

РЕЗЮМЕ. Методом  $^1\text{H}$  ЯМР вивчено поведінку міжфазної води при сорбції різної кількості левоміцетину на високодисперсному кремнеземі (ВДК). Молекулярну взаємодію в системі левоміцетин—вода—ВДК досліджували методами ІЧ-, УФ-спектроскопії. Отримані результати показують, що структура шарів міжфазної води і її термодинамічні властивості сильно залежать від кількості адсорбованого левоміцетину. Досліджено швидкість вивільнення левоміцетину в різні середовища — воду, фізіологічний розчин, 96 %-й етиловий спирт, розчин соляної кислоти з рН 1.5.

SUMMARY. The investigations of molecular interactions in the system of silica—water—levomicetin in a wide range of concentration of a component, by the  $^1\text{H}$  NMR-, UV- and IR-spectroscopies were studied. It is shown, that the structure of layers of interphaseal water and its thermodynamic characteristics strongly depend on superficial concentration of levomicetin. It is investigated desorption levomicetin in different types of liquid environments: water, a physiological solution, 96 % ethyl alcohol, a solution of a hydrochloric acid with 1.5.

1. Чуйко А.А., Погорельий В.К., Трахтенберг И. // Медична хімія. -2003. -№ 12. -С. 16—20.
2. Чуйко О.О., Пентюк О.О. Наукові принципи розробки лікарських препаратів на основі високодисперсного кремнезему. -Харків: Основа, 1998. -С. 35—51.
3. Пентюк О.О., Погорельий В.К., Чуйко Н.О. // Медична хімія. -2003. -5, № 1. -С. 95—99.

4. Iler R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerisation, Colloids and Surface properties and Biochemistry. -New York: Wiley-Intersci., 1979.
5. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.
6. Zaporozhets O.A., Shulga O.V., Nadzhafova O.Yu. et al. // Colloids and Surface A. -2000. -168. -P. 103—108.
7. Gun'ko V.M., Turov V.V., Barvinchenko V.N. et al. // Ibid. -2006. -278. -P. 102—122.
8. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. -М.: Изд-во МГУ, 1994.
9. Химия антибиотиков / Под ред. М.М. Шемякина. -М.: Изд-во АН СССР, 1961. -Т. 1.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушкова. -М.: Наука, 1978. -Т. 2.
11. Тарасевич Ю.И. // Теорет и эксперим. химия. -2006. -42, № 2. -С. 87—91.
12. Туров В.В. Слои связанной воды и поверхностные силы в водных суспензиях высокодисперсных оксидов: Химия поверхности кремнезема. -Т. 1, ч. 1. -Киев, 2001. -С. 510—607.
13. Turov V.V., Barvinchenko V.N. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. -1997. -8. -P. 125—132.
14. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. -2005. -118. -P. 125—172.
15. Turov V.V., Leboda R. // Phys. and Chem. of Carbons. -2000. -27. -P. 67—124.
16. Mank V.V., Lebovka N.I. NMR Spectroscopy of Water in Heterogeneous Systems. -Kiev: Nauk. Dumka, 1988.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 18.05.2006

УДК 541.17 + 541.49

Н.А. Бурлаенко, Л.М. Погорелая, П.А. Манорик, В.Н. Гребенников, А.В. Шульженко

## ЦИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II), НИКЕЛЯ (II) КАК СОРБЦИОННО-АКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА АММИАК

Методом пьезокварцевого микровзвешивания изучено гетерофазное взаимодействие паров аммиака с цитратами меди (II) и никеля (II) в диапазоне концентраций  $\text{NH}_3$  0.03—0.3 мг/л. Рассчитаны константы скорости  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и константа равновесия  $K$  гетерофазных реакций. Установлено, что скорость сорбции/десорбции аммиака и устойчивость образовавшегося аддукта для медьсодержащего комплекса в несколько раз больше, чем для никельсодержащего. Цитратный комплекс меди (II), имея достаточно высокую сорбционную способность по отношению к аммиаку, может быть использован как чувствительное покрытие сенсора на  $\text{NH}_3$ .

Поиск чувствительных покрытий для химических сенсоров, принцип действия которых основан на пьезокварцевом микровзвешивании (ПВ), является достаточно сложной задачей, что объясняется комплексом требований, предъявляемых

к их физико-химическим характеристикам. К числу таких требований, в первую очередь, относятся высокая чувствительность, селективность, способность к быстрому и обратимому взаимодействию с аналитом. При подборе чувствительных

© Н.А. Бурлаенко, Л.М. Погорелая, П.А. Манорик, В.Н. Гребенников, А.В. Шульженко, 2007

покрытий сенсоров на основе метода ПВ необходимо в первом приближении исходить из критериев низкой энергетики взаимодействия молекул газовой и твердой фаз и достаточной обратимости в системе чувствительное покрытие — аналит. Таким критериям отвечают, в частности, реакции аддуктообразования с участием комплексных соединений 3d-металлов с полихелатными лигандами. Важно отметить, что состав и строение рецептора играют определяющую роль в протекающем на поверхности пьезокварцевого резонатора (ПР) гетерофазном взаимодействии его с молекулами газообразного аналита [1].

Одним из наиболее распространенных загрязнителей атмосферы является аммиак. Ранее [2] было установлено, что координационные соединения меди (II), никеля (II) с азотинными лигандами, находясь в твердом состоянии на поверхности ПР, способны обратимо взаимодействовать с аммиаком. Однако небольшая сорбционная способность не позволяет использовать их для определения микроконцентраций аммиака в воздухе. Показано, что необходимым условием для быстрого и обратимого связывания аммиака комплексами является наличие функциональных групп координированного лиганда, способных к образованию водородной связи с молекулами аммиака. Взаимодействие аммиака непосредственно с центральным атомом может приводить к образованию устойчивых разнолигандных комплексов [2]. Мы предположили, что комплексы 3d-металлов, лиганды которых содержат функциональные группы, которые могут образовывать водородные связи с молекулой аммиака, будут иметь большую сорбционную способность к  $\text{NH}_3$ , образуя при этом аддукты, способные к быстрой диссоциации. В роли подобных лигандов могут выступать депротонированные остатки оксикислот, в частности, лимонной кислоты. Лимонная кислота образует комплексы с 3d-металлами, в которых участие в координации металла принимают три карбоксильные и одна спиртовая группы. Известно, что для цитратных комплексов меди (II), никеля (II) характерно наличие большого количества комплексных форм, состав и строение которых зависит от природы металла и условий проведения синтеза комплекса [3]. В области pH 5.0—6.0 ионы Ni (II), Cu (II) образуют преимущественно анионные комплексы состава  $[\text{MHCitr}]^-$ , в которых депротонированы три карбоксильные группы [3, 4]. Следует учитывать, что в данном диапазоне pH цитратные комплексы меди (II) могут существовать и в виде димеров  $\text{Cu}_2\text{Citr}_2^{4-}$ ,

где в качестве мостиковых выступают депротонированные карбоксильные группы [4].

В данной работе представлены результаты исследования взаимодействия цитратных комплексов меди (II) и никеля (II), находящихся на поверхности электрода ПР, с аммиаком. Синтез цитратных комплексов меди (II), никеля (II) проводили по известной методике сливанием определенных объемов 0.5 моль/л растворов лимонной кислоты и соли металла. Далее устанавливали требуемый pH (5.5), осаждали комплексы ацетоном и высушивали при температуре 70 °С в сушильном шкафу до постоянного веса [5]. Состав полученных комплексов устанавливали методом элементного анализа. Было найдено, что при влажности 48—52 % комплексы образуют кристаллогидраты состава  $\text{Na}[\text{MHCitr}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , где М —  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

Для нанесения комплексов на поверхность электрода ПР их растворяли в дистиллированной воде, затем капилляром наносили на ПР, сушили при 70 °С. Подготовленный ПР выдерживали в воздушной атмосфере с влажностью 48 %, при которой цитраты меди (II) и никеля (II) существуют в виде кристаллогидратов  $\text{Na}[\text{MHCitr}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Сорбцию аммиака изучали на экспериментальной установке, состоящей из испытательной камеры, кварцевого генератора, согласующего устройства и ЭВМ. Необходимую концентрацию аммиака в камере создавали введением микрошприцем аммиачно-воздушной смеси. Концентрацию аммиака предварительно устанавливали титриметрически [6]. В работе использовали резонаторы АТ-среза (тип ПР — РК169). Взаимодействие аммиака с комплексами сопровождалось уменьшением частоты колебаний ПР, которое фиксировалось до момента установления равновесия в системе твердый комплекс — аммиак. Массу сорбированного аммиака ( $\Delta m$ , г) определяли, используя уравнение Зауэрбрея [7]:

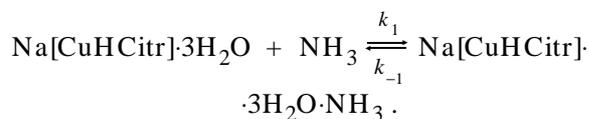
$$\Delta f = -2.26 \cdot 10^6 f_0 \Delta m / S, \quad (1)$$

где  $\Delta f$  — изменения частоты колебаний ПР, Гц;  $f_0$  — исходная резонансная частота колебаний ПР, МГц;  $S$  — площадь кварцевой пластины,  $\text{см}^2$ .

Известно, что пары воды, находящиеся в анализируемой среде, могут оказывать существенное влияние на процесс хемосорбции аналита и, соответственно, на чувствительность комплексов к аммиаку [2]. Поэтому сорбцию аммиака цитратными комплексами меди (II), никеля (II) изучали при постоянной влажности, равной 48 %. Температура эксперимента была  $20.0 \pm 0.5$  °С. Для каждого

соединения получены кинетические кривые изменения частоты колебаний ПР при сорбции и десорбции аммиака.

На примере взаимодействия комплекса  $\text{Na}[\text{CuHCitrate}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , находящегося на поверхности ПР, с аммиаком рассмотрим основные подходы, используемые при обработке кинетических кривых. В комплексе  $\text{Na}[\text{CuHCitrate}]\cdot \text{H}_2\text{O}$  существует несколько типов центров связывания аммиака за счет образования водородных связей — карбоксильные и оксигруппы лиганда, молекулы координированной воды. Кинетические кривые, описывающие сорбцию аммиака комплексом, отражают суммарный процесс связывания молекул  $\text{NH}_3$  одновременно всеми центрами. Гетерофазную реакцию можно представить уравнением:



Исходя из условий эксперимента, можно полагать, что равновесная концентрация аммиака в газовой фазе равна исходной его концентрации  $G_0$  (моль/л), поскольку количество прореагировавшего аммиака ничтожно мало по сравнению с его содержанием в испытательной камере.

Кинетическое уравнение для данной реакции можно представить в таком виде:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 G_0 (A_0 - x) - k_{-1} x, \quad (2)$$

где  $x$  — количество образовавшегося аддукта

$\text{Na}[\text{CuHCitrate}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot \text{NH}_3$  в момент времени  $t$ , моль/см<sup>2</sup>;  $A_0$  — количество исходного комплекса, нанесенного на поверхность электрода ПР, моль/см<sup>2</sup>.

Решение уравнения (2) в экспоненциальной форме имеет вид:

$$x = \frac{k_{\#}}{k_{\#} + k_{-1}} A_0 [1 - e^{-(k_{\#} + k_{-1}) t}], \quad (3)$$

где  $k_{\#} = k_1 G_0$ .

При  $t \rightarrow \infty$  получаем

$$x_{\infty} = \frac{k_{\#}}{k_{\#} + k_{-1}} A_0. \quad (4)$$

Обозначим  $k_{ef} = k_{\#} + k_{-1}$ . Поскольку измеряемым параметром является частота колебаний ПР, которая, согласно уравнению (1), пропорциональна массе, уравнения (3) и (4) можно представить в следующем виде:

$$\Delta f_t = \Delta f_{\infty} [1 - e^{-k_{ef} t}]; \quad (5)$$

$$\Delta f_{\infty} = \frac{k_{\#}}{k_{ef}} \cdot \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_c} \Delta f_c, \quad (6)$$

где  $f_c$  — частота колебаний ПР с комплексом, нанесенным на поверхность электрода ПР;  $f_t$  — текущее значение частоты колебаний ПР с комплексом при сорбции  $\text{NH}_3$  в момент времени  $t$ ;  $f_{\infty}$  — установившееся конечное значение частоты ПР при  $t \rightarrow \infty$ ;  $\Delta f_c = (f_c - f_0)$  — изменение частоты ПР, обусловленное массой нанесенного комплекса;  $\Delta f_t = (f_t - f_c)$  — изменение частоты ПР,

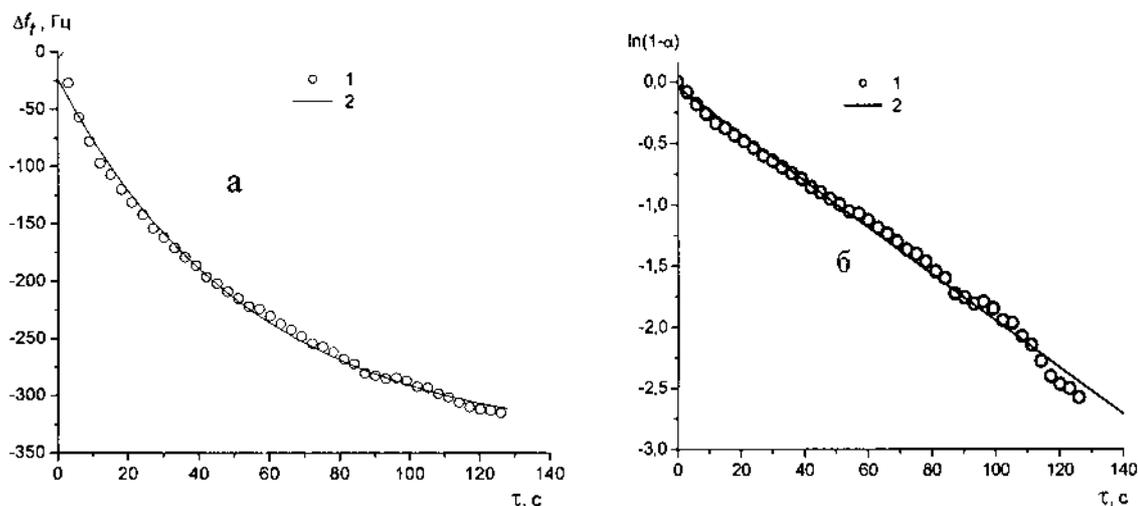


Рис. 1. Кинетическая кривая сорбции аммиака комплексом  $\text{Na}[\text{CuHCitrate}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (а) и ее линейная анаморфоза (б): 1 — экспериментальные данные; 2 — аппроксимирующая кривая. Концентрация аммиака — 0.16 мг/л, температура — 293 К, относительная влажность — 48 %,  $f_0 = 14978010$ ,  $\Delta f_c = -24210$ ,  $\Delta f_{\infty} = -341 \pm 12$  Гц,  $k_{ef} = (19.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

вызванное сорбцией аммиака;  $\Delta f_\infty = (f_\infty - f_c)$  — максимальное изменение частоты ПР при достижении равновесия в системе;  $M_{\text{NH}_3}$ ,  $M_c$  — молекулярные массы аммиака и комплекса соответственно.

Было найдено, что экспериментальные кинетические кривые сорбции аммиака комплексом  $\text{Na}[\text{CuHCitr}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1, а) адекватно описываются уравнением (5).

Величина  $k_{ef}$  определялась из прямолинейной зависимости  $\ln[1 - \alpha] = -k_{ef}t$ , где  $\alpha = \frac{\Delta f_t}{\Delta f_\infty}$  (рис. 1, б).

После несложных преобразований формулы (6), которая описывает максимальное изменение частоты ПР при достижении равновесия в системе, были получены уравнения, позволяющие определить эффективные константы скорости прямой ( $k_1$ ), обратной ( $k_{-1}$ ) реакции и константу равновесия  $K$ :

$$k_1 = k_{ef} \frac{M_c \Delta f_\infty}{M_{\text{NH}_3} \Delta f_c} \cdot \frac{1}{G_0}; \quad k_{-1} = k_{ef} \left[ 1 - \frac{M_c \Delta f_\infty}{M_{\text{NH}_3} \Delta f_c} \right];$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\frac{M_c \Delta f_\infty}{M_{\text{NH}_3} \Delta f_c}}{1 - \frac{M_c \Delta f_\infty}{M_{\text{NH}_3} \Delta f_c}} \cdot \frac{1}{G_0}.$$

Аналогично обрабатывались кинетические кривые сорбции аммиака цитратом никеля. Одна из таких кривых и ее линейная анаморфоза показаны на рис. 2.

В таблице представлены средние значения констант. Как видно из приведенных данных, величины эффективных констант скоростей  $k_1$ ,  $k_{-1}$  существенно зависят от природы центрального атома. Например, скорость прямой реакции взаимодействия аммиака с цитратным комплексом меди приблизительно в восемь раз больше, чем с никельсодержащим комплексом.

При сравнении величин констант равновесия  $K$  можно видеть, что комплекс  $\text{Na}[\text{CuHCitr}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  образует более устойчивый аддукт с аммиаком, чем  $\text{Na}[\text{NiHCitr}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Такое различие в константах может быть связано с особенностями строения комплекса  $\text{Na}[\text{CuHCitr}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в твердом виде, а именно — пространственным расположением активных центров связывания молекул аммиака и степенью их доступности при взаимодействии с  $\text{NH}_3$ .

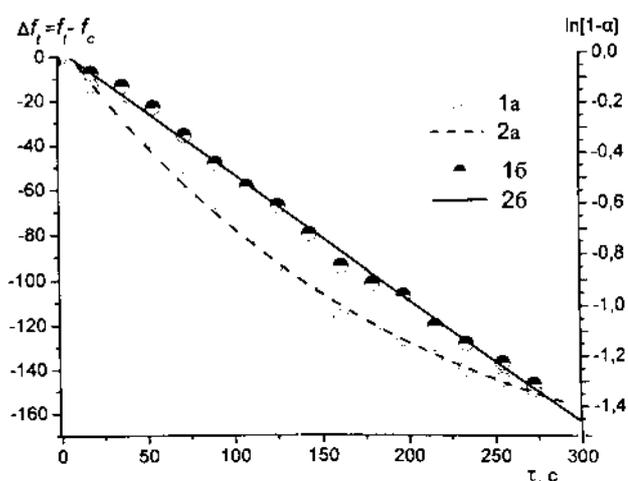


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции аммиака комплексом  $\text{Na}[\text{NiHCitr}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1а) и ее линейная анаморфоза (1б); 1 — экспериментальные данные; 2 — аппроксимирующая кривая. Концентрация аммиака — 0.32 мг/л, температура — 293 К, относительная влажность — 48 %,  $f_0 = 13506796$ ,  $\Delta f_c = -15899$ ,  $\Delta f_\infty = -207 \pm 3$  Гц,  $k_{ef} = (5.00 \pm 0.12) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .

**Кинетические ( $k_1$ ,  $k_{-1}$ ) и термодинамические ( $K$ ) параметры сорбции аммиака цитратными комплексами меди (II) и никеля (II)**

Параметры	$\text{Na}[\text{CuHCitr}]\cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	$\text{Na}[\text{NiHCitr}]\cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$
$k_1, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$(5.52 \pm 0.26) \cdot 10^2$	$66.3 \pm 15$
$k_{-1}, \text{c}^{-1}$	$(13.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	$(3.8 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$
$K, \text{M}^{-1}$	$(4.0 \pm 0.4) \cdot 10^4$	$(1.74 \pm 0.80) \cdot 10^4$

При достижении равновесия в системе твердый комплекс—аммиак и последующего удаления аммиака из экспериментальной камеры наблюдалось постепенное восстановление частоты колебаний ПР, обусловленное уменьшением массы вещества, находящегося на поверхности электрода ПР, за счет разложения продукта реакции до исходного комплекса и  $\text{NH}_3$ . Полное восстановление частоты ПР происходило за 10—12 мин в зависимости от концентрации аммиака в газовой фазе.

На рис. 3 представлены зависимости изменения частоты ПР при сорбции аммиака цитратными комплексами меди (II), никеля (II), полученные в диапазоне концентраций 0.03—0.3 мг/л. Из рисунка видно, что оба комплекса способны сорбировать аммиак при достаточно низких его кон-

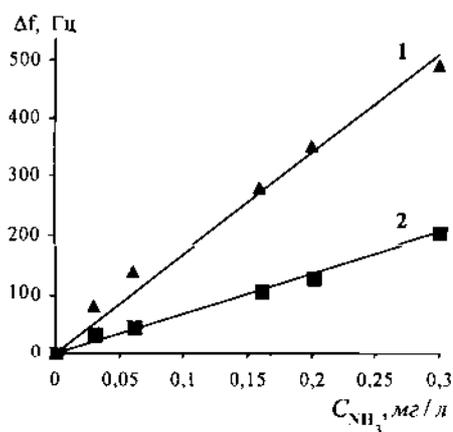


Рис. 3. Концентрационные зависимости изменения частоты колебаний ПР при сорбции аммиака комплексами  $\text{Na}[\text{CuHCitr}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1) и  $\text{Na}[\text{NiHCitr}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2).

центрациях. В данном диапазоне концентраций  $\text{NH}_3$  наблюдается линейная зависимость величины аналитического сигнала ( $\Delta f$ ) от концентрации аммиака, что является одним из требований, предъявляемых к чувствительным покрытиям сенсора.

Для оценки сорбционной способности цитратных комплексов, характеризующей их чувствительность к аммиаку, использовали параметр  $n$ , определяемый по уравнению:

$$n = \frac{\Delta f_\infty}{\Delta f_c} \cdot \frac{M_c}{M_{\text{NH}_3}}$$

Параметр  $n$  соответствует количеству молей сорбированного аммиака в расчете на моль комплекса. Было найдено, что большую сорбционную способность имеет цитрат меди: при  $C_{\text{NH}_3} = 0.16$  мг/л для  $\text{Na}[\text{CuHCitr}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $n = 0.25$ , а для комплекса  $\text{Na}[\text{NiHCitr}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $n = 0.14$ . Чувствительность ПР с комплексом  $\text{Na}[\text{CuHCitr}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  по отношению к аммиаку, определяемая как угловой коэффициент концентрационной зависимости (рис. 3), составляет 2 Гц·л/мкг.

Одной из важных характеристик чувствитель-

льного покрытия сенсора является стабильность во времени. Как показали результаты исследования, наилучшие показатели имеет цитратный комплекс меди (II): полученные на протяжении 6 месяцев масс-частотные характеристики ПР с данным комплексом были идентичными.

**РЕЗЮМЕ.** Методом п'єзокварцевого мікрозважування вивчено гетерофазну взаємодію парів амоніаку з цитратами міді (II), нікелю (II) в діапазоні концентрацій амоніаку 0.03—0.3 мг/л. Розраховано ефективні константи швидкості  $k_1$ ,  $k_{-1}$ , константу рівноваги  $K$  гетерофазних реакцій. Встановлено, що швидкість сорбції амоніаку даними комплексами та стійкість адукту, що утворився, для мідьвмісного комплексу в декілька разів більше, ніж для нікельвмісного. Цитратний комплекс міді (II) проявляє більшу сорбційну здатність по відношенню до амоніаку та може бути використаний як чутливе покриття сенсору на амоніак.

**SUMMARY.** The quartz crystal microbalance measurements were used to investigate the heterophase interaction of ammonia vapours with citrate complexes of copper (II), nickel (II) in range of ammonia concentration 0.03—0.3 mg/l. Set, that the velocity of ammonia adsorption by complexes depends not so much of nature of metal, as many from ligand environment of central ion. It was shown, that the citrate complexes can be utilised as sensing coatings of ammonia sensors.

1. Гавриш С.П., Бурлаєнко Н.А., Погорелая Л.М., Лампека Я.Д. // Теорет. и эксперим. химия. -2001. -37, № 5. -С. 324—327.
2. Бударин Л.И., Бурлаєнко Н.А., Погорелая Л.М. // Укр. хим. журн. -1998. -64, № 2. -С. 78—81.
3. Цимблер С.М., Шевченко Л.Л., Григорьева В.В. // Журн. прикл. спектроскопии. -1969. -11, вып. 3. -С. 522—528.
4. Сальников Ю.И., Глебов А.И., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. -Казань: Изд-во КГУ, 1989.
5. Григорьева В.В., Цимблер С.М. // Журн. неорганической химии. -1968. -13, вып. 2. -С. 498—505.
6. Коростелев В.П. Лабораторная техника химического анализа. -М.: Химия, 1981.
7. Sauerbrey G. // Z. Phys. -1959. -155. -P. 206—209.