в течение 60 мин. После этого анионит многократно промывался водой до нейтрального значения рН для удаления остатков щелочи и солей аниона хлора. В полученный анионит АВ-17-8чС в ОН-форме добавляли раствор ПДМДААХ и перемешивали в течение 60 мин до достижения рН 12. Концентрацию полученного раствора ПДМДАА-ОН уточняли гравиметрическим методом по высушенному остатку раствора в сушильном вакуумном шкафу.

Реактивы. В качестве кислот были выбраны различные одноосновные: хлорная (ч., 60%), соляная (х.ч., 35%), азотная (х.ч., 65%), тетрафторборная (ч., 40%), сульфаминовая (ч., 99.5%); многоосновные: серная (ос.ч., 93.5%), ортофосфорная (ч., 85%); полиосновные: йодная (ч., 98%), борная (ч., 99%) кислоты производства компании *ХИММЕД*, Россия. Титры кислот контролировались по титру щелочи государственного стандартного образца (стандарт-титр, 0.5 N, *ХИММЕД*, Россия)

Спектры 1H ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировали на импульсном широкополосном Фурье-спектрометре ЯМР со сверхпроводящим магнитом System AVHD600 (*Bruker BioSpin AG*, США). Прочно адсорбированные молекулы воды в ПДМДААХ затрудняют регистрацию ЯМР, т.к. требуют растворения полимера в D_2O . Для перевода

ПДМДААХ из водного раствора в раствор D_2O использовалась специально разработанная методика. Раствор образца полиэлектролита ПДМДААХ в H_2O (2 мл) помещали в стеклянную вialу на 15 мл и концентрировали в настольном концентраторе CentriVar 7310031 (*Labconco Corporation*, США) с включенным насосом RV5 (*Edwards*, Великобритания) при градиентном повышении температуры до 55°C. По мере выпаривания, добавлялась новая порция образца. Выпаривание проводили до сухого остатка и полученный полиэлектролит сразу растворяли в дейтерированной воде (99.8 мас. %) для регистрации 1H ЯМР-спектров. При более высоких значениях температуры наблюдалось разложение полиэлектролита с появлением характерного запаха метиламинов, что согласуется с данными работы [27].

Инфракрасные (ИК) спектры образцов в жидкой и твердой формах регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 630 FTIR (*Agilent*, США) методом нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне 4000–350 cm^{-1} при спектральном разрешении $<2 cm^{-1}$. Обработка ИК-спектров проводилась с помощью программного обеспечения «Agilent» MicroLab.

Твердые образцы ПДМДААХ и полимерных комплексов на его основе получали высушиванием в вакуумном сушильном шкафу BV-50 (*Being*, Китай) в течение 180 мин при температуре 80°C. Использование твердых образцов после применения концентратора CentriVar невозможно из-за активного поглощения паров воды обезвоженным образцом полиэлектролита.

Спектры динамического светорассеяния (ДСР) регистрировались на приборе Photocor Compact-Z (*Фотокор*, Россия). Мощность 638-нм термостабильного полупроводникового лазера составляла 25 мВт. Измерение размеров частиц в концентрированных и малопрозрачных системах проводилось методом обратного рассеяния под углом 160° при постоянной температуре 25°C. Анализ сигналов проводился встроенным коррелятором Photocor FC для авто- и кросскорреляционных измерений. Обработку спектров ДСР проводили в программном комплексе «DynaLS» фирмы *Фотокор*.

Потенциометрическое титрование проводили на автоматическом титраторе АТП-02 (Россия) с комбинированным стеклянным электродом ИТ ЭСК 10601.7 в диапазоне измерений показателя

¹ ГОСТ Р 58144-2018. Национальный стандарт Российской Федерации. Вода дистиллированная. Технические условия. М.: Стандартинформ; 2018 г. [GOST R 58144-218. National Standard of the Russian Federation. Distilled water. Specifications. Moscow: Standartinform; 2018.]. https://meganorm.ru/mega_doc/norm/gost-r_gosudarstvennyj-standart/10/gost_r_58144-2018_natsionalny_standart_rossiyskoy.html. Дата обращения 11.06.2025 г. / Accessed June 11, 2025.

активности ионов водорода pH 0–12. Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности измерений ΔpH составляют 0.03. В качестве титруемого раствора во всех опытах использовали растворы ПДМДАА-ОН, а растворы кислот являлись титрантами. Соответствующие ПКК условно обозначались ПДМДАА-Х, где Х — полностью замещенный анион кислоты-титранта.

Данные анализов ПДМДААХ. Спектр ЯМР 1H (600 МГц, D_2O) δ , м.д.: 3.91–3.77 (2H, $N^+(CH_2)_2$), 3.40–3.10 (6H, $N^+(CH_3)_2$), 2.67–2.24 (2H, *cis/trans*-CH), 1.57–1.00 (4H, *iso/sindio/a* CH_2). ИК (1 мас. %, H_2O): 3328, 2357, 2327, 2115, 1995, 1632, 706, 674 cm^{-1} . ИК (52 мас. %, H_2O): 3360, 2950, 2871, 2322, 2096, 1997, 1917, 1634, 1472, 1420, 1101, 1000, 959, 875, 674 cm^{-1} . ИК (96 мас. %, H_2O): 3362, 3019, 2933, 2866, 2706, 2113, 1995, 1636, 1472, 1457, 1418, 1386, 1252, 1093, 989, 961, 911, 877, 836 cm^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состояние ПДМДААХ в D_2O было проанализировано с помощью 1H ЯМР-спектроскопии. Симметрия относительно плоских пятичленных гетероциклических колец полимерного компонента порождает *цис*- и *транс*-изомеры полимерных ЧАС, что

подтверждается двойным набором уширенных сигналов протонсодержащих групп. Соотношение *цис/транс*-изомеров равно 4.5 : 1.

ИК-спектроскопия была проведена для растворов с различными концентрациями ПДМДААХ от 1 до 52 мас. % и высушенных образцов с содержанием 96 мас. %.

На ИК-спектре в разбавленных водных растворах ПДМДААХ (рис. 4) наблюдаются, в основном, уширенные перекрывающиеся сигналы валентных в области $\nu = 3650\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ и деформационных колебаний воды $\delta_{H_2O} = 1635\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ и практически не наблюдаются полосы колебаний ПДМДААХ из-за перекрывания с полосами H_2O .

Следует отметить, что даже для практически полностью высушенного образца в ИК-спектре преобладают полосы колебания адсорбированной воды. Как видно из рис. 4, полоса валентных колебаний разделяется на два сигнала, характерных для прочно адсорбированной фазы в форме СРИП и свободной воды, что согласуется с данными работы [19].

Полосы колебаний полиэлектролита становятся хорошо различимы для концентрированного водного образца (52 мас. %), т.е. в области системы «вода в полимере», или для высушенных образцов (≈ 96 мас. %).

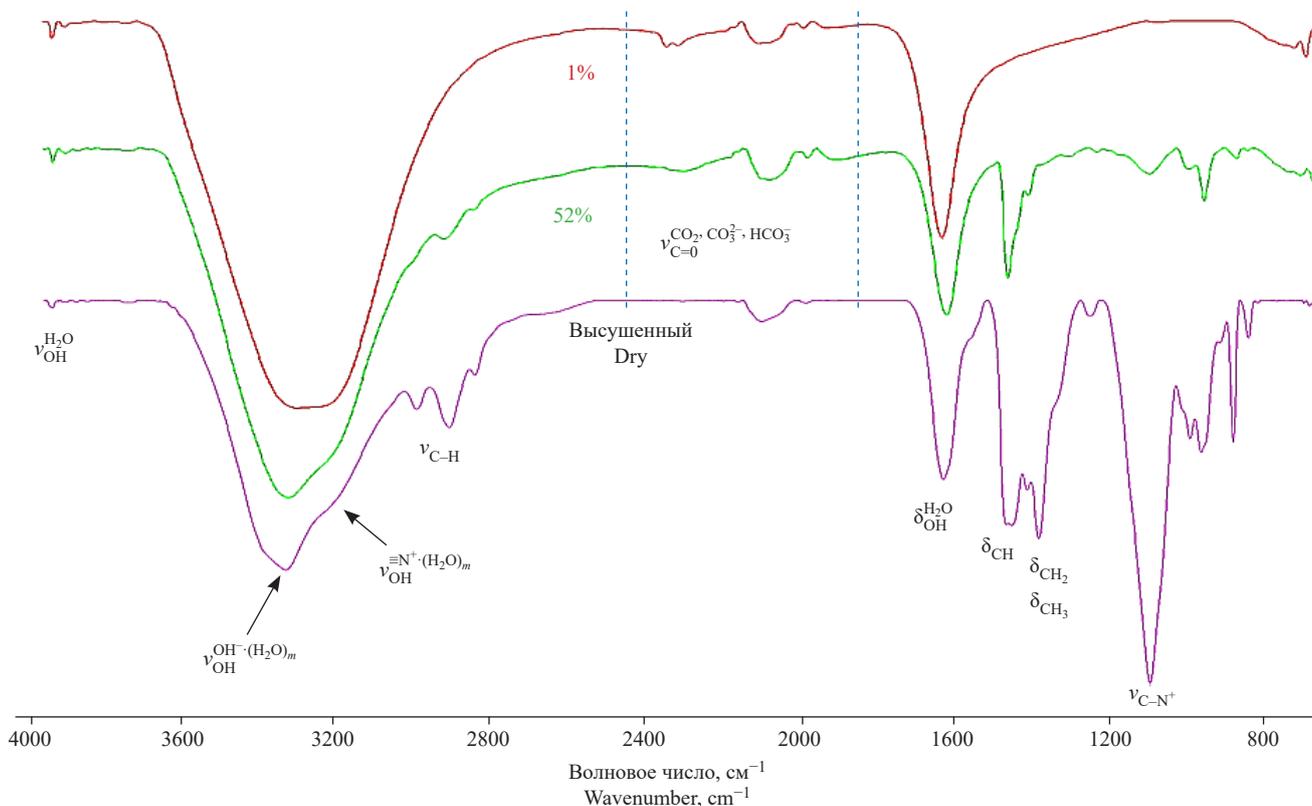


Рис. 4. ИК-спектры растворов ПДМДААХ различной концентрации от 1 до 96 мас. %

Fig. 4. IR spectra of polyDADMAC solutions of various concentrations from 1 to 96 wt %

Валентные колебания связи С–Н проявляются при $\nu = 2937 \text{ см}^{-1}$ и $\delta = 1470$ и 1370 см^{-1} в группах CH_2 и концевых группах CH_3 полимерной цепи. Валентные колебания связи С– N^+ характеризует интенсивная полоса колебаний с максимумом при $\nu = 1080 \text{ см}^{-1}$.

Следует также отметить проявление полос колебаний в области $2100\text{--}2200 \text{ см}^{-1}$ от присутствия карбонат- и бикарбонат-ионов, связанных с полиэлектролитом, что согласуется с ранее полученными данными [28] и подтверждает возможность применения растворов ПДМДААХ для очистки газов.

Полученные результаты позволяют предположить протекание обмена анионов Cl^- на OH^- воды для мономера и полимера по схемам, представленным на рис. 5 и 6 соответственно, что должно проявляться как на мономерных, так и полимерных ЧАС.

Согласно предложенной схеме, мономерные и полимерные ЧАС являются рН-чувствительными и могут титроваться как в кислой, так и в щелочной среде, что и было подтверждено нами в настоящей работе.

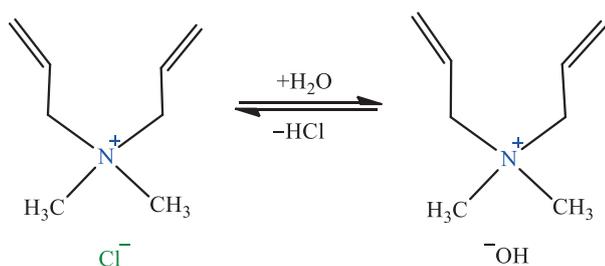


Рис. 5. Схема обмена анионов у аммониевых центров N^+ в ДМДААХ в воде

Fig. 5. Scheme of anion exchange at ammonium N^+ centers in polyDADMAC in water

Результаты кислотно-основного титрования мономерных и полимерных ЧАС отдельно соляной кислотой и гидроксидом натрия приведены на рис. 7. Кривые титрования кислотой и щелочью при

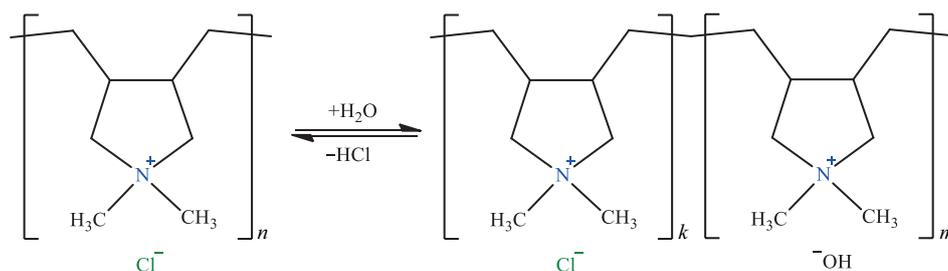


Рис. 6. Схема обмена анионов у аммониевых центров N^+ в ПДМДААХ в воде. $n = k + m$

Fig. 6. Scheme of anion exchange at ammonium N^+ centers in polyDADMAC in water ($n = k + m$)

концентрациях полиэлектролита 2.7, 5.4 и 10.8 мас. % объединены в общий график (рис. 7b). В отличие от мономера, для которого наблюдается равновесие между хлоридными и гидроксидными формами ЧАС (рис. 5), в случае полимерных ЧАС (рис. 7) в молекуле полиэлектролита устанавливается равновесие между звеньями полимера, содержащими различные противоионы Cl^- и OH^- .

Как видно из рис. 7, кривые титрования имеют типичный S-образный вид и характеризуются одним скачком рН, что подтверждает предложенные схемы обмена анионов (рис. 5 и 6). Точка эквивалентности (ТЭ) для ЧАС практически соответствует соотношению эквивалентов $n_{\text{экр}}$, равному ~ 1 , и показывает, что все анионы мономера являются доступными для титрования.

Иная картина наблюдается в случае ПДМДААХ, для которого значение ТЭ смещается из щелочной области в кислую: $\text{pH}_{\text{ТЭ}} = 7.75, 6.16$ и 5.24 по мере увеличения концентрации полимера от 2.7 и 5.4 до 10.8 мас. % соответственно, что подтверждает рН-чувствительность полиэлектролита согласно схеме (рис. 6). В то же время значение количества эквивалентов HCl практически не различается при изменении концентрации полиэлектролита в 4 раза и составляет $n_{\text{экр}} \approx 0.032$. Этот результат подтверждает, что полиэлектролит в растворе находится в форме полимерного непротекаемого клубка, и доступной для обмена является только часть анионов, находящаяся на поверхности.

Такое состояние полиэлектролита можно охарактеризовать как ПКК. Равновесное распределение противоионов Cl^- или OH^- в ПКК между звеньями ПДМДААХ или соотношении звеньев $k : m$ (рис. 6) будет зависеть от природы обменивающего аниона и, следовательно, приводить к изменению размеров полимерного клубка, что подтверждено нами методом ДСР.

В спектрах ДСР исходного ПДМДААХ (рис. 8a) и обработанного анионитом полимера (ПДМДАА–ОН) (рис. 8b) наблюдаются три моды движения полимерного клубка — быстрая (К), промежуточная (Р) и медленная (М).

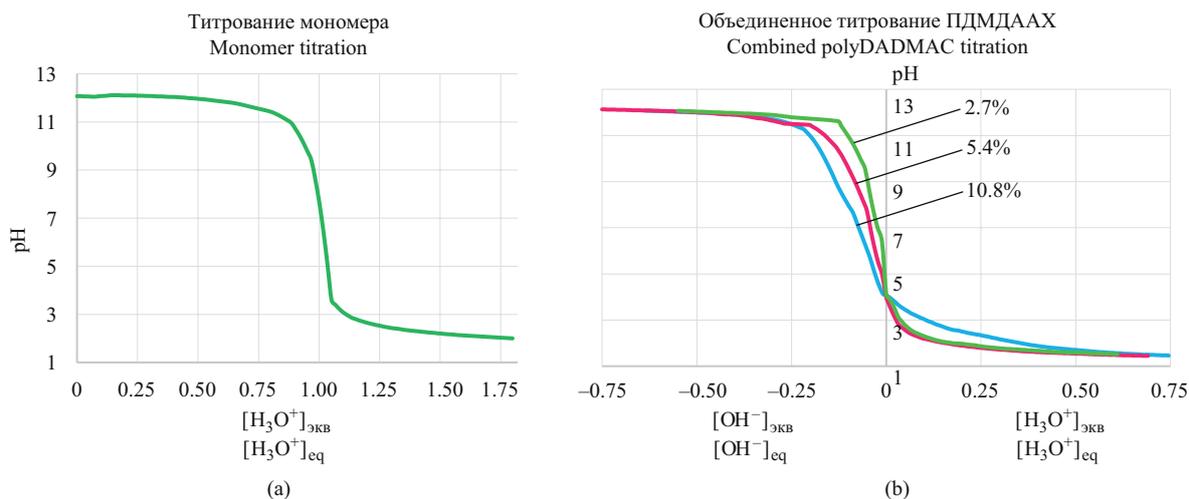


Рис. 7. (а) Кривая титрования мономера и (б) полная кривая титрования 0.3 М полиэлектролита NaOH 0.1 М и HCl 0.1 М. $[H_3O^+]_{эКВ} = n(HCl)/n(ПДМДААХ)$; $[OH^-]_{эКВ} = n(NaOH)/n(ПДМДААХ)$

Fig. 7. (a) Titration curve of the monomer and (b) the full titration curve of the 0.3 M polyelectrolyte with 0.1 M NaOH and 0.1 M HCl. $[H_3O^+]_{eq} = n(HCl)/n(polyDADMAC)$; $[OH^-]_{eq} = n(NaOH)/n(polyDADMAC)$

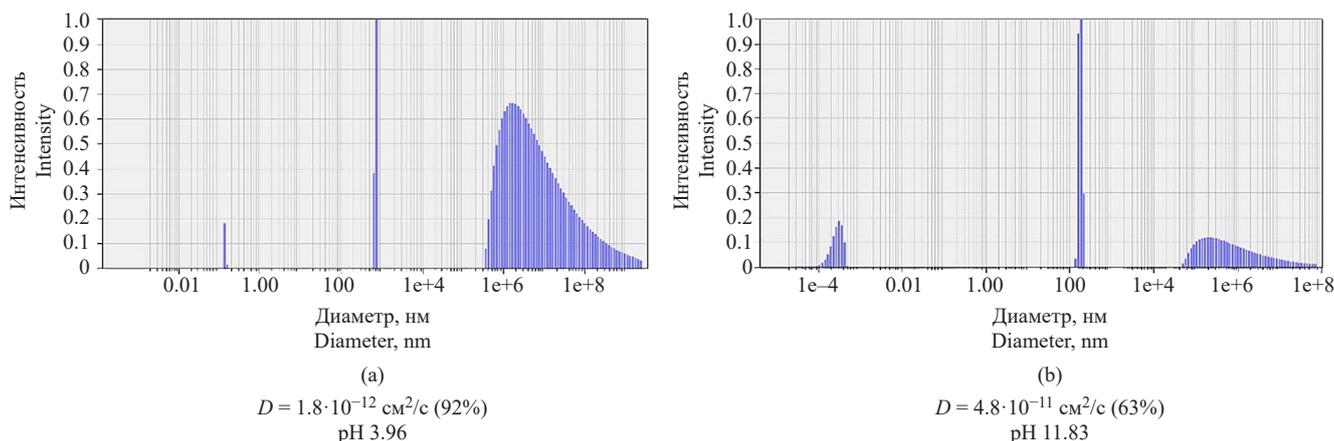


Рис. 8. (а) ДСР-спектры исходного 0.3 М раствора ПДМДААХ и (б) обработанного 0.3 М ПДМДАА–ОН

Fig. 8. Dynamic light scattering (DLS) spectra of the initial 0.3 M polyDADMAC and the treated 0.3 M polyDADMA–OH

В зависимости от концентрации полиэлектролита в ДСР-спектре может проявляться от трех до пяти мод движения [22, 23]. Коэффициенты диффузии D быстрых и медленных мод движения клубков макромолекул линейно зависят от концентрации полимера C_{II} [23, 24]:

$$D = D_0 \cdot (1 + K_D \cdot C_{II}), \quad (4)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при $C_{II} \rightarrow 0$, а константа коэффициента диффузии K_D определяется балансом объемных и гидродинамических взаимодействий. Природа быстрой моды до конца не ясна, в то время как медленная мода характеризует агрегацию или сжатие полимерной цепи в полимерный

клубок [23]. Коэффициенты диффузии медленной моды движения для ПКК с различными неорганическими кислотами представлены в таблице. Медленная мода движения M достигает микронных размеров и представляет наибольший интерес, т.к. содержится в максимальном количестве (таблица).

Как будет показано, состояние ПДМДААХ и количество мод движения полимерных клубков существенно зависит от природы аниона X^{n-} .

Спектры ДСР кислой ПДМДААХ и щелочной ПДМДАА–ОН форм полиэлектролита (рис. 8) заметно отличаются содержанием и коэффициентами диффузии медленной моды M_1 полимерных клубков, что подтверждает влияние природы аниона и кислотности на агрегацию полиэлектролита.

Таблица. Результаты потенциметрического титрования и данные по ДСР системы ПДМДАА–ОН + H_nX_m **Table.** Results of potentiometric titration and DLS data on polyDADMA–OH + H_nX_m system

Кислота Acid	$n_{\text{экв}}$ n_{eq}	pH _{ТЭ} pH _{EP}	К (ТЭ), % F (EP), %	М (ТЭ), % S (EP), %	D_M (ТЭ)·10 ¹¹ , см ² /с D_S (EP)·10 ¹¹ , см ² /с	$pK_a(H_nX)$	ΔH_s , кДж/моль ΔH_s , kJ/mol
–*	–	11.83*	8.2*	63.3*	4.80*	–	–
HClO ₄ **	0.359	4.69	50.2	48.9	0.03	–15.20	–88.41
HCl	0.205	4.75	22.7	75.0	13	–5.60	–74.52
HNO ₃	0.188	6.26	35.9	47.7	7.1	–1.64	–32.90
HBF ₄	0.087	7.36	1.9	97.1	58	–0.44	–
NH ₂ SO ₃ H	0.250	5.65	3.1	77.6	15	1.00	–
H ₂ SO ₄	0.048	7.67	66.3	28.6	0.68	–3.0 / 1.9	–76.73
H ₃ PO ₄	0.067 / 0.162	8.89 / 4.43	17.4	74.8	3.3	2.14 / 7.20 / 12.37	–10.71
H ₃ BO ₃	0.077 / 0.296	10.79 / 9.21	33.6	26.7	14	9.24 / 12.40 / 13.30	20.05
H ₅ IO ₆	0.184 / 0.336	8.64 / 4.76	64.9	20.4	6.1	3.29 / 8.31 / 11.60	–

Примечание:

* Данные для 0.3 М раствора ПДМДАА–ОН.

** Наблюдается выпадение осадка белого цвета.

$n_{\text{экв}} = n(H_nX)/n(\text{ПДМДАА–ОН})$.

ΔH_s — теплота сольватации H_nX_m в воде.

pH_{ТЭ} — значение pH в ТЭ кривой титрования.

D_M (ТЭ) — коэффициенты диффузии медленной моды в ТЭ, см²/с.

Note:

* Data for 0.3 M polyDADMA–OH solution.

** A white precipitate is formed.

$n_{\text{eq}} = n(H_nX)/n(\text{polyDADMA–OH})$.

ΔH_s is the heat of H_nX_m solvation in water.

pH_{EP} is the pH value at the equivalence points (EP) of the titration curve.

D_S (EP) are the diffusion coefficients of the slow mode at the EP, cm²/s.

Раствор ПДМДАА–ОН характеризуется более узким молекулярно-массовым распределением и повышением вклада быстрой моды движения (К) от 1.0 до 8.2%, в то время как доля медленной моды М падает с 92.0 до 63.3%, что, по-видимому, связано с изменением размера полимерного клубка при увеличении доли звеньев, содержащих анионы OH[–]. Коэффициент диффузии моды М увеличивается в 4 раза. Вместе с тем нельзя исключить адсорбцию на анионите части более крупных агрегатов.

В качестве неорганических кислот и солей были выбраны различные по силе (pK_a) и теплоте сольватации H_nX_m в воде (ΔH_s). Результаты

потенциметрического титрования и данные по ДСР системы ПДМДАА–ОН + H_nX_m для ТЭ приведены в таблице.

Как видно из таблицы, степень замещения анионов полиэлектролита на анионы кислот H_nX_m не превышает $n_{\text{экв}} = 0.184–0.336$, что подтверждает тот факт, что ПДМДААХ в растворе находится в форме полимерного непротекаемого клубка, и доступной для обмена является только часть анионов, находящаяся на поверхности полимерного клубка. В этом случае результатом обмена на анион X^{m-} является наличие 3 типов звеньев в структуре полиэлектролита (рис. 9).

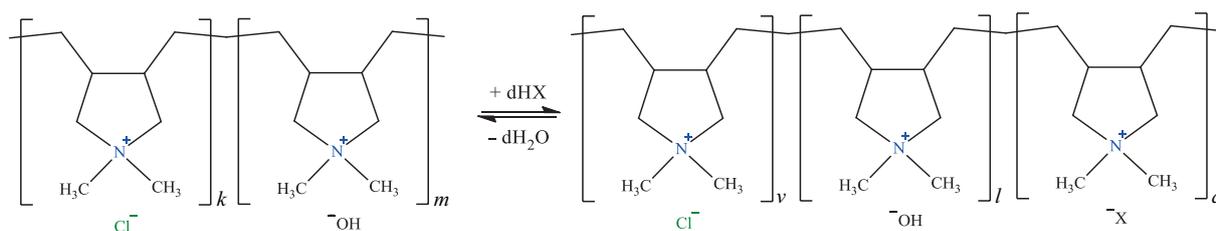


Рис. 9. Схема обмена анионов у аммониевых центров N⁺ ПДМДААХ с H_nX . $k + m = v + l + d$

Fig. 9. Scheme of anion exchange at ammonium N⁺ centers of polyDADMAC with H_nX ($k + m = v + l + d$)

В случае HClO_4 в ТЭ при титровании в системе наблюдается образование нерастворимого осадка белого цвета с крайне низким значением коэффициента диффузии медленной моды движения M с $D_M(\text{ТЭ}) = 3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$.

Степень замещения анионов одноосновных сильных кислот $n_{\text{эКВ}}$ возрастает с увеличением силы кислоты H_nX_m : $\text{HClO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{HBF}_4$, при этом ТЭ на кривой титрования симбатно смещается из кислой в щелочную область от $\text{pH}_{\text{ТЭ}} 4.69$ до 7.36 . Полученный результат с точки зрения кислотно-основного равновесия показывает, что реакция обмена аниона кислоты X^{n-} происходит преимущественно с участием аниона OH^- полиэлектролита. Исключение составляет аминокислота $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ с низким значением $\text{p}K_a(\text{H}_n\text{X}) = 1$ в ряду неорганических кислот, но которая способна дополнительно протонироваться по аминогруппе при титровании.

Низкое значение $n_{\text{эКВ}} = 0.048$ для сильной двухосновной кислоты H_2SO_4 и одновременное смещение $\text{pH}_{\text{ТЭ}} 7.67$ в щелочную область можно объяснить протеканием реакции обмена с образованием преимущественно аниона HSO_4^- с $\text{p}K_a = 1.9$. Аналогичный эффект наблюдается для других многоосновных кислот.

Трехосновные H_3PO_4 , H_3BO_3 и полиосновная — периодная H_5IO_6 — кислоты характеризуются двумя скачками потенциала pH , причем степень замещения второй стадии увеличивается $n_{\text{эКВ}}(\text{H}_2\text{X}^{2-}) > n_{\text{эКВ}}(\text{X}^{3-})$ с уменьшением заряда иона, несмотря на обратное

соотношение $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{X}^-) < \text{p}K_a(\text{H}_3\text{X})$, что согласуется с результатами работ [13, 18] по эффективности обмена анионов в ряду Гофмейстера. Изменение природы аниона влияет не только на степень замещения, но и на состояние полимерного клубка (рис. 10).

При понижении силы кислоты $\text{p}K_a$ в ряду кислот наблюдается увеличение коэффициента диффузии медленной моды M D_M [$\text{см}^2/\text{с}$]: $3 \cdot 10^{-13}$ (HClO_4); $7.1 \cdot 10^{-11}$ (HNO_3); $1.3 \cdot 10^{-10}$ (HCl); $5.8 \cdot 10^{-10}$ (HBF_4), что соответствует уменьшению степени ассоциации звеньев полимерного клубка ПКК в том же ряду. Высокое значение коэффициента диффузии медленной моды D_M для HBF_4 (таблица) можно также объяснить ее частичной диссоциацией в щелочной среде ПДМДАА–ОН на H_3BO_3 и HF с образованием ПКК с анионом F^- .

Установлено также, что уменьшение силы $\text{p}K_a$ приводит к появлению от 2 до 3 дополнительных промежуточных мод движения (P), которые относятся к модам взаимодействия между катионными центрами азота N^+ и анионами и говорит в пользу образования ПКК в форме СРИП с различными значениями коэффициентов диффузии D мод движения полимерных клубков.

При этом наблюдается как уширение, так и увеличение вклада быстрых (K) и промежуточных (P) мод движения в ряду $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$ (рис. 10, таблица), что объясняется нами наличием различных форм анионов кислых и средних солей.

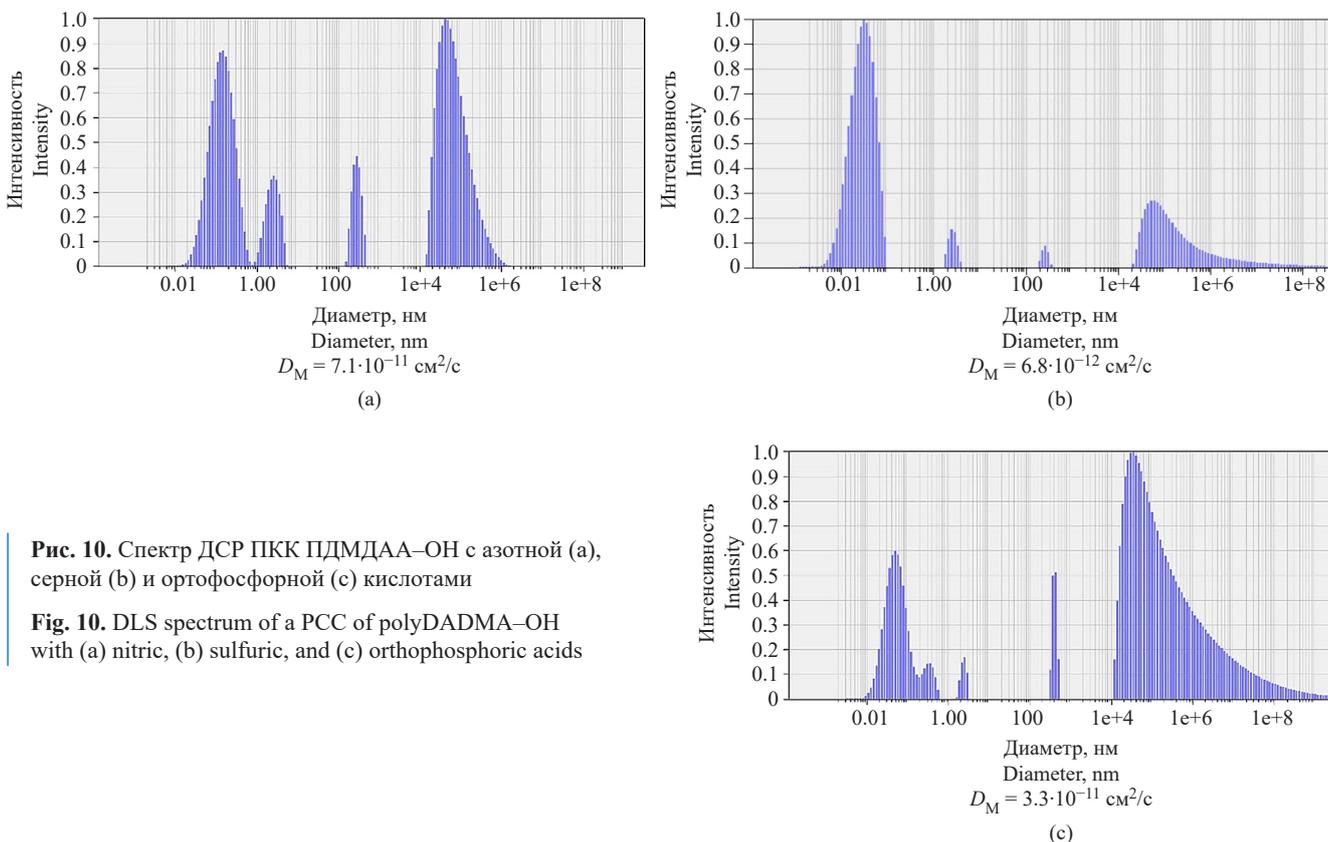


Рис. 10. Спектр ДСП ПКК ПДМДАА–ОН с азотной (а), серной (б) и ортофосфорной (с) кислотами

Fig. 10. DLS spectrum of a PCC of polyDADMA–OH with (a) nitric, (b) sulfuric, and (c) orthophosphoric acids

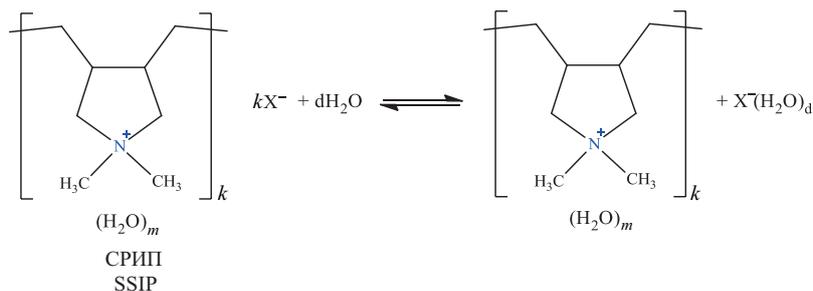


Рис. 11. Схема сольватации аниона СРИП. $X^- = ClO_4^-, Cl^-, NO_3^-, BF_4^-, HSO_4^-, H_2PO_4^-$

Fig. 11. Scheme of solvation of the solvent-separated ion pair (SSIP) anion: $X^- = ClO_4^-, Cl^-, NO_3^-, BF_4^-, HSO_4^-, H_2PO_4^-$

Полученный результат показывает, что важным фактором при обмене является также процесс сольватации анионов кислот X^{n-} молекулами воды (рис. 11), который будет влиять как на прочность ПКК, так и на степень диссоциации СРИП на полимерный катион и сольватированные анионы $X^-(H_2O)_d$.

Для оценки степени сольватации анионов X^{n-} в работе использованы теплоты растворения кислот H_nX . Понижение экзотермичности теплоты растворения неорганической кислоты от $\Delta H_s = -88.4$ до -10.71 кДж/моль кислот H_nX (таблица) приводит к симбатному уменьшению степени замещения анионов X^{n-} полимерного клубка от $n_{эКВ} = 0.359$ до 0.048, что подтверждает присутствие в растворе не только агрегатов СРИП, но и диссоциированных форм полиэлектролита. Исключение составляют серосодержащие кислоты H_2SO_4 и NH_2SO_3H , образующие при титровании анионы HSO_4^- и $NH_2SO_3^-$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ДСР, потенциометрии и ИК-спектроскопии показано, что полимерный электролит ПДМДААХ находится в водном растворе в форме непротекаемых полимерных клубков, представляющих собой полимерные сольватно-разделенные ионные пары СРИП. Установлено наличие обмена аниона Cl^- полиэлектролита на ион OH^- воды или анионы X^{n-} неорганических кислот с образованием звеньев полимерной цепи, содержащих различные противоионы. Обмен анионов протекает преимущественно на поверхности полимерного клубка, что ограничивает степень замещения анионов и зависит от силы, природы и основности кислот H_nX_m . Полученные формы замещенного полиэлектролита можно отнести к ПКК.

Замещение анионов сильных кислот X^{n-} происходит преимущественно с участием аниона OH^- полиэлектролита и снижается с уменьшением силы кислоты HX от $n_{эКВ} = 0.336$ до 0.07 в ряду $HClO_4 > HCl > HNO_3 > HBF_4 > H_2SO_4, H_3PO_4$, что приводит также

к существенным изменениям размеров ПКК клубка медленной моды движения, для которого величина коэффициента увеличивается от $D = 3.0 \cdot 10^{-13}$ см²/с до $1.3 \cdot 10^{-10}$ см²/с, что соответствует уменьшению степени ассоциации звеньев полимерного клубка ПКК в том же ряду.

Степень обмена для многоосновных кислот ограничивается образованием, в основном, одноосновных анионов $HSO_4^-, H_2PO_4^-$, соответствующих первой стадии замещения. Выпадение из тенденции влияния силы кислот H_3BO_3 и H_5IO_6 объясняется их способностью образования в растворе полимерных форм анионов, стабилизируемых полимерной матрицей ПДМДААХ.

Установлено, что важным фактором, влияющим на обмен анионов при аммониевых центрах ПЧАС, является степень сольватации анионов кислот X^{n-} молекулами воды. Понижение степени сольватации кислот (ΔH_s) H_nX_m в воде симбатно уменьшает степень замещения анионов X^{n-} полимерного клубка, а также прочность образующего ПКК и его способность диссоциировать на полимерный катион и сольватированные анионы $X^-(H_2O)_d$.

Вклад авторов

Я.Н. Голубева — проведение исследований, сбор и обработка материала, написание текста статьи.

А.В. Крылов — разработка концепции научной работы, критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания.

Т.А. Чеботарева — обзор публикаций по теме статьи.

Authors' contributions

Ya.N. Golubeva — conducting research, collecting and processing the material, and writing the text of the article.

A.V. Krylov — development of the concept of scientific work, critical revision with the introduction of valuable intellectual content.

T.A. Chebotareva — reviewing publications on the topic of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубева Я.Н., Чеботарева Т.А., Токарева А.А., Крылов А.В., Жеглатый П.В. Перспективы разработки методов очистки коллоидных осадков шлам – лигнина ОАО «Байкальского целлюлозного комбината» полимерными электролитами. *Химическая безопасность*. 2023;7(2):55–73. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.2.25004>
2. Monney I., Buamah R., Donkor E.A., et al. Treating waste with waste: the potential of synthesized alum from bauxite waste for treating car wash wastewater for reuse. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019;26(13):12755–12764. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04730-0>
3. Xin-Hui Su C., Tow Teng T., Morad N. Optimization of the Coagulation-Flocculation of Reactive Dye Wastewater Using Novel Inorganic-Organic Hybrid Polymer. *Iranica J. Energy Environ.* 2016;7(1):31–38.
4. Abujazar M., Karaağaç S.U., Bashir M.J.K., et al. Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review. *J. Cleaner Product.* 2022;345:131–133. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131133>
5. Кабанов В.А. От синтетических полиэлектролитов к полимер-субъединичным вакцинам. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2004;46(5):759–782.
6. Токарева А.А., Крылов А.В., Бондарева А.М., Чеботарева Т.А., Жеглатый П.В. Комплексные подходы к очистке сложно загрязненных сточных вод. *Химическая безопасность*. 2023;7(1):81–92. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24006>
7. Жеглатый П.В., Боброва И.В., Крылов А.В., Носик Н.Н., Носик Д.Н. Новые вирулицидные средства, содержащие комплекс на основе полипирролидиниевых полимеров: пат. 2782065 РФ. Заявка № 2021105431; заявл. 03.03.2021; опубл. 21.10.2022.
8. Kristianto H., Rahman H., Prasetyo S., et al. Removal of Congo red aqueous solution using *Leucaena leucocephala* seed's extract as natural coagulant. *Appl. Water Sci.* 2019;9:88. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0972-2>
9. Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H., et al. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *J. Hazardous Mater.* 2011;185(2–3): 1536–1542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.084>
10. Нестеров Ю.В. *Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания*. М.: ОАО «Атомредметзолото»; 2007. 480 с.
11. Матвейчук Ю.В., Станисhevский Д.В. Анионообменная экстракция дивалентных анионов растворами высших четвертичных аммониевых солей с различной стерической доступностью обменного центра. *Журн. аналит. химии*. 2020;75(6):496–501. <https://doi.org/10.31857/S0044450220040106>
12. Kuzmin V.I., Gudkova N.V., Kuzmin D.V., et al. Effect of solvation-dehydration of quaternary ammonium base salts in the organic phase on the selectivity of anion-exchange extraction. *Sep. Sci. Technol.* 2023;58(7):1283–1294. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3967023>
13. Егоров В.В., Рахманько Е.М., Помеленок Е.В., Окаев Е.Б. Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на анионообменную экстракцию дивалентных ионов. *Журн. физ. химии*. 2006;80(6):1104–1109.
14. Merenbloom S.I., Flick T.G., Daly M.P., et al. Effects of select anions from the Hofmeister series on the gas-phase conformations of protein ions measured with traveling-wave ion mobility spectrometry/mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2011;22(11):1978–1990. <https://doi.org/10.1007/s13361-011-0238-1>

REFERENCES

1. Golubeva Ya.N., Chebotareva T.A., Tokareva A.A., Krylov A.V., Zheglaty P.V. Prospects the development of urification methods of sludge-lignin deposits of JSC “Baikal Pulp Mill” with polymer electrolytes. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chem. Safety Sci.* 2023;7(2):55–73 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.2.25004>
2. Monney I., Buamah R., Donkor E.A., et al. Treating waste with waste: the potential of synthesized alum from bauxite waste for treating car wash wastewater for reuse. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019;26(13):12755–12764. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04730-0>
3. Xin-Hui Su C., Tow Teng T., Morad N. Optimization of the Coagulation-Flocculation of Reactive Dye Wastewater Using Novel Inorganic-Organic Hybrid Polymer. *Iranica J. Energy Environ.* 2016;7(1):31–38.
4. Abujazar M., Karaağaç S.U., Bashir M.J.K., et al. Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review. *J. Cleaner Product.* 2022;345:131–133. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131133>
5. Kabanov V.A. From synthetic polyelectrolytes to polymer-subunit vaccines. *Pure Appl. Chem.* 2004;76(9):1659–1677. <https://doi.org/10.1351/pac200476091659> [Original Russian Text: Kabanov V.A. From synthetic polyelectrolytes to polymer-subunit vaccines. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*. 2004;46(5):759–782 (in Russ.).]
6. Tokareva A.A., Krylov A.V., Bondareva A.M., Chebotareva T.A., Zheglaty P.V. Integrated approaches to the treatment of highly polluted wastewater. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chem. Safety Sci.* 2023;7(1):81–92 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24006>
7. Zheglaty P.V., Bobrova I.V., Krylov A.V., Nosik N.N., Nosik D.N. *New Virucidal Agents Containing Complex Based on Polypyrrolidinium Polymers*: RF Pat. 2782065. Publ. 21.10.2022 (in Russ.).
8. Kristianto H., Rahman H., Prasetyo S., et al. Removal of Congo red aqueous solution using *Leucaena leucocephala* seed's extract as natural coagulant. *Appl. Water Sci.* 2019;9:88. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0972-2>
9. Zhao Y.X., Gao B.Y., Shon H., et al. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *J. Hazardous Mater.* 2011;185(2–3): 1536–1542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.084>
10. Nesterov Yu.V. *Ionity i ionoobmen. Sorbtsionnaya tekhnologiya pri dobyche urana i drugikh metallov metodom podzemnogo vyshchelachivaniya (Ionites and Ion Exchange. Sorption Technology in the Extraction of Uranium and Other Metals by Underground Leaching)*. Moscow: Atomredmetzoloto; 2007. 480 p. (in Russ.).
11. Matveichuk Yu.V., Stanishevskii D.V. Anion-Exchange Extraction of Doubly Charged Anions by Higher Quaternary Ammonium Salts with Different Steric Accessibility of the Exchange Center. *J. Anal. Chem.* 2020;75(6):711–716. <https://doi.org/10.1134/S1061934820040097> [Original Russian Text: Matveichuk Yu.V., Stanishevskii D.V. Anion-Exchange Extraction of Doubly Charged Anions by Higher Quaternary Ammonium Salts with Different Steric Accessibility of the Exchange Center. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2020;75(6):496–501 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044450220040106>]
12. Kuzmin V.I., Gudkova N.V., Kuzmin D.V., et al. Effect of solvation-dehydration of quaternary ammonium base salts in the organic phase on the selectivity of anion-exchange extraction. *Sep. Sci. Technol.* 2023;58(7):1283–1294. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3967023>

15. Xie W.J., Liu C.W., Yang L.J., *et al.* On the molecular mechanism of ion specific Hofmeister series. *Sci. China Chem.* 2014;57(1):36–47. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-5019-1>
16. Цыганов А.Р., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л. Анионообменная экстракция кислотных красителей солями триниолоктадециламмония. *Вестні АН БССР. Серія хімічних наук.* 1980;2:61–66.
17. Egorov V.V., Rakhman'ko E.M., Okaev E.B., Pomelenok E.V., Nazarov V.A. Effects of ion association of lipophilic quaternary ammonium salts in ion-exchange and potentiometric selectivity. *Talanta.* 2004;63(1):119–130. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.11.019>
18. Тегер А.А. *Физико-химия полимеров.* М.: Научный мир; 2007. 573 с.
19. Anouti M., Caillon-Caravanier M., Le Floch C. Alkylammonium-Based Protic Ionic Liquids. II. Ionic Transport and Heat-Transfer Properties: Fragility and Ionicity Rule. *J. Phys. Chem. B.* 2008;112(31):9412–9416. <https://doi.org/10.1021/jp803489n>
20. Wilkes J.S. A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.* 2002;4(2):73–80. <https://doi.org/10.1039/B110838G>
21. Pernak J., Legosz B., Walkiewicz F., Klejdysz T., Borkowsky A., Chrzanowski L. Ammonium ionic liquids with anion of natural origin. *RSC Adv.* 2015;5(80):65471–65480. <https://doi.org/10.1039/C5RA11710K>
22. Eneh C.L., Nixon K., Lalwani S.M., *et al.* Solid-Liquid-Solution Phases in Poly(diallyldimethylammonium) / Poly(acrylic acid) Polyelectrolyte Complexes at Varying Temperatures. *Macromolecules.* 2024;57(5):2363–2375. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c00258>
23. Есакова А.С., Лаптинская Т.В., Литманович Е.А. Диффузия полидиаллилдиметиламмония хлорида в водных растворах с добавленной солью. *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия.* 2010;2:50–56.
24. Литманович Е.А., Орленева А.П., Королев Б.А., Касаикин В.А., Куличихин В.Г. Динамика полимерной цепи в водных и водно-солевых растворах полидиметилдиаллилдиаммоний хлорида. *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2000;42(6):1035–1041.
25. Marcelo G., Tarazona M. P., Saiz E. Solution properties of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). *Polymer.* 2005;46(8):2584–2594. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.01.078>
26. Литманович Е.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Влияние концентрационного режима раствора поли-(N,N')-диаллилдиметиламмоний хлорида на процессы самоорганизации в его смеси с додецилсульфатом натрия. *Доклады Академии наук.* 2000;373(3):350–354.
27. Jia X., Zhan X., Gong X., *et al.* Thermal decomposition mechanism of poly(dimethyldiallylammonium chloride). *Therm. Anal. Calorim.* 2022;147(7):4589–4596. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10860-w>
28. Krylov A.V., Tokareva A. A., Syromyatnikov P.A., Novichkova P.M., Zheglatiy P.V. Abnormal behavior of supramolecular systems based on quaternary ammonium salts and hydroxides in aqueous solutions. *AIP Conf. Proc.* 2022;2390(1):020040. <https://doi.org/10.1063/5.0070097>
13. Egorov V.V., Rakhman'ko E.M., Pomelenok E.V., *et al.* Effect of the steric accessibility of the exchange site in long-chain quaternary ammonium salts on the anion-exchange extraction of divalent ions. *Russ. J. Phys. Chem.* 2006;80(6):969–973. <https://doi.org/10.1134/S0036024406060239> [Original Russian Text: Egorov V.V., Rakhman'ko E.M., Pomelenok E.V., Okaev E.B. Effect of the steric accessibility of the exchange site in long-chain quaternary ammonium salts on the anion-exchange extraction of divalent ions. *Zhurnal fizicheskoi khimii.* 2006;80(6):1104–1109 (in Russ.).]
14. Merenbloom S.I., Flick T.G., Daly M.P., *et al.* Effects of select anions from the Hofmeister series on the gas-phase conformations of protein ions measured with traveling-wave ion mobility spectrometry/mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2011;22(11):1978–1990. <https://doi.org/10.1007/s13361-011-0238-1>
15. Xie W.J., Liu C.W., Yang L.J., *et al.* On the molecular mechanism of ion specific Hofmeister series. *Sci. China Chem.* 2014;57(1):36–47. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-5019-1>
16. Tsyganov A.R., Rakhman'ko E.M., Starobinets G.L. Anion exchange extraction of acid dyes with trinonyloctadecylammonium salts. *Izvestiya AN BSSR. Seriya khimicheskikh nauk = Proceedings of Academy of Sciences of BSSR. Chemical Series.* 1980;2:61–66 (in Russ.).
17. Egorov V.V., Rakhman'ko E.M., Okaev E.B., Pomelenok E.V., Nazarov V.A. Effects of ion association of lipophilic quaternary ammonium salts in ion-exchange and potentiometric selectivity. *Talanta.* 2004;63(1):119–130. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.11.019>
18. Тегер А.А. *Физико-химия полимеров (Physico-Chemistry of Polymers).* Moscow: Nauchnyi mir; 2007. 573 p. (in Russ.).
19. Anouti M., Caillon-Caravanier M., Le Floch C. Alkylammonium-Based Protic Ionic Liquids. II. Ionic Transport and Heat-Transfer Properties: Fragility and Ionicity Rule. *J. Phys. Chem. B.* 2008;112(31):9412–9416. <https://doi.org/10.1021/jp803489n>
20. Wilkes J.S. A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.* 2002;4(2):73–80. <https://doi.org/10.1039/B110838G>
21. Pernak J., Legosz B., Walkiewicz F., Klejdysz T., Borkowsky A., Chrzanowski L. Ammonium ionic liquids with anion of natural origin. *RSC Adv.* 2015;5(80):65471–65480. <https://doi.org/10.1039/C5RA11710K>
22. Eneh C.L., Nixon K., Lalwani S.M., *et al.* Solid-Liquid-Solution Phases in Poly(diallyldimethylammonium) / Poly(acrylic acid) Polyelectrolyte Complexes at Varying Temperatures. *Macromolecules.* 2024;57(5):2363–2375. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c00258>
23. Esakova A.S., Laptinskaya T.V., Litmanovich E.A. Diffusion of polydiallyldimethylammonium chloride in aqueous solutions with added salt. *Moscow University Physics Bulletin.* 2010;65(2):119–125. <https://doi.org/10.3103/S0027134910020098> [Original Russian Text: Esakova A.S., Laptinskaya T.V., Litmanovich E.A. Diffusion of polydiallyldimethylammonium chloride in aqueous solutions with added salt. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 3. Fizika. Astronomiya.* 2010;2:50–56 (in Russ.).]
24. Litmanovich E.A., Orleeva A.P., Korolev B.A., Kasaikin V.A., Kulichikhin V.G. Dynamics of the polymer chain in aqueous and salt-containing aqueous solutions of poly(dimethyl diallylammonium chloride). *Polym. Sci. Ser. A.* 2000;42(6):689–693.

- [Original Russian Text: Litmanovich E.A., Orleneva A.P., Korolev B.A., Kasaikin V.A., Kulichikhin V.G. Dynamics of the polymer chain in aqueous and salt-containing aqueous solutions of poly(dimethyl diallylammonium chloride). *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A.* 2000;42(6):1035–1041 (in Russ.).]
25. Marcelo G., Tarazona M. P., Saiz E. Solution properties of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). *Polymer.* 2005;46(8):2584–2594. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.01.078>
26. Litmanovich E.A., Kasaikin V.A., Zezin A.B., Kabanov V.A. Effect of the concentration of poly-(*N,N'*-diallyldimethylammonium chloride) in a solution on the self-organization in its mixtures with sodium dodecyl sulfate. *Doklady Physical Chemistry.* 2000;373(1–3):121–124. [Original Russian Text: Litmanovich E.A., Kasaikin V.A., Zezin A.B., Kabanov V.A. Effect of the concentration of poly-(*N,N'*-diallyldimethylammonium chloride) in a solution on the self-organization in its mixtures with sodium dodecyl sulfate. *Doklady Akademii nauk.* 2000;373(3):350–354 (in Russ.).]
27. Jia X., Zhan X., Gong X., *et al.* Thermal decomposition mechanism of poly(dimethyldiallylammonium chloride). *Therm. Anal. Calorim.* 2022;147(7):4589–4596. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10860-w>
28. Krylov A.V., Tokareva A. A., Syromyatnikov P.A., Novichkova P.M., Zheglatiy P.V. Abnormal behavior of supramolecular systems based on quaternary ammonium salts and hydroxides in aqueous solutions. *AIP Conf. Proc.* 2022;2390(1):020040. <https://doi.org/10.1063/5.0070097>

Об авторах

Голубева Ярослава Николаевна, аспирант, кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: golubeva.ya.n@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0008-2344-6933>

Крылов Александр Владимирович, к.х.н., доцент, кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: allylnmr@yandex.ru. Scopus Author ID 57484351900, SPIN-код РИНЦ 5633-1360, <https://orcid.org/0000-0002-2389-9026>

Чеботарева Татьяна Александровна, магистр, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: chiebotariova.t@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0008-8412-7098>

About the Authors

Yaroslava N. Golubeva, Postgraduate Student, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: golubeva.ya.n@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0008-2344-6933>

Alexander V. Krylov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: allylnmr@yandex.ru. Scopus Author ID 57484351900, RSCI SPIN-code 5633-1360, <https://orcid.org/0000-0002-2389-9026>

Tatyana A. Chebotareva, Master Student, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: chiebotariova.t@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0008-8412-7098>

УДК 542.87; 541.49:546.657

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-372-381>

EDN QNZATD



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Комплексы редкоземельных элементов в биосистемах с комплексонами, гепарином, антибиотиками для применения в качестве электродактивного вещества мембранных ионселективных электродов

Т.В. Крюков[✉], М.А. Феофанова, В.М. Никольский, А.И. Иванова, И.А. Каплунов

Тверской государственный университет, Тверь, 170100 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: p528491@yandex.ru

Аннотация

Цели. В настоящее время остро стоит вопрос сохранения благоприятной экологической обстановки на планете, поэтому интересны работы по созданию ионселективных электродов (ИСЭ) на базе комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) в экологически безопасных биосистемах. Цель работы — изучить возможности использования комплексов РЗЭ для создания ИСЭ с откликом на цефазолин. Создаваемые потенциометрические сенсоры позволят проводить экспрессное определение антибиотиков в микрообъемных пробах.

Методы. В работе реализован синтез электродактивных комплексов РЗЭ с цефазолином. Для идентификации полученных электродактивных веществ и изучения их физико-химических характеристик использованы элементный анализ с помощью растрового электронного микроскопа, инфракрасная спектроскопия, синхронный термический анализ и потенциометрия.

Результаты. Получены ранее не исследованные комплексы церия и лютеция с цефазолином с целью их использования в качестве электродактивного вещества для создания ИСЭ. Изучены их физико-химические характеристики. Для созданных ИСЭ исследованы их эксплуатационные характеристики, зависимость электродных потенциалов от концентрации аналита, а также изучены стабильность созданных ИСЭ и время отклика сигнала электрода, помещенного в исследуемую пробу. Созданные мембранные электроды стабильны, имеют концентрационный диапазон эксплуатации рС 1–3 и могут быть использованы в диапазоне рН 4–8. Проверка селективности ИСЭ по отношению к ионам Na⁺ и K⁺ показала, что электроды эффективны даже при их тысячекратном присутствии. Работоспособность электродов проверена на модельных объектах.

Выводы. Показано, что впервые созданные комплексы РЗЭ с цефазолином могут успешно использоваться в качестве электродактивных веществ для изготовления мембранных ИСЭ на цефалоспориновые антибиотики.

Ключевые слова

координационные соединения редкоземельных элементов, комплексоны, гепарин, комплексы цефазолина, цефалоспорины, ионселективные электроды

Поступила: 26.11.2024

Доработана: 07.03.2025

Принята в печать: 31.05.2025

Для цитирования

Крюков Т.В., Феофанова М.А., Никольский В.М., Иванова А.И., Каплунов И.А. Комплексы редкоземельных элементов в биосистемах с комплексонами, гепарином, антибиотиками для применения в качестве электродактивного вещества мембранных ионселективных электродов. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(4):372–381. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-372-381>

RESEARCH ARTICLE

Rare-earth element complexes with complexones, heparin, and antibiotics in biosystems for use as electrode-active materials in membrane ion-selective electrodes

Timofey V. Kryukov✉, Mariana A. Feofanova, Viktor M. Nikol'skii, Alexandra I. Ivanova, Ivan A. Kaplunov

Tver State University, Tver, 170100 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: p528491@yandex.ru

Abstract

Objectives. The creation of ion-selective electrodes (ISEs) based on rare-earth element (REE) complexes in environmentally friendly biosystems is of interest due to the increased relevance of environmental management. The work sets out to study the possibility of using REE complexes for creating ISEs sensitive to cefazolin. The created potentiometric sensors can be used for rapid determination of antibiotics in microvolume samples.

Methods. The work presents the synthesis of electrode-active REE complexes with cefazolin. In order to identify the obtained electrode-active substances and investigate their physicochemical characteristics, the following methods were used: elemental analysis with a scanning electron microscope, infrared spectroscopy, simultaneous thermal analysis, and potentiometry.

Results. Previously unstudied complexes of cerium and lutetium with cefazolin were obtained for use as an electrode-active substance for creating ISEs. The physicochemical characteristics of the complexes were investigated. For the created ISEs, the following characteristics were studied: performance characteristics, the dependence of electrode potentials on the analyte concentration, stability, and the response time of the electrode placed in the sample under study. The created membrane electrodes are stable, have a concentration range of operation of pC 1–3, and can be used in the pH range 4–8. Testing of the selectivity of the ISEs with respect to Na⁺ and K⁺ ions showed that the electrodes are effective even in a thousandfold excess. The performance of the electrodes was tested using model systems.

Conclusions. Novel REE–cefazolin complexes were successfully demonstrated for use as electrode-active substances for the manufacture of membrane ISEs sensitive to cephalosporin antibiotics.

Keywords

coordination compounds of rare-earth elements, complexones, heparin, cefazolin complexes, cephalosporins, ion-selective electrodes

Submitted: 26.11.2024

Revised: 07.03.2025

Accepted: 31.05.2025

For citation

Kryukov T.V., Feofanova M.A., Nikol'skii V.M., Ivanova A.I., Kaplunov I.A. Rare-earth element complexes with complexones, heparin, and antibiotics in biosystems for use as electrode-active materials in membrane ion-selective electrodes. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(4):372–381. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-372-381>

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие химии комплексных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) обеспечило накопление большого фактического материала по физико-химическим свойствам созданных комплексов и сферам их применения с учетом индивидуальных свойств. Индивидуальность отдельных представителей РЗЭ впервые отметил Д.И. Менделеев, как «один из истинных укрепителей Периодического закона» [1].

Сегодня остро встает вопрос сохранения благоприятной экологической обстановки на нашей планете. Поэтому особый интерес представляют работы

по изучению процессов комплексообразования РЗЭ в различных биосистемах, например, с экологически безопасными комплексонами, производными янтарной кислоты (КПЯК). С целью максимального снижения негативного воздействия человека на окружающую среду совершенствуются не только способы добычи и разделения РЗЭ, но и методы их вторичной утилизации. Описано применение иминодиянтарной кислоты для извлечения некоторых РЗЭ методом адсорбции [2]. Попутно следует обратить внимание и на обратную задачу, а именно, на запатентованный синтез иминодиянтарной кислоты с применением лантаноидных катализаторов [3].

Уникальная способность КПЯК проявлять высокие комплексообразующие свойства в сочетании с тем, что эти лиганды в природных условиях способны к быстрому разложению и не накапливаются в сбросах [4–7], обеспечила им широкий спектр применения, в том числе и в «зеленой химии» [8–11]. Вызывают интерес результаты изучения комплексов лантаноидов с биуретом [12].

Введение ионов РЗЭ в биосистемы (например, человеческий организм) значительно повышает эффективность таких антикоагулянтов крови, как гепарин. В процессе изучения процессов комплексообразования гепарина с РЗЭ нами было проведено термохимическое исследование комплексов неодима с гепарином. Процесс дегидратации комплекса Nd с гепарином начинается уже при температуре 40°C и продолжается вплоть до 190°C. После дегидратации при 190°C и вплоть до 420°C происходит разрушение гликозидной связи и углеродного скелета гепарина. При температуре 400–450°C часть продуктов горения соединяется с неодимом, образуя $Nd_2(SO_4)_3$. В ходе дальнейшего разложения (выше 600°C) он подвергается деструкции до оксисульфата неодима $Nd_2O_2SO_4$ [13]. Нами установлено, что атомы лантаноидов координируются гепарином посредством карбоксилатной, гидроксильной, сульфатной и аминосульфатной групп, проявляя дентатность, равную четырем [14].

В данной работе представлены результаты изучения процессов комплексообразования РЗЭ с антибиотиками, в частности, с цефазолином. Ранее было показано, что цефазолин в металлокомплексах РЗЭ бидентатен [15] за счет образования координационных связей через амидную и карбоксилатную группы.

Исследование новых антибактериальных объектов является востребованным в химико-фармацевтической промышленности. Определение антибиотиков, как одной из групп лекарственных соединений, получивших широкое распространение, но в то же время обладающих потенциальной опасностью для здоровья человека, является одной из актуальных проблем современной аналитической химии. Объекты, в которых необходимо определять и контролировать содержание антибиотиков, весьма разнообразны: фармацевтические препараты, биологические жидкости организма человека и животных, продукты питания, сточные воды фармацевтических предприятий [16].

Обычно для исследования цефалоспориновых антибиотиков используют спектроскопические, хроматографические, электрохимические и другие методы. Основными методами определения цефалексина, цефуросима, цефиксима в лекарственных и биологических средах являются хроматография [17, 18],

спектроскопия [19] и вольтамперометрия [20, 21]. Перечисленные методы, как правило, требуют дорогостоящего оборудования, реактивов, квалифицированных операторов, занимают длительное время и не позволяют осуществлять экспрессное определение содержания антибиотиков в клинических и биохимических лабораториях, тогда как потенциометрические сенсоры показали возможность экспрессного определения действующих веществ даже в микрообъемных пробах [16, 22]. Оперативное определение антибиотиков в биологических жидкостях и лекарственных формах препаратов необходимо для изучения физиологических и биохимических процессов, протекающих в организме, а также для обеспечения эффективного контроля лекарственных средств.

Установлено, что молекулы, обладающие антимикробной активностью, должны быть амфифильной природы и обладать гидрофобностью [23]. Достаточной гидрофобностью обладают и комплексы РЗЭ с цефазолином, что обеспечивает их низкую растворимость в воде. Этот факт позволяет использовать комплексы РЗЭ с цефазолином в качестве электроактивного вещества при изготовлении мембранных ионселективных электродов (ИСЭ) на цефалоспориновые антибиотики.

В связи с этим, целью данной работы является новое направление исследования физико-химических характеристик комплексов РЗЭ с цефазолином для установления возможности создания ИСЭ с откликом на цефазолин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установление потенциометрических характеристик комплексов РЗЭ с цефазолином и контроль pH среды осуществляли с использованием иономера И-160МП (ООО «Измерительная техника», Москва, Россия). Время отклика электродов определяли по секундомеру. Для снятия инфракрасных (ИК) спектров готовились образцы в виде таблеток с KBr (х.ч., АО «База № 1 Химреактивов», Россия). Спектры образцов, содержащих 2 мг испытуемого вещества на 200 мг KBr, записывали на спектрометре с Фурье-преобразователем Alpha (Bruker, Германия) в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Синхронный термический анализ образцов осуществляли на приборе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch Group, Германия) в атмосфере воздуха. Элементный химический анализ образцов проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV с помощью аналитической приставки для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (Oxford INCA Energy, Великобритания).

Для создания ИСЭ с откликом на цефазолин использовалась натриевая соль цефазолина (NaCzI, Деко, Москва, Россия). Растворы хлоридов РЗЭ готовили из реактивов квалификации х.ч. (ООО «Химкрафт», Россия), их точные концентрации устанавливали комплексонометрическим титрованием [24].

Электродактивные вещества получали, смешивая водные растворы хлорида церия или лутеция и натриевой соли цефазолина в мольном соотношении 1 : 4. Затем эти вещества отделяли центрифугированием и высушивали при комнатной температуре (20°C) в эксикаторе над слоем силикагеля. Полученные образцы хранили в эксикаторе над слоем силикагеля в закрытом шкафу во избежание воздействия света. Исходный раствор цефазолина концентрацией 0.1 М готовили по навеске, более разбавленные — методом разбавления исходного. Для получения мембран использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70 (ОАО «САЯНХИМПЛАСТ», Россия), диоктилфталат (ДОФ) (ООО «Химпром-М», Россия) и циклогексанон (АО «База № 1 Химреактивов», Россия). В состав созданных ионселективных мембран входили: 1 мас. % электродактивного вещества, 1 мас. % ДОФ и 98 мас. % ПВХ.

Перед началом эксперимента ИСЭ вымачивали 1 ч в растворе цефазолина с концентрацией 0.01 М. Для регистрации электродных потенциалов использовали электрохимическую ячейку:

Ag	AgCl	Раствор цефазолина (0.01 М) + + раствор KCl (0.1 М) Cefazolin solution (0.01 M) + + KCl solution (0.1 M)	Ионселективная мембрана Ion-selective membrane	Исследуемый раствор Test solution	Насыщенный раствор KCl Saturated KCl solution	AgCl	Ag
----	------	---	---	--------------------------------------	--	------	----

Таблица. Результаты элементного анализа

Table. Results of elemental analysis

Образец Sample	Брутто формула Molecular formula	Элементный состав Elemental composition	C, %	N, %	O, %	S, %	Me, %
CeCzI ₃	C ₄₂ H ₄₂ CeN ₂₄ O ₁₂ S ₉	Вычислено Calculated	33.51	22.34	12.76	19.15	9.30
		Найдено Found	34.94	22.34	13.05	19.72	9.36
LuCzI ₃	C ₄₂ H ₄₂ LuN ₂₄ O ₁₂ S ₉	Вычислено Calculated	31.68	21.11	15.07	18.12	10.99
		Найдено Found	31.66	21.07	15.05	18.09	10.95

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлен вычисленный и экспериментально определенный элементный состава металлокомплекса. Полученные данные позволяют однозначно установить внутреннюю сферу металлокомплекса, за исключением атомов водорода, которые невозможно обнаружить методом рентгеноспектрального электронно-зондового анализа.

Согласно полученным данным, в образцах не содержатся натрий и хлор. Было установлено, что состав внутренней сферы металлокомплекса отвечает мольному соотношению [металл] : [лиганд] = 1 : 3.

Сравнение ИК-спектров чистой натриевой соли и синтезированных соединений (рис. 1) позволяет сделать вывод о том, что при взаимодействии натриевой соли цефазолина с катионами РЗЭ не происходит изменений в химической структуре цефазолина, т.к. полученные спектры схожи между собой.

Расшифровка ИК-спектра натриевой соли цефазолина показала, что широкая полоса 3430 см⁻¹ соответствует колебаниям гидроксильной группы, которая участвует в образовании водородных связей с координированными молекулами воды [25, 26].

В соответствии с данными исследований [26, 27], карбоксильная группа характеризуется частотой 1761 см⁻¹, а полоса 1680 см⁻¹ соответствует амидной группировке -C=O. Указанные волновые числа характеристических полос поглощения карбоксильной и амидной групп цефазолина соотносятся с данными, приведенными в более ранней работе [19], причем сдвиг полосы симметричных валентных колебаний карбоксильной группы 1545 см⁻¹ означает координацию через эту группу. Полоса 1490 см⁻¹ нами отнесена к колебаниям C=C ароматической структуры. Полосы 1241, 1183, 1100 и 1062 см⁻¹ идентифицируют колебания группы CN.

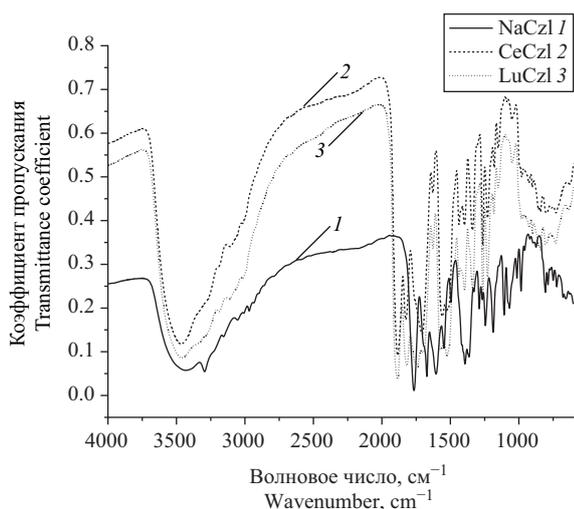


Рис. 1. ИК-спектры цефазолина (1), металлокомплекса церия (2) и металлокомплекса лютетия (3)

Fig. 1. Infrared spectra of cefazolin (1), cerium metal complex (2), and lutetium metal complex (3)

На представленных спектрах наших образцов наблюдается сдвиг полосы гидроксильной группы (3439 cm^{-1}), сдвиг полосы колебаний амидной $\text{C}=\text{O}$ (1681 cm^{-1}), сдвиг полосы симметричных валентных колебаний карбоксильной группы (1566 cm^{-1}).

Атомы азота не участвуют в координации, т.к. не было установлено существенных сдвигов полос колебаний CN .

Совпадение полос валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{S}-\text{C})$ как у натриевой соли (669 cm^{-1}), так и в металлокомплексах (670 cm^{-1}) тиазольного цикла свидетельствует о том, что атом серы не принимает участия в процессе комплексообразования. Аналогичная картина наблюдалась и в спектре металлокомплекса лютетия.

С учетом сдвигов полос поглощения амидной и карбоксилатной групп констатируем, что цефазолин координируется бидентантно через амидную и карбоксилатную группы.

Результаты термического анализа CeCzI (кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)) приведены на рис. 2. Потеря массы в интервале от 39 до 120°C связана с испарением адсорбционной и кристаллизационной воды, изменение массы в этом интервале температур составило 1.48% , причем изменение массы в интервале от 100 до 120°C составило 0.31% . Пик при температуре 222.7°C отвечает разрушению структуры металлокомплекса и окислению лиганда [15].

Исследование стабильности ИСЭ показало, что дрейф потенциала в среднем одинаков и составляет

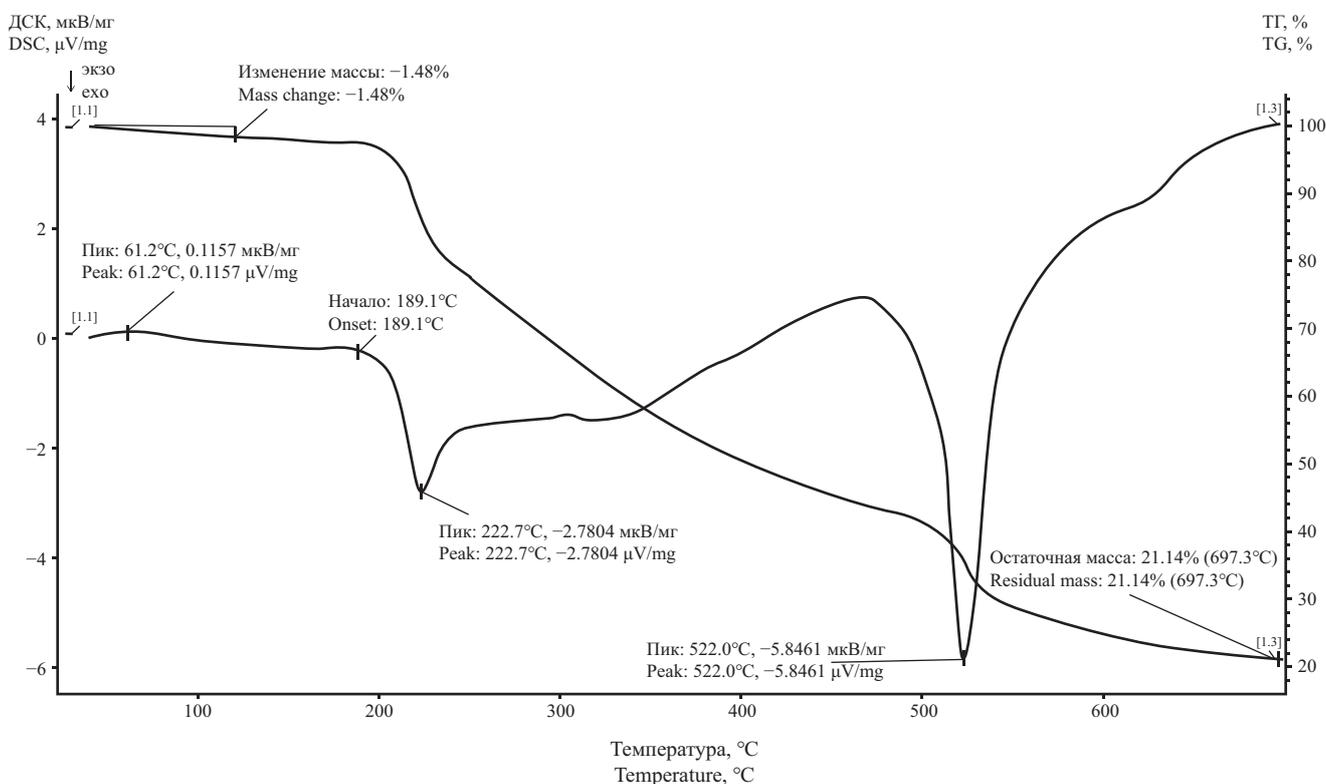


Рис. 2. Кривые ТГ/ДСК образца CeCzI

Fig. 2. TG/DSC curves of CeCzI sample

2–5 мВ/сут. По секундомеру определено, что время отклика составляет около 45 с для 10^{-1} – 10^{-3} М растворов. На рис. 3 представлены графики зависимости потенциалов ИСЭ от концентрации цефазолина как для мембран с металлокомплексом церия, так и для мембран с металлокомплексом лютеция.

В интервале логарифмов концентраций рС 1–3 экспериментальные точки описываются уравнением прямой. Линейный участок электродной функции свидетельствует о возможности практического использования ИСЭ для определения цефазолина. Также нами было учтено, что на работу электрода могут влиять как величина рН среды, так и присутствие сопутствующих катионов. Методом смешанных растворов были определены коэффициенты селективности для Na^+ и K^+ ($1.5 \cdot 10^{-3}$ и $1.4 \cdot 10^{-3}$ соответственно). Установлено, что потенциал электрода не зависит от кислотности среды в диапазоне рН 4–8 при концентрации цефазолина 0.1 М.

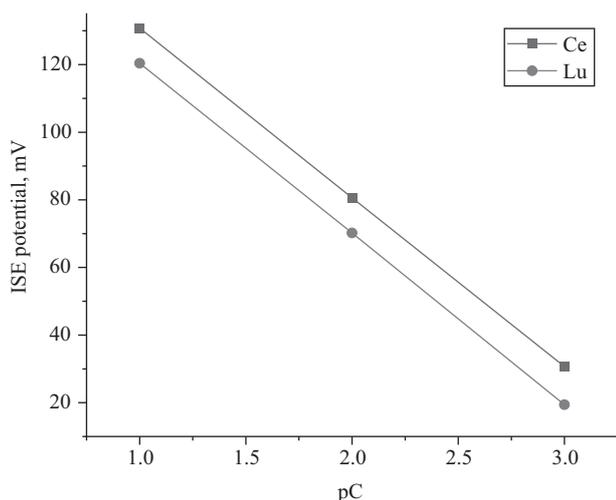


Рис. 3. Зависимость потенциалов ИСЭ от концентрации цефазолина: (1) металлокомплекс церия, (2) металлокомплекс лютеция

Fig. 3. Dependence of the ion-selective electrode (ISE) potentials of (1) the metal complex of cerium and (2) the metal complex of lutetium on the cefazolin concentration

Зависимость электродвижущей силы (ЭДС) созданных ИСЭ от рН раствора цефазолина представлена на рис. 4. Как видно из рисунка, потенциал ИСЭ не зависит от рН растворов в диапазоне 4–8.

Это свидетельствует о том, что созданные ИСЭ обладают достаточно высокой стабильностью. Однако при $\text{pH} \leq 4$ и $\text{pH} \geq 8$ наблюдаются скачки электродного потенциала, свидетельствующие о нелинейном изменении концентрации антибиотика в щелочной и кислой среде, что характерно для большинства ИСЭ [28].

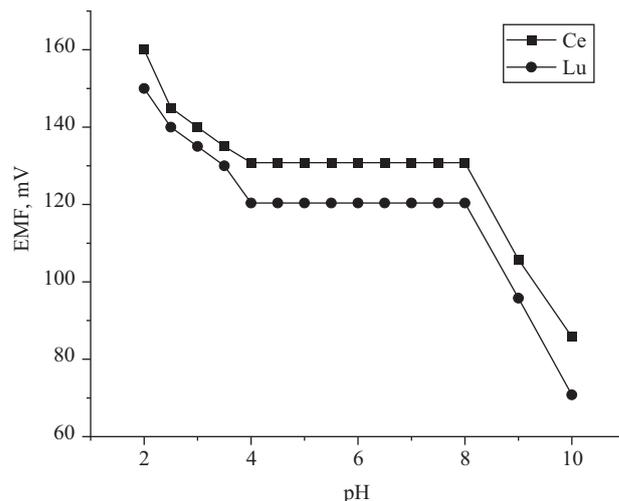


Рис. 4. Зависимость ЭДС (мВ) ячейки с ИСЭ от рН раствора цефазолина

Fig. 4. Dependence of the electromotive force (EMF, mV) of the cell with ISE on the pH of the cefazolin solution

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что ИСЭ, в которых электродактивным веществом служат комплексы РЗЭ с цефазолином, перспективны в плане использования этих ИСЭ для определения антибиотиков в микрообъемных пробах. Созданные мембранные электроды стабильны, имеют концентрационный диапазон эксплуатации рС 1–3 и могут быть использованы в диапазоне рН 4–8. Проверка селективности ИСЭ по отношению к ионам Na^+ и K^+ показала, что электроды эффективны даже при их тысячекратном присутствии. Работоспособность электродов проверена на модельных объектах.

Благодарности

Исследования выполнены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Acknowledgments

The research was carried out using the resources of the Center for Collective Use of the Tver State University.

Вклад авторов

Т.В. Крюков — выполнение экспериментов, сбор и обработка материалов исследования.

М.А. Феофанова — идея, общее руководство.

В.М. Никольский — концепция исследования, научное редактирование.

А.И. Иванова — выполнение экспериментов, подбор оптимальных условий экспериментов.

И.А. Каплунов — научное консультирование на всех этапах работы.

Authors' contributions

T.V. Kryukov — experiments, collecting and processing the research materials.

M.A. Feofanova — idea, general guidance.

V.M. Nikol'skii — research concept, scientific editing.

A.I. Ivanova — performing experiments, selecting the optimal conditions for experiments.

I.A. Kaplunov — scientific consulting at all stages of work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Менделеев Д.И. *Основы химии*. Т. 2. М.: Госиздат; 1928. 771 с.
2. Burdzy K., Ju Y., Kołodziej D. Iminodisuccinic acid (IDHA) as an effective biodegradable complexing agent in the adsorption process of La(III), Nd(III) and Ho(III) ions. *Chem. Eng. J.* 2023;461:142059. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142059>
3. Аксела Р., Риссанен Ю. *Способ получения смеси хелатирующих агентов*: пат. 2551285 РФ. Заявка № 2012154341/04; заявл. 20.07.2014; опубл. 20.07.2015. Бюл. № 14.
4. Cokesa Z., Knackmuss H.J., Rieger P.G. Biodegradation of all stereoisomers of the EDTA substitute iminodisuccinate by *Agrobacterium tumefaciens* BY6 requires an epimerase and a stereoselective C-N lyase. *Appl. Environ. Microbiol.* 2004;70(7):3941–3947. <https://doi.org/10.1128/AEM.70.7.3941-3947.2004>
5. Hyvönen H., Aksela R. Complexation of some environmentally friendly carboxylic acid ligands with La³⁺ ion in aqueous solution. *J. Coord. Chemistry.* 2012;65(19):3352–3362. <https://doi.org/10.1080/00958972.2012.708741>
6. Hyvönen H., Aksela R. Complexation of some environmentally friendly carboxylic acid ligands with La³⁺ ion in aqueous solution. *J. Coord. Chemistry.* 2012;65(19):3352–3362. <https://doi.org/10.1080/00958972.2012.708741>
7. Смирнова Т.И., Хижняк С.Д., Никольский В.М., Халыпина Я.М., Пахомов П.М. Дегградация комплексонов, производных янтарной кислоты, под действием УФ излучения. *Журн. прикладной химии*. 2017;90(4):406–411.
8. Lucena J.J., Sentís J.A., Villén M., Lao T., Pérez-Sáez M. IDHA chelates as a micronutrient source for green bean and tomato in fertigation and hydroponics. *Agron. J.* 2008;100(3):813–818. <https://doi.org/10.2134/agronj2007.0257>
9. Аксела Р., Пелтонен Я., Векман А. *Покрывание семян и способ нанесения покрытий на семена*: пат. 2345975 РФ. Заявка № 2006101152/13; заявл. 03.06.2004; опубл. 10.02.2009. Бюл. № 4.
10. Зелингер А.С., Толкачева Л.Н., Крюков Т.В., Гридчин С.Н., Никольский В.М., Смирнова Т.И. *Способ предпосевной обработки семян для стимулирования образования зеленых пигментов*: пат. 2813322 РФ. Заявка № 2023120906; заявл. 09.08.2023; опубл. 12.02.2024. Бюл. № 5.
11. Саламатина Е.В., Толкачева Л.Н., Никольский В.М., Крюков Т.В., Гридчин С.Н., Смирнова Т.И. *Способ увеличения биомассы культивируемых зеленых растений с помощью предпосевной обработки семян и обработки всходов*: пат. 2816872 РФ. Заявка № 2023121096; заявл. 11.08.2023; опубл. 08.04.2024. Бюл. № 10.
12. Корнилов А.Д., Григорьев М.С., Савинкина Е.В. Сравнение иодидов и полииодидов комплексов редкоземельных элементов с биуретом. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(2):172–181. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-172-181>

REFERENCES

1. Mendeleev D.I. *Osnovy khimii (Fundamentals of Chemistry)*. V. 2. Moscow: Gosizdat; 1928. 771 p. (in Russ.).
2. Burdzy K., Ju Y., Kołodziej D. Iminodisuccinic acid (IDHA) as an effective biodegradable complexing agent in the adsorption process of La(III), Nd(III) and Ho(III) ions. *Chem. Eng. J.* 2023;461:142059. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142059>
3. Aksela R., Rissanen J. *Method for Producing of Chelating Agents*: RF Pat. 2551285. Publ. 20.07.2015 (in Russ.).
4. Cokesa Z., Knackmuss H.J., Rieger P.G. Biodegradation of all stereoisomers of the EDTA substitute iminodisuccinate by *Agrobacterium tumefaciens* BY6 requires an epimerase and a stereoselective C-N lyase. *Appl. Environ. Microbiol.* 2004;70(7):3941–3947. <https://doi.org/10.1128/AEM.70.7.3941-3947.2004>
5. Hyvönen H., Aksela R. Complexation of some environmentally friendly carboxylic acid ligands with La³⁺ ion in aqueous solution. *J. Coord. Chemistry.* 2012;65(19):3352–3362. <https://doi.org/10.1080/00958972.2012.708741>
6. Hyvönen H., Aksela R. Complexation of some environmentally friendly carboxylic acid ligands with La³⁺ ion in aqueous solution. *J. Coord. Chemistry.* 2012;65(19):3352–3362. <https://doi.org/10.1080/00958972.2012.708741>
7. Smirnova T. I., Khizhnyak S.D., Nikol'skii V.M., *et al.* Degradation of complexones derived from succinic acid under UV radiation. *Rus. J. Appl. Chem.* 2017;90(4):507–511. <https://doi.org/10.1134/S1070427217040024> [Original Russian Text: Smirnova T.I., Khizhnyak S.D., Nikol'skii V.M., Khalyapina Ya.M., Pakhomov P.M. Degradation of complexones derived from succinic acid under UV radiation. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 2017;90(4):406–411 (in Russ.).]
8. Lucena J.J., Sentís J.A., Villén M., Lao T., Pérez-Sáez M. IDHA chelates as a micronutrient source for green bean and tomato in fertigation and hydroponics. *Agron. J.* 2008;100(3):813–818. <https://doi.org/10.2134/agronj2007.0257>
9. Aksela R., Peltonen J., Vekman A. *Coated Seeds and Method of Seeds Coatings*: RF Pat. 2345975. Publ. 10.02.2009 (in Russ.).
10. Zelinger A.S., Tolkacheva L.N., Kryukov T.V., Gridchin S.N., Nikol'skii V.M., Smirnova T.I. *Method of Pre-Sowing Seed Treatment to Stimulate Formation of Green Pigments*: RF Pat. 2813322. Publ. 12.02.2024 (in Russ.).
11. Salamatina E.V., Tolkacheva L.N., Nikol'skii V.M., Kryukov T.V., Gridchin S.N., Smirnova T.I. *Method of Increasing Biomass of Cultivated Green Plants by Pre-Sowing Treatment of Seed and Treatment of Seedlings*: RF Pat. 2816872. Publ. 08.04.2024 (in Russ.).
12. Kornilov A.D., Grigoriev M.S., Savinkina E.V. Comparison of the rare earth complexes iodides and polyiodides with biuret. *Fine Chem. Technol.* 2022;17(2):172–181. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-172-181>

13. Скобин М.И., Феофанова М.А., Никольский В.М., Крюков Т.В., Алексеев В.Г., Иванова А.И. Физико-химические характеристики, состав и термическая устойчивость комплекса неодима(III) с гепарином. *Хим. физика*. 2022;41(4):38–34. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040100>
14. Скобин М.И., Феофанова М.А., Крюков Т.В. Теоретическое и экспериментальное исследование макромолекулярных наноструктур на основе гепарина и лантаноидов. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2021;13:513–521. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.513>
15. Крюков Т.В., Феофанова М.А., Никольский В.М., Алексеев В.Г., Скобин М.И., Иванова А.И. Синтез и исследование металлокомплекса неодима и цефазолина. *Журн. физ. химии*. 2022;96(6):871–874. <https://doi.org/10.31857/S0044453722060139>
16. Кулапина Е.Г., Снесарев С.В. Потенциометрические сенсоры на основе органических ионообменников тетраалкиламмония и комплексов серебра(I) с ампициллином, оксациллином, цефазолином. *Журн. аналит. химии*. 2012;67(2):198–202.
17. Partani P., Gurule S., Khuroo A., Monif T., Bhardwaj S. Liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry method for the determination of cefuroxime in human plasma: Application to a pharmacokinetic study. *J. Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. 2010;78(3–4):428–434. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2009.12.025>
18. Du Y., Zhai Y., Zhang J., Wu C., Luo C., Sun J., He Z. Development and evaluation of taste-masked dry suspension of cefuroxime axetil for enhancement of oral bioavailability. *Asian J. Pharm. Sci.* 2013;8(5):287–294. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2013.10.001>
19. Маякова М.Н., Алексеев В.Г., Иванова А.И., Рясенский С.С. Твердые комплексы цинка(II) с цефазолином и цефотаксимом. *Вестник Тверского ГУ. Серия: Химия*. 2015; 3:5–13.
20. Jain R., Gupta V.K., Jadon N., Radhapyari K. Voltammetric determination of cefixime in pharmaceuticals and biological fluids. *Anal. Biochem.* 2010;407(1):79–88. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2010.07.027>
21. Ojani R., Raoof J.B., Zamani S. A novel voltammetric sensor for amoxicillin based on nickel–curcumin complex modified carbon paste electrode. *Bioelectrochemistry*. 2012;85:44–49. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2011.11.010>
22. Кулагина О.И., Макарова Н.М., Кулагина Е.Г. Потенциометрические сенсоры для определения некоторых цефалоспориновых антибиотиков в биологических и лекарственных средах. *Журн. аналит. химии*. 2015;70(4):399–406. <https://doi.org/10.7868/S004445021504009X>
23. Короткин М.Д., Филатова С.М., Дениева З.Г., Буданова У.А., Себякин Ю.Л. Синтез производных аминокислот на основе диэтанолamina с симметричными и асимметричными радикалами в гидрофобном домене с потенциальной антимикробной активностью. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(1):50–64. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-50-64>
24. Пршибил Р. *Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений*: пер. с англ. М.: Мир; 1975. 534 с.
25. Сахарова Ю.Г., Борисова Г.М. Термическая устойчивость тиокарбамидных соединений неодима, самария, европия и гадолиния. *Журн. неорг. химии*. 1976;21(1):76–83.
13. Skobin M.I., Feofanova M.A., Nikolskiy V.M., Kryukov T.V., Alekseev V.G., Ivanova A.I. Physical and chemical properties, composition and thermal stability of a complex of neodymium(III) with heparin. *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2022;16(2):329–333. <https://doi.org/10.1134/S1990793122020245> [Original Russian Text: Skobin M.I., Feofanova M.A., Nikolskiy V.M., Kryukov T.V., Alekseev V.G., Ivanova A.I. Physical and chemical properties, composition and thermal stability of a complex of neodymium(III) with heparin. *Khimicheskaya Fizika*. 2022;41(4):38–34 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0207401X22040100>]
14. Skobin M.I., Feofanova M.A., Kryukov T.V. Theoretical and experimental study of macromolecular nanostructures based on heparin and lanthanoids. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov = Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials*. 2021;13:513–521 (in Russ.). <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.513>
15. Kryukov T.V., Feofanova M.A., Nikolskiy V.M., et al. Synthesis and study of a metal complex of neodymium and cefazolin. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2022;96(6):1254–1257. <https://doi.org/10.1134/S0036024422060127> [Original Russian Text: Kryukov T.V., Feofanova M.A., Nikolskiy V.M., Alekseev V.G., Skobin M.I., Ivanova A.I. Synthesis and study of a metal complex of neodymium and cefazolin. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2022;96(6):871–874 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044453722060139>]
16. Kulapina E.G., Snesarev S.V. Potentiometric sensors based on organic ion exchangers of tetraalkylammonium and silver complexes with ampicillin, oxacillin and cefazolin. *J. Analyt. Chem.* 2012;67(2):163–167. <https://doi.org/10.1134/S1061934811120069> [Original Russian Text: Kulapina E.G., Snesarev S.V. Potentiometric sensors based on organic ion exchangers of tetraalkylammonium and silver complexes with ampicillin, oxacillin and cefazolin. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2012;67(2):198–202 (in Russ.).]
17. Partani P., Gurule S., Khuroo A., Monif T., Bhardwaj S. Liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry method for the determination of cefuroxime in human plasma: Application to a pharmacokinetic study. *J. Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. 2010;78(3–4):428–434. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2009.12.025>
18. Du Y., Zhai Y., Zhang J., Wu C., Luo C., Sun J., He Z. Development and evaluation of taste-masked dry suspension of cefuroxime axetil for enhancement of oral bioavailability. *Asian J. Pharm. Sci.* 2013;8(5):287–294. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2013.10.001>
19. Mayakova M.N., Alekseev V.G., Ivanova A.I., Ryasenskii S.S. Solid state complexes of zinc(II) with cefazolin and cefotaxime. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya = Herald of Tver State University. Series: Chemistry*. 2015;3:5–13 (in Russ).
20. Jain R., Gupta V.K., Jadon N., Radhapyari K. Voltammetric determination of cefixime in pharmaceuticals and biological fluids. *Anal. Biochem.* 2010;407(1):79–88. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2010.07.027>
21. Ojani R., Raoof J.B., Zamani S. A novel voltammetric sensor for amoxicillin based on nickel–curcumin complex modified carbon paste electrode. *Bioelectrochemistry*. 2012;85:44–49. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2011.11.010>

26. Pedroso T.M., Salgado H.R.N. Methods for Qualitative Analysis of Cefazolin Sodium Raw Material and Pharmaceutical Product. *Phys. Chem.* 2013;3(2):29–38. <https://doi.org/10.5923/j.pc.20130302.01>
27. Masoud M.S., Ali A.E., Sharaf R.Y. Physicochemical Studies of Some Biologically Active Metal Complexes of Cefazolin Antibiotics. *J. Chem. Pharm. Res.* 2020;12(9):42–52.
28. Копытин А.В., Турышев Е.С., Мадраимов М.Ш., Кубасов А.С., Жижин К.Ю., Шпигун Л.К., Кузнецов Н.Т. Ионоселективный мембранный электрод для определения октагидротриборат-аниона. *Журн. неорг. химии.* 2023;68(1):10–16. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601432>
22. Kulapina O.I., Makarova N.M., Kulapina E.G. Potentiometric sensors for the determination of some cephalosporin antibiotics in biological fluids and medicinal preparations. *Russ. J. Anal. Chem.* 2015;70(4):477–484. <https://doi.org/10.1134/S1061934815040073> [Original Russian Text: Kulapina O.I., Makarova N.M., Kulapina E.G. Potentiometric sensors for the determination of some cephalosporin antibiotics in biological fluids and medicinal preparations. *Zhurnal analiticheskoi khimii.* 2015;70(4):399–406 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S004445021504009X>]
23. Korotkin M.D., Filatova S.M., Denieva Z.G., Budanova U.A., Sebyakin Y.L. Synthesis of diethanolamine-based amino acid derivatives with symmetric and asymmetric radicals in their hydrophobic domain and potential antimicrobial activity. *Fine Chem. Technol.* 2022;17(1):50–64. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-50-64>
24. Přibil R. *Analiticheskie primeneniya etilendiamintetrausnoi kisloty i rodstvennykh soedinenii (Analytical Applications of EDA and Related Compounds)*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1975. 534 p. (in Russ.). [Přibil R. *Analytical Applications of EDA and Related Compounds*. Oxford: Pergamon Press; 1972. 400 p.]
25. Sakharova Yu.G., Borisova G.M. Thermal stability of neodymium, samarium, europium and gadolinium thiocarbamide compounds. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 1976;21(1):76–83 (in Russ.).
26. Pedroso T.M., Salgado H.R.N. Methods for Qualitative Analysis of Cefazolin Sodium Raw Material and Pharmaceutical Product. *Phys. Chem.* 2013;3(2):29–38. <https://doi.org/10.5923/j.pc.20130302.01>
27. Masoud M.S., Ali A.E., Sharaf R.Y. Physicochemical Studies of Some Biologically Active Metal Complexes of Cefazolin Antibiotics. *J. Chem. Pharm. Res.* 2020;12(9):42–52.
28. Kopytin A.V., Turyshev E.S., Madraimov M.Sh., *et al.* Ion-Selective Membrane Electrode for Determination of the Octahydrotriborate Anion. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023;68(1):6–12. <https://doi.org/10.1134/S0036023622700103> [Original Russian Text: Kopytin A.V., Turyshev E.S., Madraimov M.Sh., Kubasov A.S., Zhizhin K.Yu., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T. Ion-Selective Membrane Electrode for Determination of the Octahydrotriborate Anion. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 2023;68(1):10–16 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601432>]

Об авторах

Крюков Тимофей Владимирович, ведущий инженер, кафедра неорганической и аналитической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, д. 33). E-mail: p528491@yandex.ru. Scopus Author ID 57195754947, ResearcherID LQJ-1144-2024, SPIN-код РИНЦ 4983-3169, <https://orcid.org/0009-0000-4800-7154>

Феофанова Мариана Александровна, к.х.н., доцент, декан химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, д. 33). E-mail: Feofanova.MA@tversu.ru. Scopus Author ID 14059766600, SPIN-код РИНЦ 6178-6092, <https://orcid.org/0009-0006-7325-1232>

Никольский Виктор Михайлович, д.х.н., профессор кафедры неорганической и аналитической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, д. 33). E-mail: Nikolskiy.VM@tversu.ru. Scopus Author ID 7006483319, ResearcherID B-5217-2014, SPIN-код РИНЦ 2442-4135, <https://orcid.org/0000-0003-0361-2945>

Иванова Александра Ивановна, к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики физико-технического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, д. 33). E-mail: Ivanova.AI@tversu.ru. Scopus Author ID 36720663600, ResearcherID X-1725-2018, SPIN-код РИНЦ 4814-6952, <https://orcid.org/0000-0002-5517-2294>

Каплунов Иван Александрович, д.т.н., заведующий кафедрой прикладной физики физико-технического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, д. 33). E-mail: Kaplunov.ia@tversu.ru. Scopus Author ID 6602690601, ResearcherID ААН-3551-2019, SPIN-код РИНЦ 2542-1343, <https://orcid.org/0000-0002-1726-3451>

About the Authors

Timofey V. Kryukov, Leading Engineer, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Tver State University (33, Zhelyabova ul., Tver, 170100, Russia). E-mail: p528491@yandex.ru. Scopus Author ID 57195754947, ResearcherID LQJ-1144-2024, RSCI SPIN-code 4983-3169, <https://orcid.org/0009-0000-4800-7154>

Mariana A. Feofanova, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Dean of the Faculty of Chemistry and Technology, Tver State University (33, Zhelyabova ul., Tver, 170100, Russia). E-mail: Feofanova.MA@tversu.ru. Scopus Author ID 14059766600, RSCI SPIN-code 6178-6092, <https://orcid.org/0009-0006-7325-1232>

Viktor M. Nikol'skii, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Tver State University (33, Zhelyabova ul., Tver, 170100, Russia). E-mail: Nikolskiy.VM@tversu.ru. Scopus Author ID 7006483319, ResearcherID B-5217-2014, RSCI SPIN-code 2442-4135, <https://orcid.org/0000-0003-0361-2945>

Alexandra I. Ivanova, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Applied Physics, Faculty of Physics and Technology, Tver State University (33, Zhelyabova ul., Tver, 170100, Russia). E-mail: Ivanova.AI@tversu.ru. Scopus Author ID 36720663600, ResearcherID X-1725-2018, RSCI SPIN-code 4814-6952, <https://orcid.org/0000-0002-5517-2294>

Ivan A. Kaplunov, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of Applied Physics, Faculty of Physics and Technology, Tver State University (33, Zhelyabova ul., Tver, 170100, Russia). E-mail: Kaplunov.ia@tversu.ru. Scopus Author ID 6602690601, ResearcherID AAH-3551-2019, RSCI SPIN-code 2542-1343, <https://orcid.org/0000-0002-1726-3451>

УДК 543.544.3; 615.03

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-382-398>

EDN GJESKG



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Полуколичественное определение мельдония и эмоксипина в моче методом ВЭЖХ–МС/МС после приема однократной терапевтической дозы препарата Брейнмакс® и молока коров, получавших профилактический курс Эмидонола®

П.В. Постников¹✉, А.Д. Аскретков¹, А.В. Полосин¹, Ю.А. Ефимова², Е.С. Мочалова¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Национальная антидопинговая лаборатория (Институт) (НАДЛ МГУ), Москва 105005 Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119454 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: drpavelpostnikov@gmail.com

Аннотация

Цели. Эмидонол® — лекарственный препарат ветеринарного назначения, применяемый для лечения у крупного рогатого скота патологических состояний, связанных с гипоксией. Продуктом биотрансформации Эмидонола® в организме животных помимо мельдония, входящего в Запрещенный список Всемирного антидопингового агентства, является антиоксидант и антигипоксикант эмоксипин, который может выступать в качестве маркера контаминации продуктов питания вышеуказанным получившим широкую известность модулятором метаболизма. Цель исследования заключалась в полуколичественном определении эмоксипина и мельдония и сравнении профилей выведения этих веществ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии–тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ–МС/МС) в образцах мочи добровольцев после однократного перорального приема терапевтической дозы препарата Брейнмакс® и большого количества молока коров, получавших профилактический курс ветпрепаратом Эмидонол®.

Методы. Пробоподготовку образцов мочи для определения мельдония проводили посредством подхода «dilute and shoot», для определения эмоксипина использовали ферментативный гидролиз с β-глюкуронидазой и последующей очисткой методом твердофазной экстракции. Идентификация мельдония и эмоксипина осуществлялась методом ВЭЖХ–МС/МС в условиях электрораспылительной ионизации с регистрацией положительно-заряженных ионов в режиме мониторинга селективных (выбранных) реакций (SRM) по следующим переходам и энергиям соударения: 147.1 > 147.1 (15), 147.1 > 132.1 (17), 147.1 > 58.1 (17), 147.1 > 59.1 (17), 147.1 > 42.1 (60) для мельдония и 138.1 > 138.1 (7), 138.1 > 123.1 (15), 138.1 > 110.1 (20), 138.1 > 95.1 (20) для эмоксипина.

Результаты. Показана возможность одновременной идентификации мельдония, определенного прямым разбавлением, и эмоксипина, полученного после ферментативного гидролиза β-глюкуронидазой, в образцах мочи добровольцев после перорального приема однократной дозы препарата Брейнмакс® и употребления большого количества молока, загрязненного Эмидонолом®, методом ВЭЖХ–МС/МС с использованием различного количества и вариантов SRM-переходов. Установлены различия в профилях выведения данных веществ после приема больших количеств контаминированного молока и однократного перорального приема препарата Брейнмакс® спустя 15–18 ч и позже. После приема контаминированного молока спустя 12 ч и позже эмоксипин определяется в концентрациях в 5 и более раз превышающих концентрации мельдония и выводится более длительное время. При однократном приеме препарата Брейнмакс®, содержащего оба вещества, напротив, содержание мельдония в образцах мочи добровольцев спустя 15–18 ч и позднее после приема в несколько раз выше по отношению к эмоксипину. Также обнаружено, что постоянное соотношение оценочных концентраций мельдония и эмоксипина в чистом препарате Эмидонол® соответствует 1 : 2.

Выводы. Идентификация мельдония в присутствии эмоксипина в моче при определенных условиях может быть использована для отличия контаминации продуктов питания запрещенным модулятором метаболизма от намеренного приема реального допинга.

Ключевые слова

Эмидонол®, эмоксипин, мельдоний, Брейнмакс®, высокоэффективная жидкостная хроматография–тандемная масс-спектрометрия

Поступила: 29.04.2025

Доработана: 14.05.2025

Принята в печать: 09.06.2025

Для цитирования

Постников П.В., Аскретков А.Д., Полосин А.В., Ефимова Ю.А., Мочалова Е.С. Полуколичественное определение мельдония и эмоксипина в моче методом ВЭЖХ–МС/МС после приема однократной терапевтической дозы препарата Брейнмакс® и молока коров, получавших профилактический курс Эмидонола®. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(4):382–398. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-382-398>

RESEARCH ARTICLE

Semiquantitative determination of meldonium and emoxypine in human urine by HPLC–MS/MS after receiving a single therapeutic dose of Brainmax® and milk from cows receiving a preventive course of Emidonol®

Pavel V. Postnikov^{1,✉}, Alexander D. Askretkov¹, Andrey V. Polosin¹, Yuliya A. Efimova², Elena S. Mochalova¹

¹ M.V. Lomonosov Moscow State University, National Anti-Doping Laboratory (Institute) (NADL MSU), Moscow, 105005 Russia

² MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119454 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: drpavelpostnikov@gmail.com

Abstract

Objectives. Emidonol® is a veterinary drug used to treat pathological conditions associated with hypoxia in cattle. In addition to meldonium, which is included in the Prohibited List of the World Anti-Doping Agency, the biotransformation product of Emidonol® in animals is the antioxidant and antihypoxant emoxypine, which can act as a marker of contamination of food products with the above-mentioned widely known metabolic modulator. The study set out to semiquantitatively determine emoxypine and meldonium levels, as well as to compare the excretion profiles of these substances by high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry (HPLC–MS/MS) in urine samples of volunteers after receiving a single oral administration of a therapeutic dose of Brainmax® and after consuming a large amount of milk from cows that had received a prophylactic course of Emidonol®.

Methods. Sample preparation of urine samples for the determination of meldonium was carried out using the “dilute and shoot” approach. Enzymatic hydrolysis with β-glucuronidase followed by purification by solid-phase extraction was used to determine emoxypine. Identification of meldonium and emoxypine was carried out by HPLC–MS/MS under conditions of electrospray ionization with registration of positively charged ions in the selective reaction monitoring (SRM) mode for the following transitions and collision energies: for meldonium, 147.1 > 147.1 (15), 147.1 > 132.1 (17), 147.1 > 58.1 (17), 147.1 > 59.1 (17), 147.1 > 42.1 (60); for emoxypine, 138.1 > 138.1 (7), 138.1 > 123.1 (15), 138.1 > 110.1 (20), 138.1 > 95.1 (20).

Results. The possibility of simultaneous identifying meldonium and emoxypine obtained after enzymatic hydrolysis with β-glucuronidase in urine samples of volunteers after oral intake of single dose of Brainmax® and consuming a large amount of Emidonol®-contaminated milk using the HPLC–MS/MS method with different numbers and variants of SRM transitions was demonstrated. Differences in the excretion profiles of these substances were found after ingestion of large amounts of contaminated milk and a single oral dose of Brainmax® 15–18 h later and further. After taking contaminated milk 12 h or more later, emoxypine is detected in concentrations 5 or more times higher than meldonium concentrations and is excreted for a longer period of time. Conversely, after taking a single dose of Brainmax®, which contains both substances, the content of meldonium in urine samples of volunteers 15–18 h after taking it is several times higher in relation to emoxypine. The constant ratio of estimated concentrations of meldonium and emoxypine in Emidonol® was found to be approximately 1 : 2.

Conclusions. Identification of meldonium in the presence of emoxypine in urine under certain conditions can be used to distinguish contamination of food products with a prohibited metabolic modulator from intentional ingestion of real doping.

Keywords

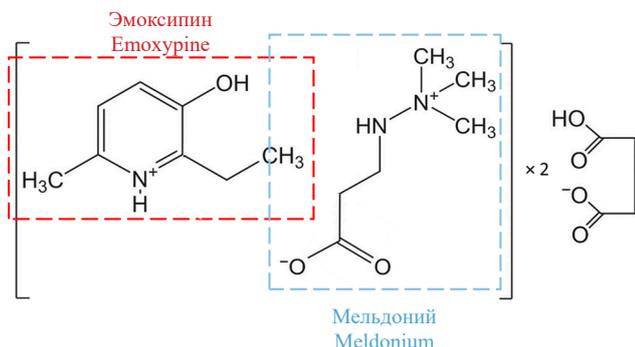
Emidonol®, emoxypine, meldonium, Brainmax®, high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry

Submitted: 29.04.2025**Revised:** 14.05.2025**Accepted:** 09.06.2025**For citation**

Postnikov P.V., Askretkov A.D., Polosin A.V., Efimova Yu.A., Mochalova E.S. Semi-quantitative determination of meldonium and emoxypine in human urine by HPLC–MS/MS after receiving a single therapeutic dose of Brainmax® and milk from cows receiving a preventive course of Emidonol®. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(4):382–398. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-4-382-398>

ВВЕДЕНИЕ

Ветеринарный препарат Эмидонол® (3-(2,2,2-триметилгидразиний) пропионат-2-этил-6-метил-3-гидрокси-пиридина дисукцинат) обладает антигипоксическим, антиоксидантным и мембранопротективным действием, обусловленным входящими в его состав компонентами [1] (рис. 1). Его применение у рогатого скота, разрешено Федеральной службой по ветеринарному и фитосанитарному надзору (Россельхознадзором) при различных патологиях, сопровождающихся гипоксией, в виде 5 и 10% растворов¹.

**Рис. 1.** Структурная формула Эмидонола®**Fig. 1.** Structural formula of Emidonol®

В организме животных препарат подвергается биотрансформации с образованием триметилгидразиния пропионата (мельдония) и эмоксипина

сукцината, известного в России как Мексидол®. Первый является модулятором метаболизма, внесенным в Запрещенный список Всемирного антидопингового агентства (ВАДА)² [2]. Эффект последнего, являющегося антиоксидантом и антигипоксантом, как считает ряд авторов в последнее время, также может привести к увеличению производительности и сопоставим с действием допинговых препаратов [2], однако он пока не внесен в мониторинговую программу ВАДА³ как гипоксен [3].

Проблема контаминации продуктов питания мельдонием чрезвычайно актуальна для спортсменов из-за реального риска сдачи положительного результата допинг-тестирования, учитывая, что он являлся самым употребляемым допинговым веществом более 15 лет⁴. Ранее уже были опубликованы работы по определению запрещенного метаболитического средства как в продуктах питания [4], так в моче добровольцев после употребления молока коров, прошедших курс ветпрепаратом Эмидонол® [5] или спайкованного с мельдонием [6].

В нашем исследовании предлагается использовать эмоксипин в качестве дополнительного маркера деградации Эмидонола® в биообразцах мочи одновременно с идентификацией мельдония. Конечно, не исключено одновременное применение этих двух препаратов с целью улучшения спортивных результатов, учитывая, что эмоксипина сукцинат (Мексидол®) не запрещен и часто используется для коррекции функционального состояния в спорте,

¹ Государственный реестр лекарственных средств для ветеринарного применения (перечень лекарственных препаратов, прошедших государственную регистрацию). URL: <https://fsvps.gov.ru/files/gosudarstvennyj-reestr-lekarstvennyh-sredstv-dlja-veterinarnogo-primenenija-perechen-lekarstvennyh-preparatov-proshedshih-gosudarstvennuju-registraciju/>. Дата обращения 17.02.2025 г. [State Register of Medicines for Veterinary Use (list of medicines that have undergone state registration). URL: <https://fsvps.gov.ru/files/gosudarstvennyj-reestr-lekarstvennyh-sredstv-dlja-veterinarnogo-primenenija-perechen-lekarstvennyh-preparatov-proshedshih-gosudarstvennuju-registraciju/>. Accessed February 17, 2025.]

² International Standard Prohibited List 2025. URL: https://www.wada-ama.org/sites/default/files/2024-09/2025list_en_final_clean_12_september_2024.pdf. Дата обращения 10.03.2025 г. / Accessed March 10, 2025.

³ Мониторинговая программа ВАДА 2025. URL: https://www.wada-ama.org/sites/default/files/2024-09/2025_list_monitoring_program_en_final_clean_11_september_2024.pdf. Дата обращения 15.12.2024 г. [WADA 2025 Monitoring Program. URL: https://www.wada-ama.org/sites/default/files/2024-09/2025_list_monitoring_program_en_final_clean_11_september_2024.pdf. Accessed December 15, 2024.]

⁴ РУСАДА: количество положительных проб на мельдоний в 2024 году сократилось. URL: <https://rsport.ria.ru/20240522/rusada-1947725070.html>. Дата обращения 17.12.2024 г. [RUSADA: the number of positive samples for meldonium in 2024 has decreased. URL: <https://rsport.ria.ru/20240522/rusada-1947725070.html>. Accessed December 17, 2024.]

однако такое совпадение может быть случайным и при иных условиях, чем контаминация продуктов питания. Также с недавнего времени на российском фармацевтическом рынке стали появляться препараты, содержащие мельдоний и эзоксипина сукцинат в одной таблетке (например, Брейнмакс®), при выведении которых с мочой наблюдается несколько иная картина, чем при употреблении контаминированного молока.

В нашей работе проведены пилотные исследования по сравнению профилей выведения этих двух веществ после однократного перорального приема препарата Брейнмакс® и приема большого количества молока коров, получавших профилактический курс Эмидонола®. Предложены варианты идентификации веществ — продуктов биотрансформации ветеринарного препарата, мельдония и эзоксипина — с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии–тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ–МС/МС) в режиме мониторинга селективных реакций (англ. selective reaction monitoring, SRM), с использованием различного количества переходов. По нашему мнению, данный подход может быть востребован для дифференциации реального приема запрещенного модулятора метаболизма и контаминации им продуктов питания при использовании ветпрепарата у сельскохозяйственных животных.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы для анализа и реагенты

Для исследований использовали образцы мочи добровольцев ($n = 3$) до и после однократного приема утром трех стаканов (900 мл) свежего молока коров, прошедших инъекционный курс лечения ветеринарным препаратом Эмидонол® 10% (ООО «НВЦ Агроветзащита», Россия), собранные в течение 60 ч. Дозировки Эмидонола® животным вводили согласно инструкции к препарату в зависимости от массы животных в течение 15 дней ежедневно утром. Образцы молока отбирали на 15-й (последний) день курса в пластиковые стерильные бутылки объемом 1 л.

Также для экспериментов использовали образцы мочи других добровольцев ($n = 3$) до и после однократного приема 1 таблетки комбинированного лекарственного препарата сравнения Брейнмакс®, содержащего 250 мг мельдония и 250 мг эзоксипина

сукцината (Мексидола®), отпускаемого в аптечных сетях без рецепта, собранные в течение 14–16 дней.

Добровольцы ($n = 3$, возраст 35–52 лет, масса тела 60–92 кг, пол не учитывался) не принимали ранее препаратов мельдония и мексидола, каких-либо биологически активных добавок к пище, а также молока и мясных продуктов за 1–2 дня до сдачи бланкового образца мочи. Образцы мочи отбирали в стерильные медицинские контейнеры объемом 100 мл, маркировали их, указывая дату и время сдачи, хранили при температуре +4°C или замораживали при –20°C до проведения пробоподготовки.

Работа не противоречит Хельсинкской декларации⁵, получены письменные разрешения добровольцев на использование их биологического материала для проведения исследований.

В качестве внутреннего стандарта для определения мельдония использовали дейтерированный мельдоний (мельдоний- d_3 , сертифицированный стандарт) (TLC PharmaChem Inc., Канада), из которого готовили раствор с концентрацией 1 мг/мл. Для приготовления положительных контрольных образцов мочи с содержанием мельдония 10, 100, 1000 нг/мл использовали сток-раствор референсного стандарта мельдония дигидрата (European Pharmacopoeia, Meldonium Dihydrate CRS, batch 1, European Directorate for the Quality of Medicines and HealthCare (EDQM), Франция) с концентрацией 1 мг/мл.

В качестве внутреннего стандарта для определения эзоксипина использовали бупранолол (сертифицированный стандарт, Clearsynth Labs, 500 мг, Индия), из которого готовили раствор с концентрацией 1 мг/мл. Для приготовления положительных контрольных образцов мочи и растворов с концентрацией 10, 100, 1000 нг/мл использовали сток-раствор референсного стандарта этилметилгидроксипиридина (эзоксипина) сукцината (МЭЗ-096, ГСО 12209-2023, МСО 2931:2023 производства ФГУП «Московский эндокринный завод», Россия) с концентрацией 1 мг/мл. Для оценки концентраций веществ строили градуировочные графики по 3 растворам стандартов в моче с вышеуказанными концентрациями.

Для проведения исследований использовали: метанол для хроматографии (чистота не менее 99.8%), ацетонитрил, уксусную кислоту (high-performance liquid chromatography (HPLC) grade, JT Baker, Нидерланды); воду (HPLC grade, Thermo Scientific Chemical, США); азид натрия, ацетат аммония (чистота не менее 99.9%,

⁵ Всемирная медицинская ассоциация. Хельсинкская декларация. URL: <https://asmu.ru/upload/iblock/067/Хельсинкская%20декларация.pdf>. Дата обращения 17.02.2025 г. [World Medical Association. Declaration of Helsinki. URL: <https://asmu.ru/upload/iblock/067/Хельсинкская%20декларация.pdf>. Accessed February 17, 2025.]

Sigma-Aldrich, США); карбонат калия, гидрокарбонат калия, калия дигидрофосфат, натрия фосфат двухосновный дигидрат (чистота не менее 99%), β-глюкуро니다зу из *E. Coli* K12 (*Roche*, Германия); аргон сжатый 5.0 с чистотой не менее 99.999%. Для приготовления буферных растворов применяли деионизированную воду, удельное сопротивление 18.2 МОм·см (*Millipore*, США).

Вспомогательное оборудование и материалы

Кримпер, декаппер, стеклянные виалы объемом 1.5 мл (*Macherey-Nagel GmbH & Co*, Дюрен, Германия); полипропиленовые виалы объемом 0.3 мл (*Macherey-Nagel GmbH & Co*, Дюрен, Германия); автоматические дозаторы переменного объема 0.5–10 мкл, 20–200 мкл, 100–1000 мкл, 500–5000 мкл (*Eppendorf*, Германия) и наконечники к ним; термостат жидкостный температурный ($-30 \pm 5^\circ\text{C}$), автоматический шейкер орбитальный, настольная центрифуга с горизонтальным ротором для пробирок 16×125 мм, термостат-инкубатор для стеклянных пробирок, настольная центрифуга с бакетным ротором для пробирок объемом 1.5–2 мл *Centrifuge 5430* (*Eppendorf*, Германия); пробирки полипропиленовые 1.5 мл (*Eppendorf*, Германия); пробирки типа фалькон 15 мл и 50 мл (*Greiner Bio-One*, Австрия); картриджи для твердофазной экстракции Oasis HLB (60 мг, 3 мл) (*Waters*, США); пробирки стеклянные с завинчивающейся крышкой 16×125 мм; аналитические весы Ohaus Discovery DV215CD (точность 5 знаков) (*OHAUS CORPORATION*, США); аппарат для встряхивания жидкости *Vortex*.

Пробоподготовка

Для определения мельдония отбирали по 100 мкл образцов мочи добровольцев до (бланк) и после приема молока, до и после приема 1 таблетки препарата Брейнмакс®, а также по 100 мкл отрицательных и положительных (10, 100 и 1000 нг/мл) контрольных образцов мочи в пробирки типа Эппендорф объемом 1.5 мл. Добавляли 900 мкл дилуента (для приготовления дилуента в мерную колбу объемом 100 мл вносили 22 мкл раствора внутреннего стандарта с концентрацией 0.1 мг/мл (мельдоний- d_3) и доводили до метки метанолом). После встряхивали центрифугировали в течение 10 мин при 14000g. Затем отбирали по 800 мкл надосадочной жидкости в стеклянные виалы и закрывали крышками.

Для определения эмоксипина в пробирки объемом 16 мл с завинчивающейся крышкой отбирали по 1 мл бланковой мочи, 1 мл положительных контрольных

образцов мочи с различным содержанием эмоксипина (10, 100 и 1000 нг/мл) и по 1 мл анализируемых образцов. В каждую пробирку добавляли по 1 мл буферной смеси для гидролиза (содержимое 2 флаконов β-глюкуро니다зы (15 мл) доводили в мерной колбе до 1000 мл свежеприготовленным фосфатным буферным раствором (54 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 68 г K_2HPO_4 , 0.5 г азида натрия доводили до 1000 мл деионизированной водой, pH 6.2–6.5), перемешивали и инкубировали при $55 \pm 3^\circ\text{C}$ в течение 60 ± 10 мин. После инкубации в пробирки вносили по 50 мкл внутреннего стандарта (раствор 15 нг/мл бупранолола в метаноле), перемешивали и по 1 мл содержимого наносили на картриджи для твердофазной экстракции Oasis HLB (60 мг, 3 мл), предварительно кондиционированные 3 мл метанола и затем 3 мл воды очищенной. Картриджи промывали 3 мл 20%-го раствора метанола в воде и содержимое элюировали в чистые пробирки 2 мл 70%-го раствора метанола в воде. 800 мкл элюата помещали в стеклянные виалы и закрывали крышками.

Для определения мельдония для приготовления подвижной фазы А из бутылки с водой объемом 2.5 л удаляли 15 мл и добавляли 2.5 мл концентрированной уксусной кислоты и 12.5 мл 2 М раствора ацетата аммония. Подвижной фазой В являлся ацетонитрил. Для определения эмоксипина подвижная фаза В состояла из смеси ацетонитрил/метанол в соотношении 3 : 1.

Оценку концентрации определяемых веществ проводили по селективным SRM-переходам: $147.1 > 58.1$ для мельдония и $138.1 > 123.1$ для эмоксипина соответственно.

Параметры инструментального анализа методом ВЭЖХ–МС/МС

Для определения мельдония и эмоксипина в образцах мочи добровольцев проводили ВЭЖХ–МС/МС анализ с использованием жидкостного хроматографа *Ultimate 3000*, соединенного с тройным квадрупольным масс-спектрометром модели *TSQ Vantage* (*Thermo Fisher Scientific*, США) с источником ионизации электроспреем с нагреваемым потоком распыляющего газа в режиме регистрации положительных ионов (ESI+). Для анализа использовали колонку для ВЭЖХ *Acquity UPLC® VEN HILIC 3.0 × 100* мм с размером частиц 1.7 мкм и предколонку для ВЭЖХ *Acquity UPLC® VEN HILIC 2.1 × 5* мм с размером частиц 1.7 мкм *VanGuard™* (*Waters*, США).

Для определения мельдония были выбраны следующие параметры: скорость потока 0.3 мл/мин; объем вводимой пробы 10 мкл; термостатирование колонки 40°C . Программа градиентного элюирования приведена в табл. 1.

Таблица 1. Программа градиентного элюирования для определения мельдония

Table 1. Gradient elution program for the determination of meldonium

Время, мин Time, min	Подвижная фаза А Mobile phase A	Подвижная фаза В Mobile phase B
0.0	5	95
0.5	5	95
4.0	95	5
5.5	95	5
5.51	5	95
9.0	5	95

Параметры для определения эмоксипина следующие: скорость потока 0.5 мл/мин; объем вводимой пробы 10 мкл; термостатирование колонки 40°C; программа градиентного элюирования приведена в табл. 2.

Таблица 2. Программа градиентного элюирования для определения эмоксипина

Table 2. Gradient elution program for the determination of emoxipine

Время, мин Time, min	Подвижная фаза А Mobile phase A	Подвижная фаза В Mobile phase B
0.0	10	90
0.5	10	90
2.9	80	20
3.5	80	20
3.51	10	90
5.0	10	90

Регистрация положительных ионов осуществлялась в SRM-режиме: время масс-спектрометрического анализа (MS run time) — 9 мин; давление газа (collision gas pressure) — 1.5 мТорр; ширина пика на полувысоте (full width at half maximum, FWHM) Q1 — 1.0, Q3 — 1.0; постоянное напряжение (direct current voltage, DCV) — 5 В; температура капилляра — 300°C; температура испарителя — 370°C; время одного полного цикла — 0.3 с; напряжение на капилляре (ESI+) — 4000 В; давление основного распылительного газа (sheath gas pressure) — 50.0, поток вспомогательного распылительного газа (aux gas flow) — 20.0, давление шторного газа (ion sweep gas pressure) — 0.0.

Оценка содержания мельдония и эмоксипина в ветеринарном препарате Эмидонол®

Для оценки содержания определяемых веществ в ветеринарном препарате Эмидонол® готовили два раствора препарата в воде (образцы разбавляли в $5 \cdot 10^4$ раз). В качестве растворов сравнения использовали растворы мельдония и эмоксипина в деионизированной воде с концентрацией 10, 100, 250, 1000 нг/мл. К 100 мкл каждого из двух образцов раствора Эмидонола®, в одном из которых определяли мельдоний, а в другом — эмоксипин, добавляли по 900 мкл дилуэнта, содержащего мельдоний- d_3 и бупранолол соответственно. Анализ осуществляли по программам определения мексидола и мельдония, описанным выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе практически отсутствуют данные о фармакокинетике Эмидонола®. Известно, что продуктом биотрансформации ветпрепарата в организме животных является мельдоний [4, 5]. Также исходя из структуры препарата другим дополнительным веществом-метаболитом является эмоксипин в виде сукцината (мексидол). Мельдоний, будучи аналогом гамма-бутиробетаина, способствует восстановлению равновесия процессов доставки и потребления кислорода в клетках в условиях ишемии, активации гликолиза, протекающего без дополнительного потребления кислорода, воздействуя на ключевой фермент фосфофруктокиназу, что способствует уменьшению повреждения митохондрий и снижению окислительного стресса в условиях гипоксии. В опубликованных ранее работах на модельных экспериментах авторами показана возможность получения положительного допинг-теста на мельдоний после употребления в пищу молока и мяса коров, которым по ветеринарным показаниям вводился ветпрепарат Эмидонол® [4–6].

По мнению некоторых авторов, второй компонент Эмидонола® — эмоксипина сукцинат — обладает сходными биологическими эффектами с мельдонием и триметазидином, включенными в запрещенный список ВАДА, и поэтому должен рассматриваться как кандидат на включение в мониторинговую программу [2]. Јeđrejko с соавторами утверждают, что сочетание эмоксипина, синтетического аналога пиридоксина, с сукцинатом в препаратах повышает их терапевтическую эффективность. Авторы утверждают, что комбинации производных 3-оксипиридина с солями янтарной кислоты могут улучшать производительность спортсменов ввиду их метаболитного

и антигипоксического действия [2]. Лукьянова с соавторами отмечают, что вызванная гипоксией экспрессия фактора транскрипции HIF-1 α регулируется сукцинатом и индуцируется сукцинатсодержащими препаратами [7]. Сам сукцинат выступает в качестве сигнальной молекулы, участвующей в молекулярной адаптации организма к дефициту кислорода. При нормоксии он быстро элиминируется с образованием углекислого газа и воды, и определить его содержание в организме не представляется возможным, т.к. период полувыведения составляет около 45 мин.

В работе [8] Voronina с соавторами установили, что эмоксипина сукцинат (Мексидол®) при однократном и субхроническом внутрибрюшинном введении в дозах 50 и 100 мг/кг достоверно увеличивал физическую работоспособность мышей в тесте плавания с нагрузкой. Милдронат®, будучи препаратом сравнения в данном исследовании, сопоставимо увеличивал физическую работоспособность животных при применении в дозе 100 мг/кг. Авторы заключили, что эффект мексидола в дозах 50 и 100 мг/кг сопоставим с эффектом препарата сравнения — Милдроната® — в дозе 100 мг/кг.

Эмоксипина сукцинат (Мексидол®), согласно данным диссертационной работы П.А. Баранова⁶ и экспериментальных исследований [9], метаболизируется с образованием двух продуктов I фазы — 2,6-диметил-3-оксипиридина и 6-метил-3-оксипиридина и трех конъюгированных продуктов II фазы метаболизма — преимущественно глюкуроноконъюгата и небольших количеств фосфата. При этом отмечается, что и неизменное вещество может детектироваться в моче в незначительных количествах в течение 2 суток после введения препарата. Также в диссертации П.А. Баранова отмечено, что в течение первых 24 ч после приема эмоксипина сукцината с мочой экскретируется 0.39 \pm 0.02% неизменного препарата, 20.71 \pm 4.18% глюкуроноконъюгированного производного, 30.15 \pm 4.27% сульфоконъюгированных форм и 15.56 \pm 1.54% иных форм конъюгированных продуктов. Поскольку 20% эмоксипина выводится с мочой в виде глюкуроноконъюгата, для его определения в образцах мочи предварительно проводили ферментативный гидролиз с β -глюкуронидазой с последующей очисткой гидролизата методом твердофазной экстракции, посредством которой удалось минимизировать эффект матрицы. При этом степень извлечения эмоксипина составила 97.5%.

Определение эмоксипина в образцах мочи добровольцев без твердофазной экстракции и гидролиза методом «dilute and shoot» было затруднено ввиду мешающих пиков компонентов матрицы, осложняющих идентификацию.

Ранее в работе [5] уже была показана принципиальная возможность определения мeldonium методом ВЭЖХ–МС/МС в SRM режиме с использованием пяти SRM-переходов (147.1 > 147.1 (15), 147.1 > 132.1 (17), 147.1 > 59.1 (17), 147.1 > 58.1 (17), 147.1 > 42.1 (60)) после приема больших количеств молока коров (900 мл), получавших профилактический курс ветпрепарата Эмидонол® через 4–12 ч после употребления и спустя 40–42 ч с использованием двух самых долгоживущих SRM-переходов (147.1 > 59.1 (17), 147.1 > 58.1 (17)). Схема фрагментации мeldonium приведена на рис. 2.

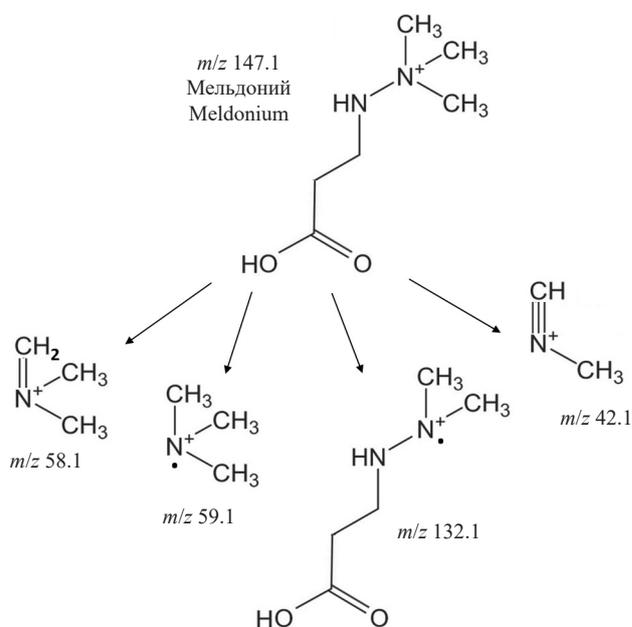


Рис. 2. Предполагаемая схема фрагментации мeldonium [6]

Fig. 2. Proposed fragmentation scheme of meldonium [6]

Поскольку по имеющимся данным мeldonium практически не метаболизируется, а его значительная часть выводится из организма в неизменном виде [10], то для пробоподготовки использовали подход «dilute and shoot». При этом максимальные оценочные концентрации мeldonium в анализируемых образцах мочи добровольцев с учетом 10-кратного разбавления согласно методике пробоподготовки составляют до 400 нг/мл, что выше минимально требуемого уровня

⁶ Баранов П.А. Изучение процессов глюкуроноконъюгации на основе фармакокинетических и биохимических исследований: дис. ... канд. биол. наук. М.: 2009. 155 с. [Baranov P.A. Investigation of glucuronoconjugation processes based on pharmacokinetic and biochemical studies: Cand. Sci. Thesis (Biol.). Moscow: 2009. 155 p.]

определения ВАДА (Minimum Required Performance Level, MRPL⁷, для мельдония — 100 нг/мл), и достигаются спустя 5–10 ч (при употреблении образцов молока утренней дойки) [5]. Через 40–42 ч концентрации модулятора метаболизма падают до 5 нг/мл (предел обнаружения) и ниже, далее его идентификация становится затруднительной (рис. 3) [5].

В ходе проведенных экспериментов, наряду с мельдонием в образцах мочи всех добровольцев, употреблявших образцы молока, методом ВЭЖХ–МС/МС с использованием четырех SRM-переходов (138.1 > 138.1 (7), 138.1 > 123.1 (15), 138.1 > 110.1 (20), 138.1 > 95.1 (20)) на протяжении 32–34 ч идентифицируется эмоксипин, полученный в ходе гидролиза его глюкуроноконъюгированной формы, а с использованием трех SRM-переходов (138.1 > 138.1 (7), 138.1 > 123.1 (15), 138.1 > 110.1 (20)) до 50–52 ч (см. Приложение 1). Его максимальные концентрации у добровольцев в моче составляют 1250, 1400 и 1430 нг/мл (1360 ± 239.6 нг/мл, $p = 0.95$), достигаются спустя 5–8 ч после приема и падают до 5 нг/мл и ниже к 52–54 ч. Предел обнаружения эмоксипина составил около 5 нг/мл. На рис. 4 приводится предполагаемая схема его фрагментации.

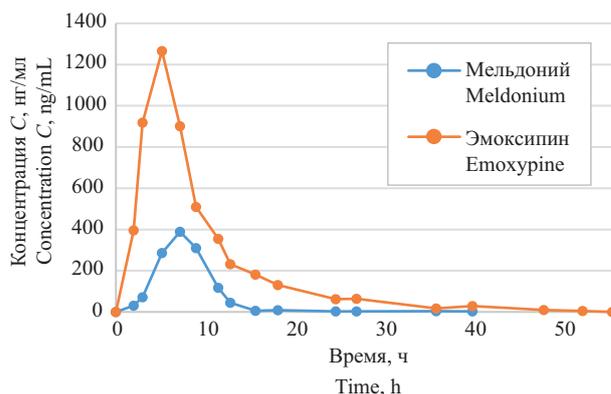


Рис. 3. График выведения мельдония и эмоксипина с мочой в течение 54 ч после разового употребления образца молока (900 мл) на примере одного из добровольцев. Оценочные концентрации эмоксипина в 5 и более раз превышают концентрации мельдония спустя 12 ч и позднее после приема контаминированного молока

Fig. 3. Graph of meldonium and emoxypine excretion in urine for 54 h after a single consumption of a milk sample (900 mL) (volunteer sample). Estimated emoxypine concentrations are 5 or more times higher than meldonium concentrations 12 h and further after ingestion of contaminated milk

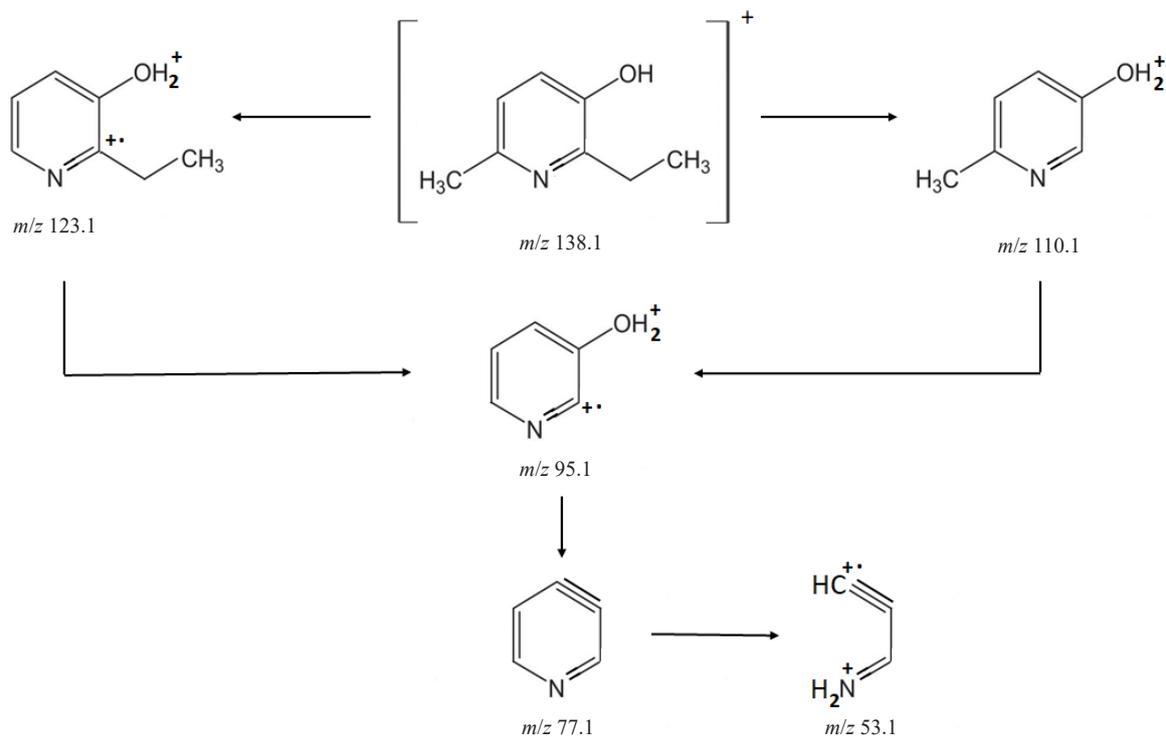


Рис. 4. Предполагаемая схема фрагментации протонированного иона-предшественника 2-этил-6-метил-3-оксипиридина (эмоксипина)⁶

Fig. 4. Proposed fragmentation scheme of the protonated precursor ion of 2-ethyl-6-methyl-3-oxypyridine (emoxypine)⁶

⁷ WADA Technical Document – TD2022MRPL. URL: https://www.wada-ama.org/sites/default/files/2022-01/td2022mrpl_v1.1_eng_0.pdf. Дата обращения 10.03.2025 г. / Accessed March 03, 2025.

Несмотря на то, что в данной работе оценивали содержание эмоксипина, высвобожденного после ферментативного гидролиза его глюкуроноконъюгированной формы, а также неизмененного в ходе метаболизма, оценочные концентрации вещества у всех добровольцев в 3–4 раза на пике выведения и в 5–10 раз спустя 12 ч и позднее выше по сравнению с концентрациями мeldonия. Такая картина выведения наблюдается при анализе образцов мочи всех трех добровольцев, отобранных после приема больших доз контаминированного молока, вплоть до 40–42 ч, когда определить мeldonий становится проблематичным из-за присутствия посторонних мешающих пиков компонентов матрицы. Конечно, выведение препаратов с мочой зависит от многих факторов, таких как количество потребляемой жидкости, состояние функции почек, различия в глюкуроноконъюгации эмоксипина среди добровольцев и пр., и может немного изменяться.

Иная картина наблюдается при однократном пероральном приеме единственного внесенного в Государственный реестр лекарственных средств Российской Федерации комбинированного лекарственного препарата Брейнмакс®, содержащего одновременно мeldonий и мексидол. Хотелось бы обратить внимание на то, что рекомендованные суточные дозировки мeldonия составляют около 250–500 мг/день, а мексидола — 250–375 мг/день. В описании к препарату указано, что оказываемый им антиоксидантный, противоишемический, анксиолитический, ноотропный, антигипоксический и мембранопротективный эффект превосходит фармакологический эффект каждого из применяемых в отдельности компонентов. Также он широко применяется для лечения постковидного астенического синдрома у пациентов после перенесенной вирусной инфекции, для комплексной терапии острых и хронических нарушений мозгового кровообращения, улучшения когнитивных функций и повышения работоспособности.

В результате исследований установлено, что после однократного перорального приема 1 таблетки препарата Брейнмакс® при анализе образцов мочи добровольцев методом ВЭЖХ–МС/МС в SRM-режиме мeldonий надежно определялся с использованием всех пяти SRM-переходов (147.1 > 147.1 (15), 147.1 > 132.1 (17), 147.1 > 59.1 (17), 147.1 > 58.1 (17), 147.1 > 42.1 (60)) более продолжительное время — спустя 80–85 ч; спустя 140–150 ч с использованием четырех SRM-переходов (за исключением 147.1 > 132.1 (17)); спустя 200–220 ч с использованием трех SRM-переходов (147.1 > 59.1 (17), 147.1 > 58.1 (17), 147.1 > 42.1 (60)) (Приложения 3д, 3е, 3ф соответственно); до 360–380 ч с использованием двух самых долгоживущих SRM-переходов (147.1 > 59.1 (17), 147.1 > 58.1 (17), данные

не показаны). При этом максимальные концентрации мeldonия в образцах мочи добровольцев с учетом разбавления согласно методике пробоподготовки были 14070, 15280 и 15890 нг/мл (среднее значение 15080 ± 926.3 нг/мл) и достигались спустя 5–10 ч после приема (рис. 5). Через 90–92 ч оценочные концентрации модулятора метаболизма падали до 98, 105 и 110 нг/мл соответственно (среднее значение 104.3 ± 15.0 нг/мл находится на уровне MRPL) (см. рис. 6), а спустя 220 ч до 18, 23 и 20 нг/мл (20.3 ± 6.3 нг/мл). Спустя 15–16 суток (более 360–380 ч) его идентификация по двум вышеприведенным SRM-переходам была затруднительной (около 5 нг/мл и ниже) из-за мешающих пиков компонентов матрицы, тем не менее его следовые количества в моче все еще присутствовали (данные не показаны).

Эмоксипин после приема препарата Брейнмакс® достоверно определялся методом ВЭЖХ–МС/МС с использованием четырех SRM-переходов (138.1 > 138.1 (7), 138.1 > 123.1 (15), 138.1 > 110.1 (20), 138.1 > 95.1 (20)) на протяжении 50–55 ч и с использованием трех SRM-переходов (138.1 > 138.1 (7), 138.1 > 123.1 (15), 138.1 > 110.1 (20)) спустя 80–85 ч (см. Приложение 2). Его максимальные концентрации в моче достигали 59, 67 и 71 мкг/мл (65.7 ± 15.2 мкг/мл) спустя 4–9 ч после приема и примерно в 3–4 раза превышали концентрации мeldonия, однако спустя 15–18 ч концентрации падали до 690, 805 и 760 нг/мл (751.7 ± 144.0 нг/мл)

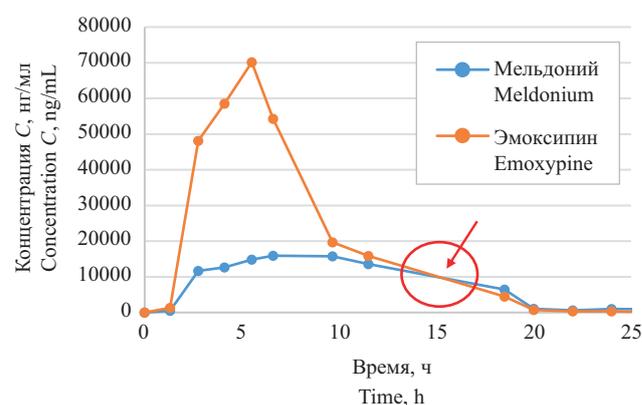


Рис. 5. График выведения мeldonия и эмоксипина с мочой в течение первых 25 ч после перорального приема 1 таблетки препарата Брейнмакс® на примере одного из добровольцев. Оценочные концентрации эмоксипина первые 15 ч превышают концентрации мeldonия, однако спустя 15–18 ч наблюдается обратная картина (см. рис. 6)

Fig. 5. Graph of meldonium and emoxypine excretion in urine during the first 25 h after oral administration of 1 tablet of Brainmax® (volunteer sample). Estimated emoxypine concentrations during the first 15 h exceed meldonium concentrations; however, the opposite scenario is observed after 15–18 h (see Fig. 6)

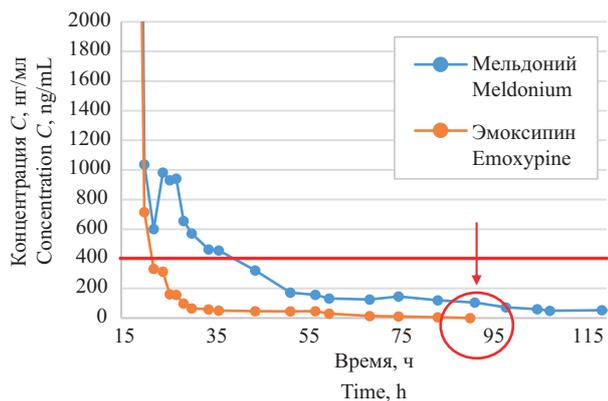


Рис. 6. График выведения мельдония и эмоксипина с мочой в течение последующих 15–120 ч после перорального приема 1 таблетки препарата Брейнмакс® примере одного из добровольцев. Спустя 18–20 ч и позднее оценочные концентрации мельдония значительно превышают концентрации эмоксипина. Красной линией выделена максимальная оценочная концентрация мельдония в моче, полученная после употребления контаминированного молока, стрелкой показана невозможность одновременного определения мельдония и эмоксипина разработанным методом спустя 90 ч и более

Fig. 6. Graph of meldonium and emoxypine excretion with urine during the following 15–120 h following oral administration of 1 tablet of Brainmax® (volunteer sample). After 18–20 h, the estimated concentrations of meldonium significantly exceed the concentrations of emoxypine. The red line highlights the maximum estimated concentration of meldonium in urine obtained after consumption of contaminated milk, while the arrow shows the impossibility of simultaneous determination of meldonium and emoxypine by the developed method after 90 h or more

и далее были значительно ниже концентраций мельдония на протяжении всего времени выведения. Спустя 90 ч и более концентрации эмоксипина были ниже установленного предела обнаружения в 5 нг/мл, и далее он не детектировался.

При исследовании ветеринарного препарата Эмидонол® было выявлено, что соотношение оценочных концентраций мельдония к мексидолу составляет около 1 : 2, т.е. на одну молекулу запрещенного модулятора метаболизма приходится две молекулы эмоксипина (см. Приложение 4). В целом, если максимальные концентрации эмоксипина в обоих случаях (употребление молока/однократный прием таблетки препарата) превышают концентрации мельдония спустя примерно одно и то же время 4–10 ч и до 42 ч после употребления молока, то спустя 15–18 ч после приема Брейнмакса® концентрации мельдония значительно превышают концентрации эмоксипина и наблюдается обратная картина. При этом, как уже отмечалось выше, в работе оценивалось содержание эмоксипина в образцах мочи,

высвобожденного после ферментативного гидролиза его глюкуроноконъюгированной формы.

Вероятно, подобные результаты могут быть получены и после отдельного применения препаратов Милдронат® и Мексидол®, однако по всей видимости, эмоксипин выводится быстрее, и обнаружение более высоких концентраций мельдония на фоне его присутствия в меньших количествах может говорить о такой же схеме приема, как и в случае препарата Брейнмакс®.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных пилотных исследований показано, что профили выведения мельдония и эмоксипина при употреблении контаминированного молока и пероральном приеме 1 таблетки препарата Брейнмакс® различны. Показана возможность идентификации данных веществ в образцах мочи добровольцев методом ВЭЖХ–МС/МС с использованием различного количества и вариантов SRM-переходов.

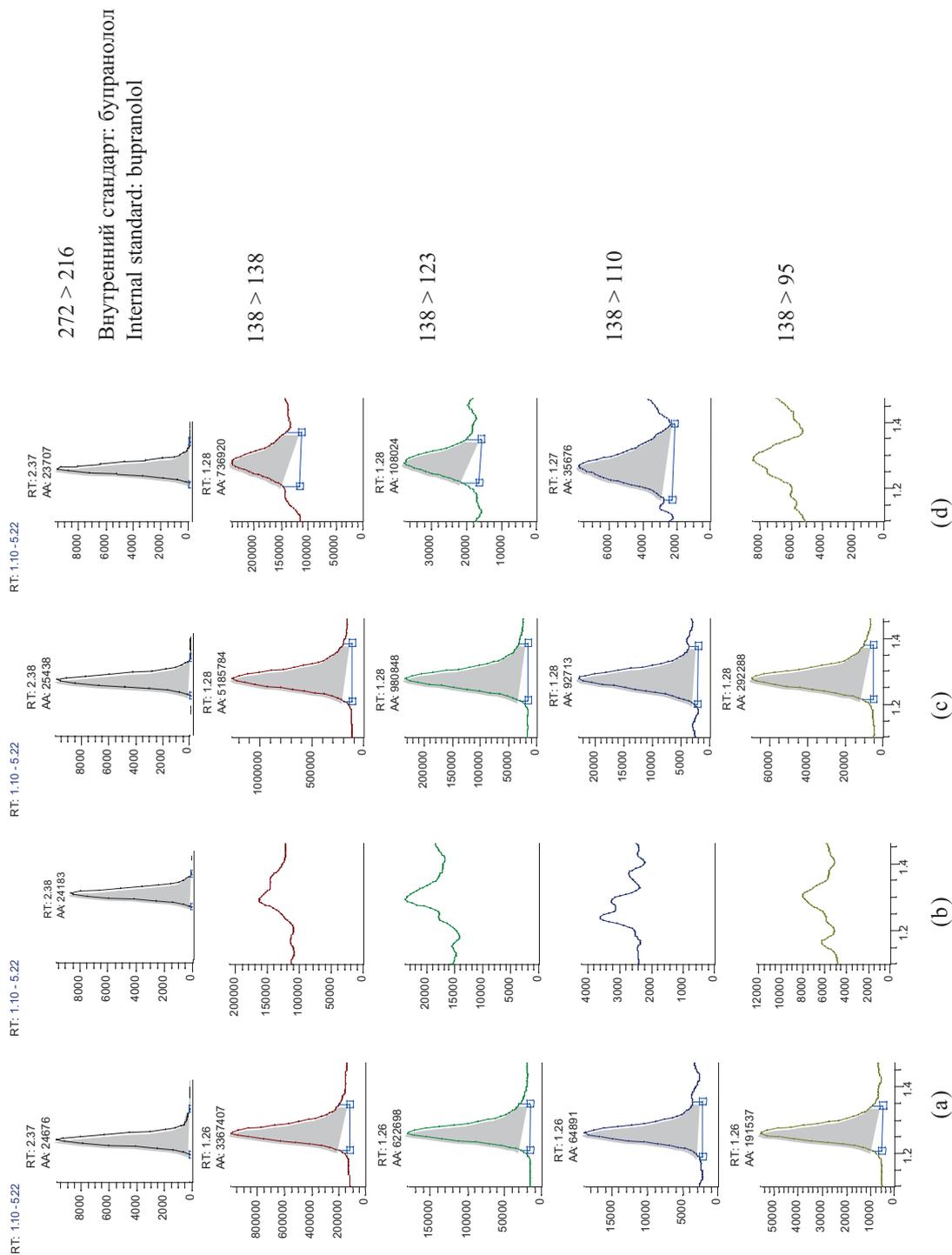
При одновременном обнаружении в пробе мочи мельдония и эмоксипина следует обращать внимание на соотношение их оценочных концентраций. По всей видимости, для окончательного решения проблемы определения следовых количеств мельдония в моче следует определять эти два вещества количественно, принимать во внимание содержание эмоксипина и различный характер выведения после употребления контаминированного молока и намеренного приема запрещенных препаратов. Также было установлено, что в ветеринарном препарате Эмидонол® содержится в 2 раза больше эмоксипина по сравнению с мельдонием, что также может быть полезно для идентификации.

Эмоксипин, при превышении его концентрации в несколько раз по отношению к мельдонию, может выступать в качестве дополнительного маркера контаминации продуктов питания и является еще одним продуктом биотрансформации ветпрепарата Эмидонол®. При этом концентрации мельдония, даже при употреблении больших количеств молока (900 мл) не превышают 320–400 нг/мл (в течение нескольких часов после употребления). Напротив, при приеме 1 таблетки препарата Брейнмакс® мельдоний до 80–85 ч определяется по всем пяти SRM-переходам, при этом эмоксипин уже практически не детектируется. По нашему мнению, этот подход может быть использован для дифференциации реального приема допинга, содержащего мельдоний, и контаминации им продуктов питания при использовании ветпрепарата Эмидонол® у сельскохозяйственных животных.

ПРИЛОЖЕНИЯ

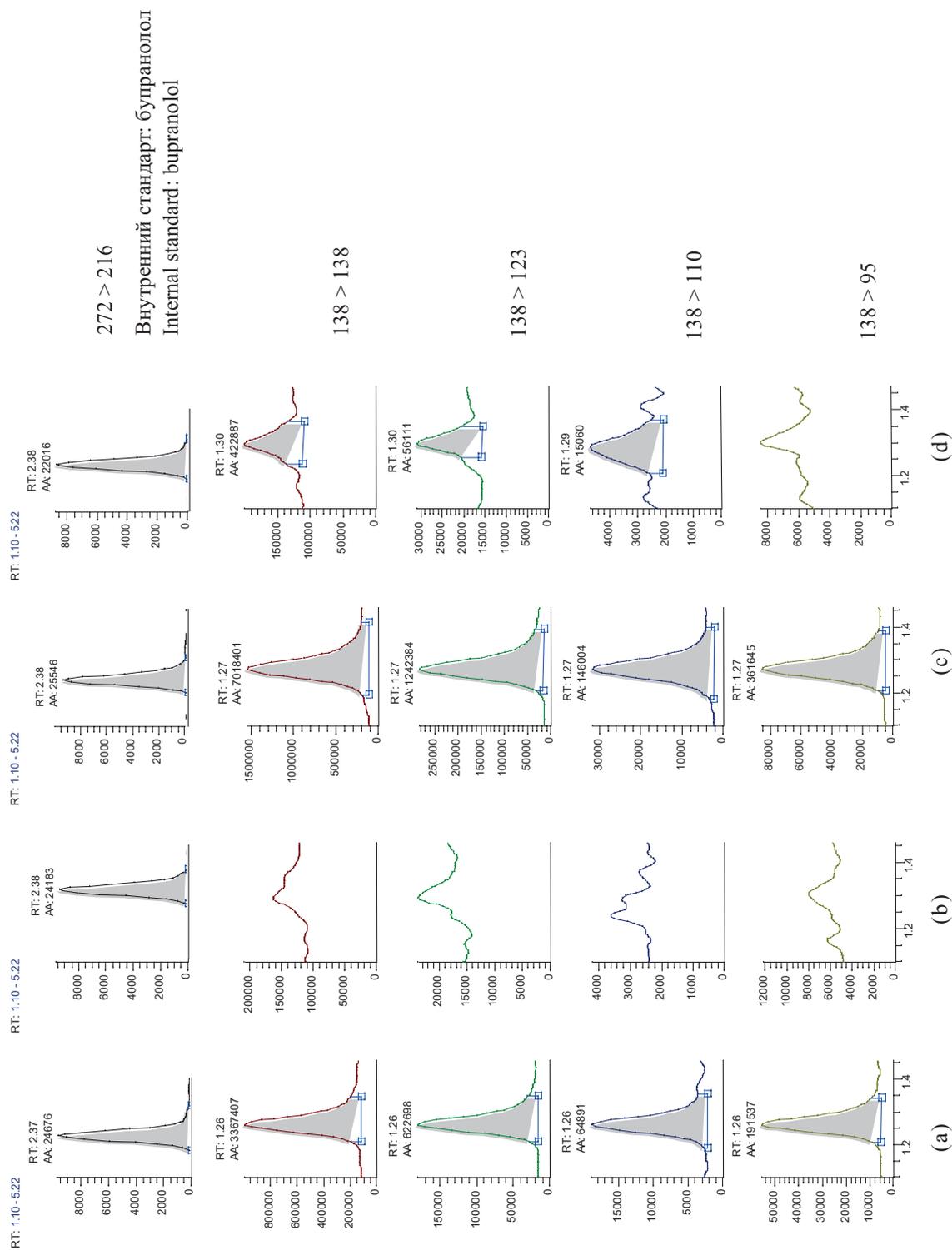
Приложение 1. Определение эмоксипина в образце мочи добровольца после употребления 900 мл контаминированного молока. (а) Положительный контроль мочи, содержащей 100 нг/мл эмоксипина; (б) отрицательный контроль мочи; (с) образец мочи добровольца спустя 18 ч после употребления молока; (д) образец мочи спустя 36 ч после употребления молока

Appendix 1. Determination of emoxypine in a volunteer urine sample after consuming 900 mL of contaminated milk. (a) Positive control of urine containing 100 ng/mL of emoxypine; (b) negative control of urine; (c) volunteer urine sample in 18 h after drinking milk; (d) urine sample in 36 h after drinking milk



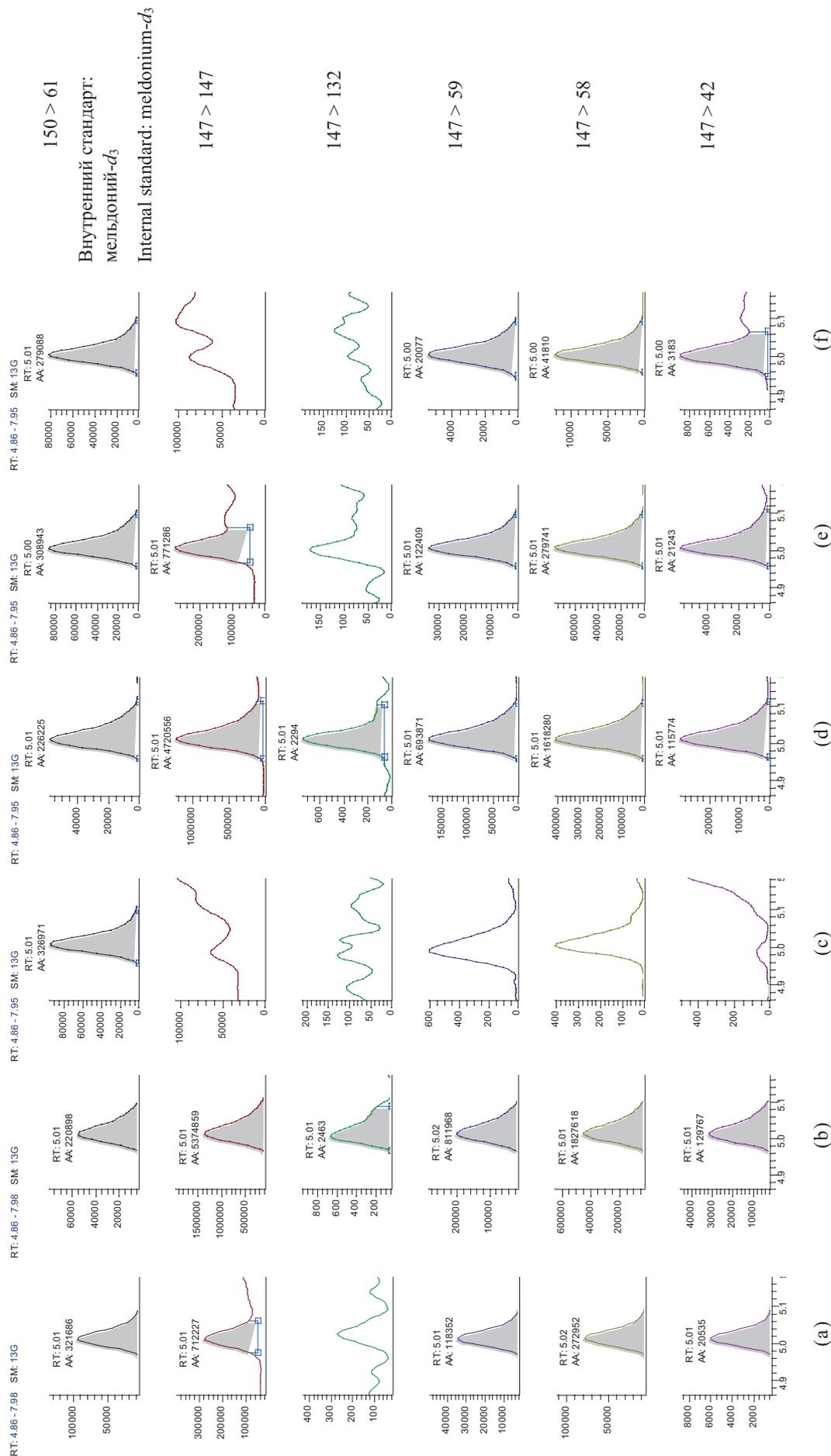
Приложение 2. Определение эмоксипина в образце мочи добровольца после перорального приема 1 таблетки лекарственного препарата Брейнмакс®. (a) Положительный контроль мочи, содержащей 100 нг/мл эмоксипина; (b) отрицательный контроль мочи; (c) образец мочи добровольца спустя 26 ч после приема препарата; (d) образец мочи спустя 80 ч после приема препарата

Appendix 2. Determination of emoxipine in a volunteer urine sample after oral administration of 1 tablet of Brainmax®. (a) Positive control of urine containing 100 ng/mL of emoxipine; (b) negative control of urine; (c) volunteer urine sample in 26 h after taking the drug; (d) urine sample in 80 h after taking the drug



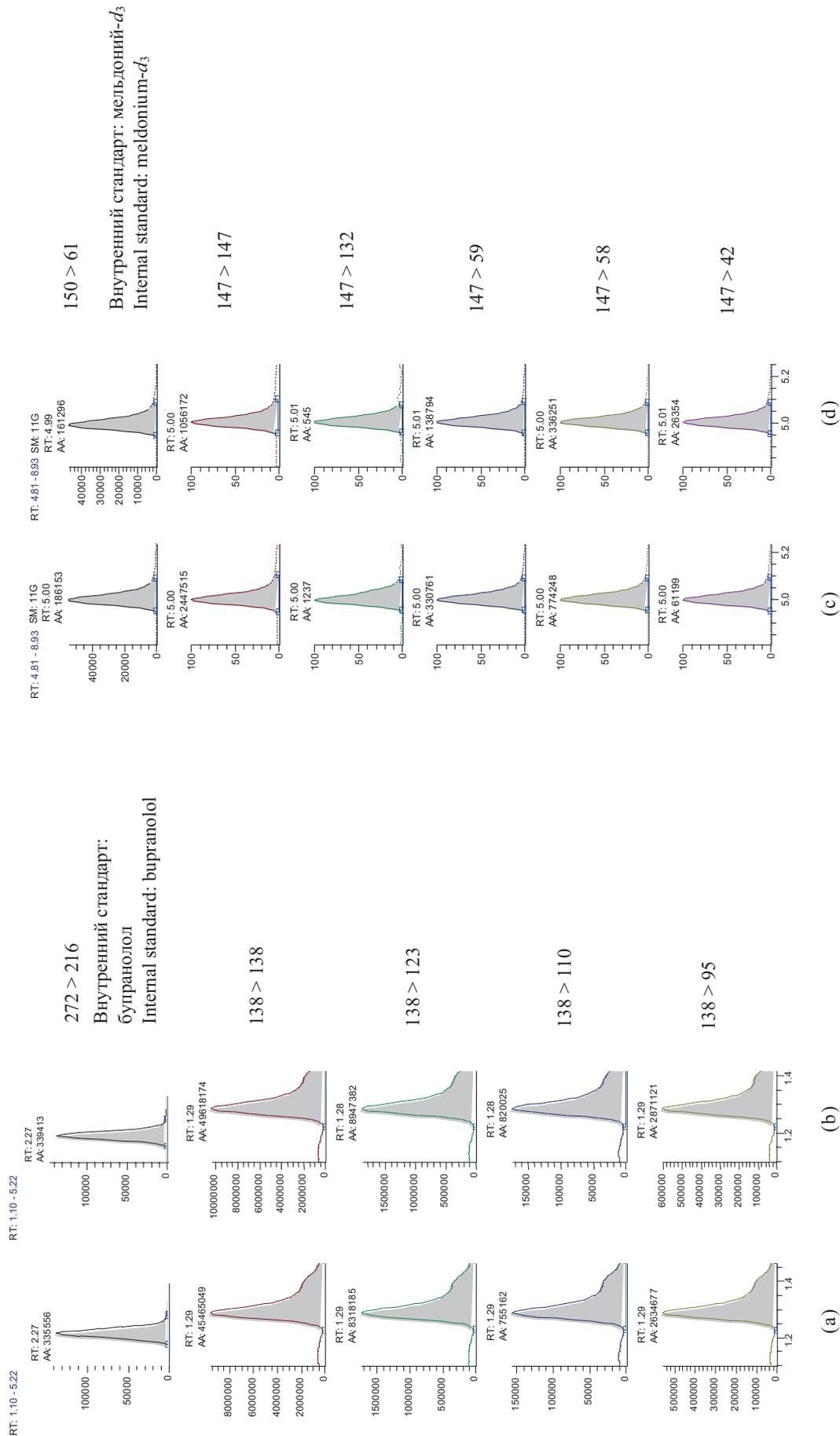
Приложение 3. Определение мельдония в образце мочи добровольца после перорального приема 1 таблетки лекарственного препарата Брейнмакс®. (a) Положительный контроль мочи, содержащей 100 нг/мл мельдония; (b) положительный контроль мочи, содержащей 1000 нг/мл мельдония; (c) отрицательный контроль мочи; (d) образец мочи добровольца спустя 24 ч после приема препарата; (e) образец мочи спустя 90–92 ч после приема препарата; (f) образец мочи спустя 200 ч после приема препарата

Appendix 3. Determination of meldonium in a urine sample of a volunteer after oral administration of 1 tablet of the drug Brainmax®. (a) Positive control of urine containing 100 ng/mL of meldonium; (b) positive control of urine containing 1000 ng/mL of meldonium; (c) negative control of urine; (d) volunteer urine sample in 24 h after taking the drug; (e) urine sample in 90–92 h after taking the drug; (f) urine sample in 200 h after taking the drug



Приложение 4. Определение мельдония и эмоксипина в ветеринарном препарате Эмидонол®. (а) Положительный контроль, содержащий 1000 нг/мл эмоксипина (в воде); (b) образец ветпрепарата Эмидонол® — раствор в воде (разбавление в 50000 раз); (c) положительный контроль, содержащий 1000 нг/мл мельдония (в воде); (d) образец ветпрепарата Эмидонол® — раствор в воде (разбавление в 50000 раз)

Appendix 4. Determination of meldonium and emoxpine in the Emidonol® veterinary drug. (a) Positive control containing 1000 ng/mL of emoxpine (in water); (b) sample of the Emidonol® veterinary drug — solution in water (dilution by 50000 times); (c) positive control containing 1000 ng/mL of meldonium (in water); (d) sample of the Emidonol® veterinary drug — solution in water (dilution by 50000 times)



Благодарности

Авторы выражают благодарность старшему инженеру-исследователю ресурсного центра аналитических методов научно-технологического Университета «Сириус», к.б.н. Месонжник Наталье Владимировне за ценные замечания и рекомендации по оформлению материала исследовательской работы.

Acknowledgments

The authors thank Natalia Vladimirovna Mesonzhnik, Senior Research Engineer of the Resource Center for Analytical Methods of the Sirius University of Science and Technology, Cand. Sci. in Biology, for her valuable commentary and recommendations on the design of the research work material.

Вклад авторов

П.В. Постников — написание текста статьи, формулирование целей и задач, концепция и дизайн исследования, разработка плана проведения экспериментов, проведение экспериментальных исследований, обсуждение экспериментов и результатов, редактирование рукописи, правка финальной версии статьи, подготовка материалов к публикации.

А.Д. Аскретков — проведение экспериментальных исследований, обсуждение экспериментов и результатов.

А.В. Полосин — проведение экспериментальных исследований.

Ю.А. Ефимова — правка финальной версии статьи, подготовка материалов к публикации.

Е.С. Мочалова — подготовка материалов к публикации.

Authors' contributions

P.V. Postnikov — writing the text of the article, formulation of aims and objectives, development of a plan for conducting experiments, conducting experimental research, discussion of experiments and results, editing the manuscript, editing the final version of the article, and preparing materials for publication.

A.D. Askretkov — conducting experimental research, discussion of experiments and results.

A.V. Polosin — conducting experimental research.

Yu.A. Efimova — editing the final version of the article and preparing materials for publication.

E.S. Mochalova — preparing materials for publication.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflict of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев А.А., Галатдинова И.А., Жигалова Ю.А. Ichthyotoxicological properties of Emidonol® 20%. *Вестник АПК Ставрополя*. 2015;(спецвыпуск 1):13–15.
2. Jędrejko K., Catlin O., Stewart T., Muszyńska B. Mexidol, Cytoflavin, and succinic acid derivatives as antihypoxic, anti-ischemic metabolic modulators, and ergogenic aids in athletes and consideration of their potential as performance enhancing drugs. *Drug Test. Anal.* 2024;16(12):1436–1467. <https://doi.org/10.1002/dta.3655>
3. Постников П.В., Полосин А.В., Савельева Н.Б., Курбаткин С.А., Ефимова Ю.А., Мочалова Е.С. Идентификация метаболитов гипоксена в образцах мочи методом газовой хроматографии – тандемной масс-спектрометрии с целью антидопингового контроля. *Тонк. хим. технологии*. 2024;19(5):393–407. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-393-407>
4. Temerdashev A., Azaryan A., Dmitrieva E. Meldonium determination in milk and meat through UHPLC–HRMS. *Heliyon*. 2020;6(8):e04771. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04771>
5. Постников П.В., Полосин А.В., Мочалова Е.С., Орджоникидзе З.Г., Никитюк Д.Б., Тутельян В.А. Выделение мельдония в моче добровольцев методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией после употребления молока коров, прошедших профилактический курс применения ветеринарного препарата Эмидонол®. *Вопросы питания*. 2024;93(5):94–103. <https://doi.org/10.33029/0042-8833-2024-93-5-94-103>
6. Guddat S., Görgens C., Sobolevsky T., Thevis M. Meldonium residues in milk: A possible scenario for inadvertent doping in sports? *Drug Test. Anal.* 2021;13(11–12):1906–1910. <https://doi.org/10.1002/dta.3145>

REFERENCES

1. Vasiliev A.A., Galatdinova I.A., Zhigalova Yu.A. Ichthyotoxicological properties of Emidonol® 20%. *Vestnik APK Stavropol'ya = Agricultural Bulletin of Stavropol Region*. 2015;1:13–15 (in Russ.).
2. Jędrejko K., Catlin O., Stewart T., Muszyńska B. Mexidol, Cytoflavin, and succinic acid derivatives as antihypoxic, anti-ischemic metabolic modulators, and ergogenic aids in athletes and consideration of their potential as performance enhancing drugs. *Drug Test. Anal.* 2024;16(12):1436–1467. <https://doi.org/10.1002/dta.3655>
3. Postnikov P.V., Polosin A.V., Savelieva N.B., Kurbatkin S.A., Efimova Yu.A., Mochalova E.S. Identification of hypoxene metabolites in urine samples using gas chromatography–tandem mass spectrometry for anti-doping control. *Fine Chem. Technol.* 2024;19(5):393–407. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-393-407>
4. Temerdashev A., Azaryan A., Dmitrieva E. Meldonium determination in milk and meat through UHPLC–HRMS. *Heliyon*. 2020;6(8):e04771. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04771>
5. Postnikov P.V., Polosin A.V., Mochalova E.S., Ordzhonikidze Z.G., Nikityuk D.B., Tutelyan V.A. Identification of meldonium in the urine of volunteers using high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry after consumption of milk of cows treated with a preventive course of the veterinary drug Emidonol®. *Voprosy pitaniya = Problems of Nutrition. Vopr. Pitan.* 2024;93(5):94–103 (in Russ.). <https://doi.org/10.33029/0042-8833-2024-93-5-94-103>
6. Guddat S., Görgens C., Sobolevsky T., Thevis M. Meldonium residues in milk: A possible scenario for inadvertent doping in sports? *Drug Test. Anal.* 2021;13(11–12):1906–1910. <https://doi.org/10.1002/dta.3145>

7. Лукьянова Л.Д., Кирова Ю.И., Германова Э.Л. Роль сукцината в регуляции срочной экспрессии HIF-1 α при гипоксии. *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*. 2017;164(9):273–279.
8. Воронина Т.А., Капица И.Г., Иванова Е.А. Сравнительное исследование влияния мексидола и милдроната на физическую работоспособность в эксперименте. *Журнал неврологии и психиатрии им. С.С. Корсакова*. 2017;117(4):71–74. <https://doi.org/10.17116/jnevro20171174171-74>
9. Сариев А.К., Кравцова О.Ю., Жердев В.П., Бердимуратова Г.Д., Абдрахманов М.Ж., Середенин С.Б. Кинетика экскреции мексидола и его глюкуроноконъюгированного метаболита у добровольцев популяций казахов и русских. *Клиническая Фармакокинетика*. 2005;1(2):23–28.
10. Rabin O., Uiba V., Miroshnikova Yu., Zabelin M., Samoylov A., Karkischenko V., Semyonov S., Astrelina T., Razinkin S. Meldonium long-term excretion period and pharmacokinetics in blood and urine of healthy athlete volunteers. *Drug Test. Anal.* 2019;11(4):554–566. <https://doi.org/10.1002/dta.2521>
7. Lukyanova L.D., Kirova Yu.I., Germanova E.L. The Role of Succinate in Regulation of Immediate HIF-1 α Expression in Hypoxia. *Bull. Exp. Biol. Med.* 2018;164(3):298–303. <https://doi.org/10.1007/s10517-018-3976-2>
[Original Russian Text: Lukyanova L.D., Kirova Yu.I., Germanova E.L. The Role of Succinate in Regulation of Immediate HIF-1 α Expression in Hypoxia. *Byulleten' Eksperimental'noi Biologii i Meditsiny*. 2017;164(9):273–279 (in Russ.).]
8. Voronina T.A., Kapitsa I.G., Ivanova E.A. A comparative study of the effects of mexidolum and mildronatum on the physical performance of experimental animals. *Zhurnal neurologii i psikhiatrii im. S.S. Korsakova = S.S. Korsakov J. Neurology Psychiatry*. 2017;117(4):71–74 (in Russ.). <https://doi.org/10.17116/jnevro20171174171-74>
9. Sariev A.K., Kravtsova O.Yu., Zherdev V.P., Berdimuratova G.D., Abdrakhmanov M.Zh., Seredenin S.B. Kinetics of excretion of mexidol and its glucuronide-conjugated metabolite in volunteers of Kazakh and Russian populations. *Klinicheskaya Farmakokinetika = Clinical Pharmacokinetics*. 2005;1(2):23–28 (in Russ.).
10. Rabin O., Uiba V., Miroshnikova Yu., Zabelin M., Samoylov A., Karkischenko V., Semyonov S., Astrelina T., Razinkin S. Meldonium long-term excretion period and pharmacokinetics in blood and urine of healthy athlete volunteers. *Drug Test. Anal.* 2019;11(4):554–566. <https://doi.org/10.1002/dta.2521>

Об авторах

Постников Павел Викторович, к.х.н., начальник отдела допингового контроля, Национальная антидопинговая лаборатория (Институт), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Россия, 105005, Москва, Елизаветинский пер., д. 10, стр. 1). E-mail: dpravelpostnikov@gmail.com. Scopus Author ID 57021610900, SPIN-код РИНЦ 7251-9937, <https://orcid.org/0000-0003-3424-0582>

Аскретков Александр Дмитриевич, к.фарм.н., старший специалист, отдел допингового контроля, Национальная антидопинговая лаборатория (Институт), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Россия, 105005, Москва, Елизаветинский пер., д. 10, стр. 1). E-mail: askretkov@dopingtest.ru. Scopus Author ID 57196465758, <https://orcid.org/0000-0003-0110-8323>

Полосин Андрей Вячеславович, главный специалист, отдел допингового контроля, Национальная антидопинговая лаборатория (Институт), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (105005, Россия, Москва, Елизаветинский пер., д. 10, стр. 1). E-mail: polosin@dopingtest.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0009-7362>

Ефимова Юлия Александровна, к.х.н., доцент, кафедра аналитической химии им. И.П. Алимарина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: efimova_yulia@bk.ru. Scopus Author ID 25228417800, <https://orcid.org/0000-0002-3582-0012>

Мочалова Елена Сергеевна, исполняющая обязанности директора Национальной антидопинговой лаборатории (Института), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (105005, Россия, Москва, Елизаветинский пер., д. 10, стр. 1). E-mail: mochalova@dopingtest.ru. Scopus Author ID 56416432400

About the Authors

Pavel V. Postnikov, Cand. Sci. (Chem.), Head of the Doping Control Department, National Anti-Doping Laboratory (Institute), Lomonosov Moscow State University (10-1, Elizavetinskii per., Moscow, 105005, Russia). E-mail: drpavelpostnikov@gmail.com. Scopus Author ID 57021610900, RSCI SPIN-code 7251-9937, <https://orcid.org/0000-0003-3424-0582>

Alexander D. Askretkov, Cand. Sci. (Pharm.), Senior Specialist, Doping Control Department, National Anti-Doping Laboratory (Institute), Lomonosov Moscow State University (10-1, Elizavetinskii per., Moscow, 105005, Russia). E-mail: askretkov@dopingtest.ru. Scopus Author ID 57196465758, <https://orcid.org/0000-0003-0110-8323>

Andrey V. Polosin, Chief Specialist, Doping Control Department, National Anti-Doping Laboratory (Institute), Lomonosov Moscow State University (10-1, Elizavetinskii per., Moscow, 105005, Russia). E-mail: polosin@dopingtest.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0009-7362>

Yuliya A. Efimova, Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: efimova_yulia@bk.ru. Scopus Author ID 25228417800, <https://orcid.org/0000-0002-3582-0012>

Elena S. Mochalova, Acting Director, National Anti-Doping Laboratory (Institute), Lomonosov Moscow State University (10-1, Elizavetinskii per., Moscow, 105005, Russia). E-mail: mochalova@dopingtest.ru. Scopus Author ID 56416432400

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 28.08.2025 г.

Формат 60×90/8. Печать цифровая. Уч.-изд. листов 13.5.

Тираж 50 экз. Заказ № 3079.

Printed in MIREA – Russian Technological University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on August 28, 2025.

Format 60×90/8. Digital print. C.p.l. 13.5.

50 copies. Order no. 3079.

Подписку на печатную версию журнала

Тонкие химические технологии = *Fine Chemical Technologies*

можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,

www.akc.ru. Подписной индекс: **36924**.

Subscription to the

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = *Fine Chemical Technologies*

printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,

www.akc.ru. Subscription index: **36924**.

