

дения корректного значения энтальпии образования в данном случае необходимо к энтальпии сублимации, найденной в работе [1], прибавить энтальпию таутомеризации $2\text{H} \rightarrow 1\text{H}$. С учетом этого мы рекомендуем использовать значения энтальпии образования в газовой фазе 1-Н-5-метил- и 1-Н-5-аминотетразолов равные 287,6 и 335,4 кДж/моль, соответственно.

Библиографические ссылки

1. *Козыро А. А.* Термодинамические свойства производных тетразола в различных агрегатных состояниях // Журн. физ. хим. 1990. Т. 64, № 3. С. 656–661.
2. *Ostrovskii V. A.* Energetic 1, 2, 4-Triazoles and Tetrazoles: Synthesis, Structure and Properties // ChemInform. 2000. Vol. 31 (50). DOI: 10.1002/chin.200050296.
3. *Santana L.* Synthesis and biological evaluation of 1,2-disubstituted carbonucleosides of 6-substituted purine and 8-azapurine // Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids. 1999. Vol. 18, № 4–5. P. 733–734.
4. *Krivopalov V. P., Shkurko O. P.* 1,2,3-Triazole and its derivatives. Development of methods for the formation of the triazole ring // Russian chemical reviews. 2005. Vol. 74, № 4. P. 339–379.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ

А. С. Корсакова

Белорусский государственный университет, г. Минск;

a.korsakova96@mail.ru;

науч. рук. – Д. А. Котиков, канд. хим. наук, доц.,

В. В. Паньков, д-р хим. наук., проф.

В данной работе методом соосаждения при комнатной температуре из неорганических прекурсоров были получены наночастицы твердых растворов оксида железа и оксида марганца, $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0.3; 0.6; 0.8; 1.0; 1.2; 1.4; 1.8$). Данные рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии подтверждают образование однофазных соединений со структурой кубической шпинели. Средние размеры кристаллитов (как рассчитанные из рентгенограмм по формуле Шеррера, так и определенные по изображениям просвечивающей электронной микроскопии) возрастали с увеличением параметра x . Максимальный рост намагниченности насыщения по сравнению с незамещенным магнетитом обнаружен для состава $\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$ ($M_s=68 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ при 300 К, и $M_s=85 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ при 5 К).

Ключевые слова: наночастицы $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, намагниченность насыщения, супермагнетизм, МРТ

ВВЕДЕНИЕ

Существует достаточно большой спектр магнитных наночастиц (МНЧ), которые потенциально могут применяться как контрастные агенты в методе магнитной резонансной томографии (МРТ). Соединения на основе магнетита Fe_3O_4 занимают особое положение в данном ряду [1]. Установлено, что введение катионов переходных металлов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и т.д.) в кристаллическую решетку шпинельной структуры магнетита благоприятно влияет на магнитные характеристики материала и позволяет достичь более высокой чувствительности в получении МРТ-изображения [2]. В последнее время внимание исследователей привлекают наночастицы твердых растворов оксидов железа и оксида марганца, $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, намагниченность которых превосходит намагниченность наночастиц нелегированного магнетита [3].

Синтез подобных структур часто проводят при повышенных температурах, что сопровождается образованием новых фаз ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Mn_3O_4). Окисление магнетита до маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а также превращение Mn^{2+} в Mn^{3+} может представлять серьезную проблему для применения наночастиц в биомедицине, поскольку изменения катионного состава приводят к изменению их физических свойств [4].

Цель настоящей работы при комнатной температуре получить однофазные магнитные наночастицы твердых растворов оксида железа-оксида марганца и исследовать зависимость изменения их структуры, морфологии и магнитных свойств (намагниченности) от степени замещения для поиска состава с наибольшим значением намагниченности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для установления влияния степени замещения марганца x на магнитные и структурные свойства магнетита, легированного марганцем была приготовлена серия составов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0.3; 0.6; 0.8; 1.0; 1.2; 1.4; 1.8$) соосаждением растворов неорганических солей марганца(II), железа(II) и железа(III) гидроксидом натрия. Синтез проводился при комнатной температуре и атмосферном давлении. Исходные реагенты брали в стехиометрическом соотношении ($\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} = 2:1$ мол.).

Для изучения структурных характеристик полученных образцов использовали методы рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и инфракрасной спектроскопии (ИК). Анализ магнитных свойств проводился сравнением величин намагниченности насыщения при 5 и 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Все полученные образцы наночастиц твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$ представляют собой мелкодисперсные порошки черного или темно-коричневого цвета. Данные рентгенофазового анализа (рис. 1, а) подтверждают образование фазы магнетита со структурой кубической шпинели. При высоком содержании марганца ($x=1.8$) был обнаружен лишь один рефлекс, предположительно соответствующий дифракционному отражению магнетита (311) максимальной интенсивности, что может указывать на сильное искажение кристаллической решетки шпинели из-за большого количества марганца в ней.

Образование шпинельной структуры подтверждают данные ИК-спектров, рис. 1, б. Характеристические частоты ν_1 ($\approx 560\text{ см}^{-1}$) и ν_2 ($\approx 430\text{ см}^{-1}$), относящиеся к валентным колебаниям Me-O в тетраэдрических и октаэдрических пустотах, смешиваются в область меньших частот при введении катионов Mn^{2+} , из-за увеличения длины связи ($l_{Mn-O} > l_{Fe-O}$). Полосы поглощения ν_2 не могут быть полностью показаны на рис. 1, б из-за ограниченности измерительного диапазона.

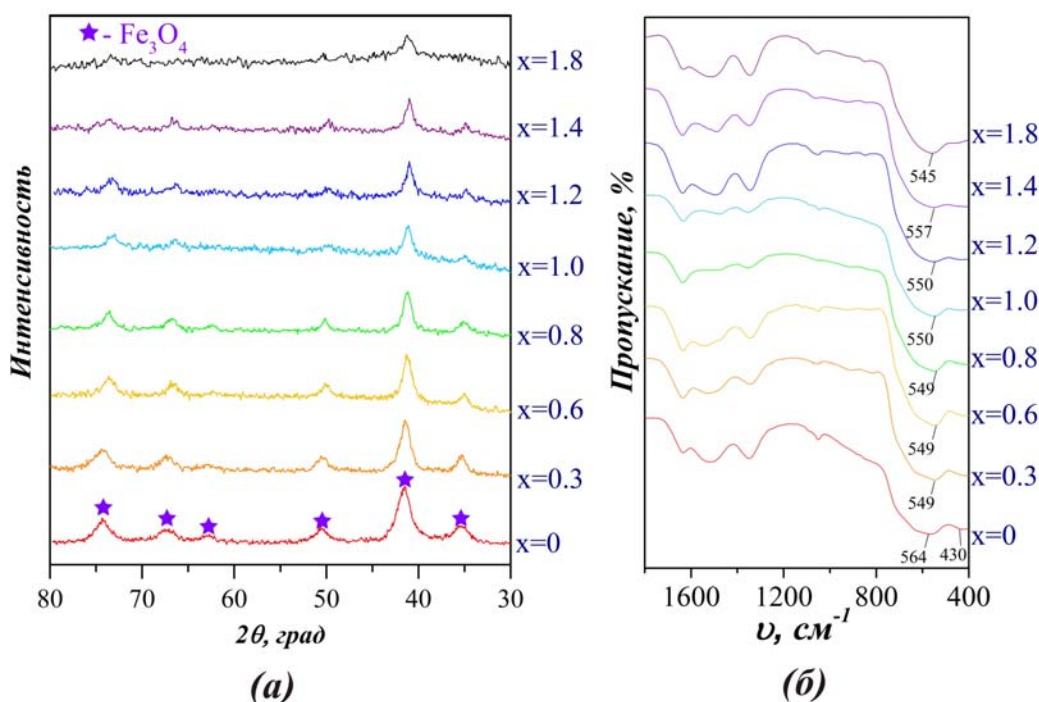


Рис. 1. Результаты исследования фазового состава $Mn_xFe_{3-x}O_4$:
(а) – рентгенограммы магнетита, легированного марганцем;
(б) – фрагменты ИК-спектров магнетита, легированного марганцем

Уширения рефлексов дифракционных отражений могут быть обусловлены наноразмерным состоянием частиц, поскольку средние размеры ОКР, рассчитанные по методу Шеррера (рефлекс 311) увеличиваются немонотонно (рис. 2, а). Полученные результаты хорошо согласуются с

результатами электронной микроскопии: средний размер кристаллитов для состава $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ составляет 9 нм, для $Mn_{0,8}Fe_{2,2}O_4$ – 11 нм, для $MnFe_2O_4$ – 15 нм. Такое различие в размерах полученных образцов может свидетельствовать о различной скорости протекания гидролиза $Mn(OH)_2$ и $Fe(OH)_2$ и их сильной конкуренции во время образования наночастиц различного состава.

Параметр элементарной ячейки кристаллической решетки линейно возрастает с увеличением содержания марганца (рис. 2, а). Это связано с различием ионных радиусов катионов образующих кристаллическую решетку: в тетраэдрическом окружении $r(Mn^{2+}) = 0,86 \text{ \AA}$, $r(Fe^{2+}) = 0,78 \text{ \AA}$ и $r(Fe^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$, а в октаэдрическом окружении $r(Mn^{2+}) = 0,91 \text{ \AA}$, $r(Fe^{2+}) = 0,83 \text{ \AA}$ и $r(Fe^{3+}) = 0,67 \text{ \AA}$.

При исследовании концентрационной зависимости намагниченности (рис. 2, б) установлено, что удельная намагниченность насыщения как при 300 К, так и при 5 К возрастает с максимумом в точке $x = 0,3$. Таким образом, наибольшее значение намагниченности соответствует составу $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ ($M_s = 68 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ при 300 К и $M_s = 85 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ при 5 К).

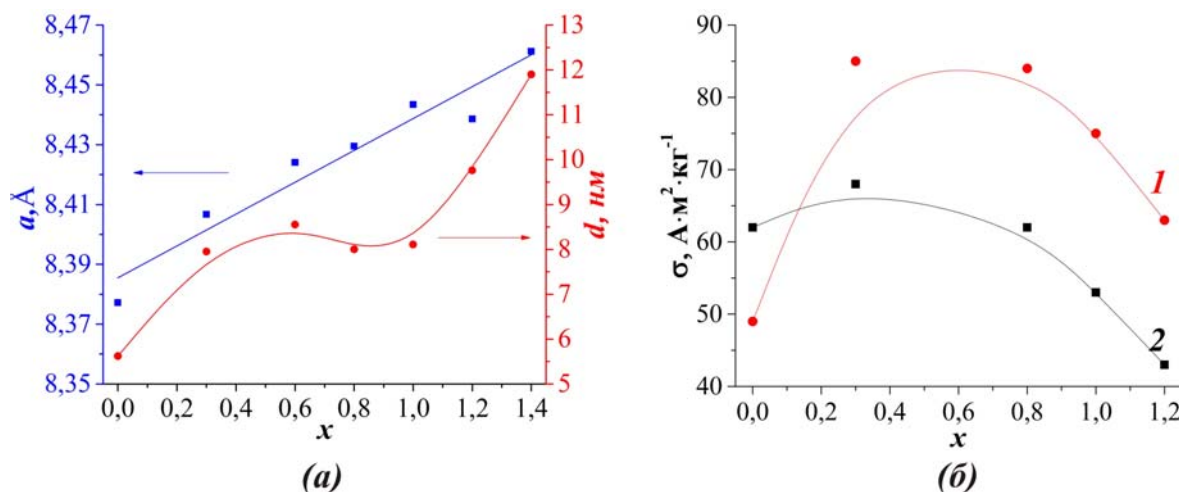


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки, ОКР (а) и намагниченности насыщения (б) при 5 К – 1 и 300 К – 2 от степени замещения марганца

Таким образом, в ходе проведенного исследования разработаны условия синтеза, позволяющие получать однофазные наночастицы магнетита, легированного марганцем при комнатной температуре и атмосферном давлении, со структурой шпинели в диапазоне x от 0 до 1.4.

Установлено, что с увеличением степени легирования параметр кристаллической решетки изменяется по практически линейному закону от 8,38 для нелегированного магнетита и 8,46 для состава с максимальной

степенью замещения ($x = 1.8$), что связано с замещением иона железа (II) с размером $0,80 \text{ \AA}$ ионом марганца (II) с размером $0,91 \text{ \AA}$.

Зависимость размера частиц от x немонотонно увеличивается, и определяется скоростью гидролиза $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Минимальный размер наночастиц (9 нм) характерен для состава $\text{Mn}_{0,3}\text{Fe}_{2,7}\text{O}_4$ с максимальным значением намагниченности насыщения ($68 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ при 300 К и $85 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ при 5 К).

Библиографические ссылки

1. Губин С. П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. № 6. С. 539–574.
2. Wesley S. G. Super-paramagnetic Nanoparticles with Spinel Structure: A Review of Synthesis and Biomedical Applications // Solid State Phenomena. 2016. Vol. 241. P. 139–176
3. Modaresi N. Competition between the Impact of Cation Distribution and Crystallite Size on Properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Nanoparticles Synthesized at Room Temperature // Ceram. Int. 2017. Vol. 43. № 17. P. 15381–15391
4. Al-Rashdi K. S. Structural and Mossbauer studies of nanocrystalline Mn^{2+} -doped Fe_3O_4 particles // Hyperfine Interact. 2018. Vol. 239. № 1. P. 1–11.

БИОМИМЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ C(1)-C(6)-СТРОИТЕЛЬНОГО БЛОКА САГОПИЛОНА

Е. А. Куценко

*Белорусский государственный университет, г. Минск;
kutsenko1996@gmail.com; науч. рук. – Д. Г. Шклярук*

Разработан новый эффективный подход к синтезу C(1)-C(6)-строительного блока молекулы сагопилонна – макролида, обладающего противоопухолевой активностью. Предложенная синтетическая схема основывается на ферментативном восстановлении продукта, полученного при взаимодействии β -гидроксипропионитрила и α -бромизобутиро-нитрила в присутствии порошка цинка. Последующие постановка ацетонидной защитной группы и взаимодействие со свежесгенерированным гомоаллиллитием приводят к получению оптически деятельного целевого соединения в пять стадий. Реакцию энзиматического восстановления осуществляли, используя в качестве восстанавливающего агента цельные пекарские дрожжи (*Saccharomyces cerevisiae*). Были определены оптимальные условия данного превращения, позволяющие получить (S)-продукт с высокой энантиосективностью и умеренным выходом. Пятистадийность процесса и простота синтетических операций обуславливают привлекательность и предпочтительность подхода перед опубликованными ранее синтезами C(1)-C(6)-фрагмента молекулы сагопилонна.